

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE ENERGIA E AMBIENTE**

**CURSO DE ESPECIALIZAÇÃO EM GESTÃO AMBIENTAL E
NEGÓCIOS NO SETOR ENERGÉTICO**

ANA CARLA FORTUNATTO

**ALTERNATIVAS PARA O APROVEITAMENTO DO LICOR NEGRO
DA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE**

**SÃO PAULO
2014**

ANA CARLA FORTUNATTO

ALTERNATIVAS PARA O APROVEITAMENTO DO LICOR NEGRO DA INDÚSTRIA
DE PAPEL E CELULOSE

Monografia para conclusão do Curso de
Especialização em Gestão Ambiental e
Negócios no Setor Energético do Instituto
de Energia e Ambiente da Universidade
de São Paulo

Orientador: MSc. Javier Farago Escobar

SÃO PAULO
2014

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

FICHA CATALOGRÁFICA

Fortunatto, Ana Carla.

Alternativas para o aproveitamento do licor negro da indústria de papel e celulose / Ana Carla Fortunatto; orientador Javier Farago Escobar. – São Paulo, 2014.

81 f.

Monografia (Conclusão de Especialização em Gestão Ambiental e Negócios no setor Energético) Instituto de Energia e Ambiente. Universidade de São Paulo.

1. Processo kraft 2. Celulose 3. Licor negro 4. Biorrefinaria, 5. Extração da lignina 6. Gaseificação.

DEDICO

Aos meus queridos entes falecidos neste período em que eu me dedicava a esta especialização, com os quais infelizmente não pude compartilhar mais este sucesso em minha vida acadêmica: tia Esmerinda Matias (Nina), vó Maria do Carmo e tia Maria Amélia

E aos meus pais, Luiz Fortunato e Maria Edineide C. Fortunato, e irmão, Milson Fortunatto Neto, pela paciência, confiança, apoio, união, força e amor incondicional.

Sem os quais eu não alcançaria sucesso algum.

OFEREÇO

*Aos meus supervisores, professores e amigos
Luiz Fernando Castelhana, Suani Teixeira, Maria Beatriz Monteiro,
Javier Escobar, Leonardo Alves dos Santos e Aline Cezar*

*Ofereço este trabalho,
Por terem me orientado e guiado, diante dos questionamentos
e das incertezas que tal projeto proporcionou.*

Muito obrigada!

AGRADECIMENTOS

A Deus, em primeiro lugar, por me guiar e me conceder sua graça divina;

Aos meus pais e irmão, pela oportunidade de seguir o caminho que escolhi, pela força nos momentos mais difíceis e pela confiança e credibilidade que depositaram em mim a vida toda;

Aos meus amigos que sempre estiveram me apoiando quando eu mais precisava, me proporcionando conversas, sorrisos e conforto com suas palavras e afeto, em especial a Leonardo Alves dos Santos, Aline Cezar, Luiz Fernando Castelhana e Mayra Ferrari.

Aos meus colegas de classe, pelo compartilhamento de experiências e conhecimentos, além dos momentos de confraternização;

Aos professores, coordenadores e participantes do curso, que fizeram diferença de alguma forma, auxiliando em nossa conquista, assim como Maria Beatriz Monteiro e Javier Escobar.

Muito obrigada!

“Se podes imaginar, podes conseguir.”

Albert Einstein

RESUMO

FORTUNATTO, Ana Carla. **Alternativas para o aproveitamento do licor negro da indústria de papel e celulose**. 2014. 81 f. Monografia (Conclusão de Especialização em Gestão Ambiental e Negócios no setor Energético) Instituto de Energia e Ambiente. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2014.

O Licor negro é um subproduto do processo kraft de tratamento químico da indústria de celulose e papel. Sua combustão na caldeira de recuperação permite o resgate de reagentes químicos e produz vapor de baixo custo para geração de energia elétrica e uso como fonte de calor no processo industrial. No entanto, a compreensão da possibilidade de seu aproveitamento por outras vias de conversão viabiliza não só a geração de energia e calor, como também a produção de insumos químicos com potencial de substituição aos derivados de petróleo. Neste estudo, desenvolve-se uma análise do licor negro que identifica o potencial de utilização de outras tecnologias para sua recuperação, avaliando a gaseificação e a extração da lignina, com o objetivo de demonstrar o potencial destas alternativas na produção renovável de energia, gás de síntese, químicos com alto potencial de agregação de valor e combustíveis líquidos, propondo assim a geração de maior sustentabilidade ambiental e viabilidade econômica no processo de produção de celulose e papel através da remoção e aplicação diversificada da lignina do licor negro.

“Palavras-chave”: Processo kraft, celulose, licor negro, biorrefinaria, extração da lignina, gaseificação.

ABSTRACT

FORTUNATTO, Ana Carla. **Options for the use of pulp and paper mill black liquor**. 2014. 81 p. Monograph (Conclusion of Specialization Course in Environmental Management and Energy Sector Business) Institute of Energy and Environment. São Paulo University. São Paulo, 2014.

Black liquor is a byproduct from the Pulp and paper mill chemical treatment Kraft process. Its cooking on chemical recovery boiler allows the chemicals retrieval and yields low cost steam used for the energy generation and as a heat source in the industrial process. The comprehension of the possibilities for its reuse through other routes of conversion, however, enables both generation of heat and power, in addition to chemicals potentially able to replace oil products. This work evolves a black liquor analysis that identifies the potential for using it with other recovery technologies, assessing gasification and lignin extraction, in order to demonstrate these alternatives potential in renewable energy, synthesis gas, chemicals with high potential for adding value and liquid fuels production, suggesting generation of environmental sustainability and economical feasibility in the Kraft process for pulp and paper production, by extracting and diversified application of the black liquor lignin.

“Keywords”: Kraft process, cellulose, black liquor, biorefinery, lignin extraction, gasification.

Lista de Figuras

Figura 1. Componentes da hemicelulose.....	12
Figura 2. Precursores da lignina.	12
Figura 3. Licor negro	15
Figura 4. Processo simplificado de formação da polpa celulósica	18
Figura 5. Fluxograma simplificado do processo Kraft de produção de celulose e papel.	19
Figura 6. Fluxograma do processo Kraft.....	20
Figura 7. Fluxograma do ciclo de recuperação.....	24
Figura 8. Caldeira de recuperação	25
Figura 9. Rotas tecnológicas de conversão energética da biomassa.....	30
Figura 10. Planta de gaseificação Värnamo, Suécia	35
Figura 11. Planta de gaseificação Güssing, Áustria.....	35
Figura 12. O ciclo do carbono aplicado aos bens de consumo e combustíveis conforme a fonte dos matérias usados.....	36
Figura 13. Produtos potenciais no mercado mundial.....	37
Figura 14. Diferença entre Syngas e Produto gasoso e suas aplicações.	38
Figura 15. Gaseificadores de leito fixo.	42
Figura 16. Gaseificadores de leito fluidizado.....	44
Figura 17. Esquema do gaseificador de fluxo de arraste	45
Figura 18. Principais usos comerciais do gás de síntese.....	45
Figura 19. Planta Andritz em Joutseno, Finlândia.....	46
Figura 20. Fluxograma simplificado da gaseificação do licor negro.....	47
Figura 21. Tecnologia de gaseificação de licor negro da Chemrec	48
Figura 22. Fluxograma esquemático da extração da lignina via hidrólise com ácido sulfúrico	54
Figura 23. Possíveis produtos derivados da lignina.....	55

Lista de Tabelas

Tabela 1. Participação do Setor de Papel e Celulose na Balança Comercial Brasileira de Janeiro a Dezembro (US\$ Milhões FOB)	6
Tabela 2: Balança Comercial do Setor de Papel e Celulose.....	7
Tabela 3: Participação do Setor de Celulose e Papel nas Exportações e Importações Brasileiras, Janeiro, em US\$ Milhões (FOB).....	8
Tabela 4. Composição típica da madeira dos gêneros Eucalyptus e Pinus	13
Tabela 5: Matriz energética da indústria de papel e celulose (10^3 Tep).	17
Tabela 6. Oferta e demanda de licor negro na indústria de papel e celulose (t).....	17
Tabela 7. Principais químicos com valor agregado produzidos em biorrefinarias na plataforma bioquímica.	33

Lista de Gráficos

Gráfico 1: Participação do Setor de Celulose e Papel nas Exportações e Importações Brasileiras em Janeiro de 2013 e 2014.....	8
Gráfico 2: Capacidade e projeções para o crescimento da Gaseificação, por tecnologia.....	49

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 DELINEAMENTO DO TRABALHO	3
1.2 OBJETIVO PRINCIPAL	4
1.2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
1.3. JUSTIFICATIVA.....	5
2. O SETOR NACIONAL DE CELULOSE E PAPEL	6
2.1 IMPORTÂNCIA E EVOLUÇÃO DO MERCADO	6
2.2 DESAFIOS SÓCIO-AMBIENTAIS E ENERGÉTICOS	9
3. MATÉRIA-PRIMA.....	11
4. LICOR NEGRO.....	14
5. PROCESSO DE POLPAÇÃO KRAFT (SULFATO).....	18
5.1 O PROCESSO.....	19
5.2 PREPARO DA MADEIRA.....	21
5.3 POLPAÇÃO	21
5.4 DEPURAÇÃO E LAVAGEM	22
5.5 BRANQUEAMENTO E SECAGEM	22
5.6 UNIDADE DE RECUPERAÇÃO	23
5.6.1 EVAPORAÇÃO.....	24
5.6.2 CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO.....	24
5.6.3 CAUSTIFICAÇÃO.....	27
6. ALTERNATIVAS DE APROVEITAMENTO DO LICOR NEGRO.....	29
7. GASEIFICAÇÃO.....	37
Gaseificador de leito fixo.....	42
Gaseificador de leito fluidizado borbulhante	43
Gaseificador de leito fluidizado circulante	43
Gaseificador de leito de arraste.....	44
8. EXTRAÇÃO DA LIGNINA	52
9 DISCUSSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS	56
10. CONCLUSÃO	58
11. REFERÊNCIAS.....	59

1. INTRODUÇÃO

O setor de Celulose e Papel gera a maior parte da energia consumida a partir de subprodutos de processos das fábricas. Nesse sentido, ganha destaque o licor negro, um resíduo de madeira resultante da extração da celulose no processo Kraft (sulfato), que é usado como um combustível alternativo, sendo queimado na caldeira para a obtenção de energia e recuperação dos sais inorgânicos utilizados no processo de digestão, de maneira a reduzir o efluente a ser tratado (MARINS, 2011; CNI, 2013).

O Licor negro é composto basicamente pela mistura de celulosas, hemicelulosas, sais de sódio e cálcio e a lignina, um polímero tridimensional complexo, que confere resistência aos vegetais, e possui alto poder calorífico (CHRISTOPHER, 2013)

O processo de fabricação de celulose depende basicamente da transformação da madeira em material fibroso, que é denominado polpa ou celulose industrial. Para se fazer a separação das fibras, é necessário despende certa quantidade de energia química e/ou mecânica. Define-se esse processo de separação de “Polpação”, que tem como objetivo principal a individualização das fibras, que é alcançada por meio da dissolução da lignina (GOMES, 2009).

O método mais empregado, é a polpação kraft ou sulfato, que consiste em atuar sobre a madeira na forma de cavacos com a combinação de dois reagentes químicos, hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S), obtendo como resultado a dissolução da lignina e a liberação das fibras. Essas fibras liberadas constituem a “celulose” marrom ou massa marrom. Esse processo pode ser exemplificado de maneira simplificada através da equação abaixo:

Madeira (fibras + ligninas) + reagentes químicos = “celulose” +lignina solúvel
--

Usando a terminologia da indústria atual seria:

Madeira + licor branco (NaOH + Na ₂ S) = “celulose”+ licor preto

As constantes expansões que vem ocorrendo nos últimos anos no setor, tem levado ao aumento crescente em sua produção e com isso vem sendo gerada uma grande quantidade de licor negro, formando gargalos na unidade de recuperação (evaporação e caldeira de recuperação). Problemas como corrosão, incrustação e perigo de explosões na planta vêm se tornando realidade nesses anos. Outro fator é o tempo de vida útil das caldeiras de

recuperação, cerca de 30 a 40 anos, que vem se esgotando em várias indústrias brasileiras (SANTOS, 2007)

Mas se antes o licor negro era definido como um sub-produto ou mesmo resíduo do processo de polpação kraft, hoje é visto também como uma fonte indispensável e eficiente de bioenergia. Processos alternativos como a precipitação de lignina e gaseificação da biomassa, apesar de não serem inovadores do ponto de vista científico, vêm se tornando cada vez mais viáveis, sobretudo diante do crescente consumo de energia elétrica, aumento de produção de papel e celulose e maior quantidade de resíduos gerados pelo setor de celulose e papel (HAMAGUCHI, 2012).

Em termos conceituais, as biorrefinarias, além de gerarem energia térmica e elétrica para o processo produtivo dentro da própria unidade industrial, sendo possível comercializar o excedente de energia para terceiros e gerar receitas para as empresas, possibilitam também a extração de diversos produtos. A utilização de biomassas lignocelulósicas dentro do contexto de biorrefinaria pode destacar o uso de duas plataformas distintas: a plataforma bioquímica, que emprega processos biológicos e químicos na conversão dos açúcares extraídos das biomassas, e a plataforma termoquímica, cujo conceito já está inferido no nome, empregando a energia química armazenada para a conversão de biomassas na presença ou ausência de O₂ (PERVAIZ & CORREA, 2009).

Considerando a estrutura das empresas de celulose, biorrefinarias integradas, a base de gaseificadores, possuem enorme potencial de produzir derivados do petróleo ou novos produtos químicos de alto valor agregado, a partir de biomassa ou licor, utilizando-se também de processos biotecnológicos diferentes de conversão que, colocados lado a lado, permitem que o produto de um processo se torne a matéria-prima do processo seguinte, aumentando o número de produtos obtidos em toda cadeia. Além de todos estes benefícios, uma das principais vantagens é a discrepante diminuição do período de encerramento do ciclo do Carbono emitido associado às biorrefinarias e seus produtos, quando comparado às fontes fósseis (van MARIS et al., 2006; HAMAGUCHI, 2012).

Nos processos de gaseificação, por exemplo, a matéria orgânica é total ou parcialmente transformada em gases cujos principais componentes são: monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio e, dependendo das condições e da matéria-prima, metano, hidrocarbonetos leves, nitrogênio, enxofre, e vapor de água em diferentes proporções. O gás de síntese ou syngas (H₂ mais CO) pode ter vários usos e ser ainda ser transformado em um combustível líquido (GTL) pelo processo de Fischer-Tropsch (FT).

Quanto ao processo de extração da lignina presente no licor negro, ela poderia ser utilizada pela indústria como um combustível alternativo ao óleo combustível consumido no forno de cal, por exemplo, ao invés de ser queimada na forma de licor negro dentro da caldeira de recuperação, além de poder ser aproveitada como aditivo em concretos, agente surfactantes, adsorventes, fertilizantes e borrachas, entre outros (LUONG et al., 2012)..

Sendo assim, o aproveitamento de resíduos energéticos como o licor negro reduz as externalidades causadas pela indústria de celulose, apresentando potencial renovável e sustentável em substituição de diversos produtos derivados atualmente de petróleo, diminuindo assim a emissão de gases poluidores, aumentando a eficiência energética dos processos atuais e ainda podendo vir a garantir segurança energética e de suprimentos químicos (BARBELI, 2008; BERNI; GORLA; BAJAY, 2010).

Propõe-se, então, o uso de tecnologias capazes de substituir ou complementar o sistema de recuperação com as caldeiras Tomlinson. Para isso, a análise de duas alternativas para utilização desse licor com maior eficiência se fez necessária, em virtude do avanço no desenvolvimento delas, bem como suas potenciais aplicações para geração de energia e insumos químicos e combustíveis de alto valor no mercado.

Se, em um segundo momento, for realizada uma análise que constate que as metodologias alternativas de reaproveitamento do licor negro maximizam lucros para o empreendedor e possibilitam a utilização menos intensa de recursos naturais respeitando a capacidade de suporte do meio, confere-se então a sustentabilidade do processo, tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental.

1.1 DELINEAMENTO DO TRABALHO

No capítulo 2, analisa-se o desempenho do setor de celulose e papel, diante dos dados publicados recentemente na literatura e no Balança Comercial Brasileiro

No capítulo 3, são apresentadas as características e composição da matéria-prima utilizada, bem como as preferências de espécies nas plantações brasileiras;

No capítulo 4, define-se o conceito e a constituição química do licor negro, analisando sua importância ambiental e energética,

No capítulo 5, o processo de produção da polpa celulósica é esclarecido em todas as etapas mais importantes,

No capítulo 6, apresentam-se as estratégias tecnológicas existentes e os produtos que o uso dessas podem dar origem a partir do licor negro, destacando duas alternativas, cujas análises seguem nos capítulos seguintes.

No capítulo 7, faz uma análise mais aprofundada sobre a Gaseificação enquanto que no capítulo 8, o estudo é feito sobre o Lignoboost.

No capítulo 9, discute-se dentre essas duas tecnologias, qual seria mais viável para aplicação com o licor negro.

No capítulo 10, são expostas as conclusões do estudo, e no capítulo 11, seguem as referências bibliográficas.

1.2 OBJETIVO PRINCIPAL

Este trabalho tem como objetivo mostrar alternativas do uso do licor negro da indústria de celulose, identificando o potencial na obtenção de diversos subprodutos possíveis de serem aproveitados, além da sua combustão tradicionalmente utilizada.

1.2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para alcançar este objetivo geral, apresentou-se uma visão panorâmica dos diferentes aspectos teóricos que tangem a temática abordada, primeiramente analisando a evolução do setor de celulose e papel, as fontes e constituição da madeira utilizada pelas indústrias do setor nacional, e o licor negro, alvo desse estudo, demonstrando sua composição e importância dentro do ramo energético e ambiental.

Em seguida, explica-se o processo Kraft utilizado para a obtenção da polpa celulósica e o procedimento usualmente adotado para recuperar os reagentes químicos e gerar energia a partir do licor negro, durante esse processo.

Por último apresenta-se o conceito de biorrefinaria e as alternativas existentes para aproveitar resíduos de processos industriais, sobretudo da indústria florestal, dando ênfase ao estudo das técnicas de gaseificação e extração da lignina, para tentar inferir qual dessas estratégias é a

mais indicada para aproveitar o licor negro de forma mais rentável energeticamente e economicamente, de acordo com o estado da arte e os produtos e benefícios a que podem dar origem disponibilizando uma reflexão sobre o procedimento mais sustentável, tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental.

1.3. JUSTIFICATIVA

É necessário demonstrar processos alternativos à queima do licor negro nas indústrias de celulose e papel, pois:

- através dessas inovações nos procedimentos, é possível viabilizar a produção de uma gama de produtos que podem não só agregar mais valor ao processo, como também ajudar a solucionar a demanda por combustíveis e produtos químicos hoje derivados do petróleo (WENDER, 1996);

- A escolha de uma fonte renovável, que torne o processo mais sustentável, deve ser feita pensando não só nas demandas existentes, como também nas futuras. E nesse contexto, o licor negro tanto viabiliza a produção de produtos que estão na iminência de se tornar realidade (ex: biocombustíveis de aviação), como minimiza alguns problemas da indústria de base florestal, pois do ponto de vista de competição em relação à produção de alimentos, os resíduos de madeira e da produção de papel e celulose apresentam-se como excelentes fontes de matéria-prima para os processos. Além disso, a produção de biomassa florestal exige manejo muito menos intensivo que os produtos agrícolas (fertilização, irrigação, colheita, etc), atendendo melhor à neutralidade de CO₂ (BRACELPA, 2013);

- O setor de celulose exibe como vantagem em receber essa reestruturação energética: a experiência com processos químicos envolvendo materiais lignocelulósicos, a existência de empreendimentos industriais com escalas de produção adequadas, compatíveis com as melhores práticas mundiais, sobretudo para pastas celulósicas, apresentando certificações ambientais e a prática com grandes operações logísticas (TOWERS, 2007);

- Conforme equipamentos antigos de elevado valor agregado e manutenção dispendiosa, como a caldeira de recuperação, começam a chegar ao fim de suas vidas úteis, surgem então considerações a cerca da possibilidade de inserção de tecnologias novas para a produção de eletricidade e recuperação dos reagentes químicos (BARBELI, 2008).

2. O SETOR NACIONAL DE CELULOSE E PAPEL

Neste capítulo introduz-se uma visão do setor de celulose e papel no Brasil, analisando a dinâmica do mercado com base na Balança Comercial Brasileira publicada pela Associação Brasileira de Celulose e Papel (BRACELPA) e os desafios que tangem a atividade.

2.1 IMPORTÂNCIA E EVOLUÇÃO DO MERCADO

Visando fatores que garantam competitividade no mercado globalizado evidenciando a sustentabilidade, novos programas de conservação de energia no setor industrial têm surgido, incluindo tecnologias mais eficientes, mas também novas formas de gestão que se equiparam a outros países. Estes programas têm como objetivo o consumo sem causar impactos ambientais. (BERNI; GORLA; BAJAY, 2010).

Neste aspecto, o Brasil, no seu setor industrial de celulose e papel, vem apresentando no mercado exterior de forma evidente sendo um provocador do desenvolvimento econômico, tendo um efeito multiplicador, admitindo que a celulose é considerada uma commodity no mercado internacional (BERNI; GORLA; BAJAY, 2010).

Com relação à participação do setor na Balança Comercial Brasileira, do total de exportações do país em 2012, US\$ 6,65 bilhões corresponderam à exportação de papel e celulose, havendo um aumento de 7,5% nos registros do ano seguinte, conforme dados da Associação Brasileira de Celulose e Papel (BRACELPA, 2014a). Esse aumento representou 2,95% de participação em toda exportação nacional. Nas importações, no entanto, observou-se participação leve, em 0,77%, já que a receita do Brasil neste processo comercial foi superior ao ano anterior, mas no setor em questão houve queda de US\$ 100 milhões (Tabela 1) (BRACELPA, 2014a).

Tabela 1. Participação do Setor de Papel e Celulose na Balança Comercial Brasileira de Janeiro a Dezembro (US\$ Milhões FOB)

	Brasil			Papel e Celulose			Participação %	
	2012	2013	Var. %	2012	2013	Var. %	2012	2013
Exportações	242.578	242.179	-0,2	6.657	7.156	7,5	2,74	2,95
Importações	223.183	239.621	7,4	1.945	1.845	-5,1	0,87	0,77
Saldo	19.395	2.558		4.712	5.311	12,7	-	-

Fonte: (BRACELPA, 2014b)

No total, as exportações de celulose e papel no ano de 2013 somaram receita de US\$ 7,15 bilhões. Como houve queda de 5,7% nas importações dos produtos, o saldo da balança comercial do setor ficou em US\$ 5,31 bilhões, 12,8% a mais do que em 2012 (Tabela 2) (BRACELPA, 2014a).

Tabela 2: Balança Comercial do Setor de Papel e Celulose.

US\$ Milhões FOB						
Fluxo	2012	2013	Evol. %	Jan		
				2013	2014	Evol. %
EXPORTAÇÃO	6.657	7.156	7,5	540	686	27,0
•Celulose	4.706	5.186	10,2	365	514	40,8
•Papel	1.951	1.970	1,0	175	172	-1,7
IMPORTAÇÃO	1.945	1.843	-5,2	152	151	-0,7
•Celulose	339	337	-0,6	29	26	-10,3
•Papel	1.606	1.506	-6,2	123	125	1,6
SALDO	4.712	5.131	12,8	388	535	37,9
•Celulose	4.367	4.849	11,0	336	488	45,2
•Papel	345	464	34,5	52	47	-9,6

Mil Toneladas						
Fluxo	2012	2013	Evol. %	Jan		
				2013	2014	Evol. %
EXPORTAÇÃO	10.389	11.296	8,7	801	1.125	40,4
•Celulose	8.514	9.430	10,8	635	958	50,9
•Papel	1.875	1.866	-0,5	166	167	0,6
IMPORTAÇÃO	1.807	1.704	-5,7	143	135	-5,6
•Celulose	411	430	4,6	37	31	-16,2
•Papel	1.396	1.274	-8,7	106	104	-1,9
SALDO	8.582	9.592	11,8	658	990	50,5
•Celulose	8.103	9.000	11,1	598	927	55,0
•Papel	479	592	23,6	60	63	5,0

Fonte: (BRACELPA, 2014a).

A produção de celulose registrou crescimento de 6,79% no ano de 2013 em comparação ao mesmo período de 2012, totalizando 14,995 milhões de toneladas produzidas (BRACELPA, 2014b). O volume de exportações do produto também cresceu, chegando a 9,43 milhões de toneladas, 10,8% a mais sobre os 8,51 milhões de toneladas, somados no ano de 2012. Em relação ao papel, a produção nacional totalizou 10,42 milhões de toneladas em 2013, o que representa 1,6% de crescimento em relação a 2012, quando foram produzidos 10,26 milhões de toneladas (BRACELPA, 2014a).

Dados mais recentes, do período de Janeiro de 2014, registraram uma queda de 0,7 % nas importações de papel e celulose, em relação ao mesmo mês de 2013, o que significou 0,01% a menos de participação do setor nas importações nacionais. Já as exportações tiveram participação de 0,9% a mais que no ano anterior (Tabela 3; Gráfico 1) (BRACELPA, 2014c).

Tabela 3: Participação do Setor de Celulose e Papel nas Exportações e Importações Brasileiras, Janeiro, em US\$ Milhões (FOB)

	Brasil			Papel e Celulose			Participação %	
	2013	2014	Var. %	2013	2014	Var. %	2013	2014
Exportações	15.967	16.026	0,4	540	686	27,0	3,38	4,28
Importações	20.007	20.084	0,4	152	151	-0,7	0,76	0,75
Saldo	4.040	4.058		388	535	37,9	" - "	-

Fonte: (BRACELPA, 2014c)

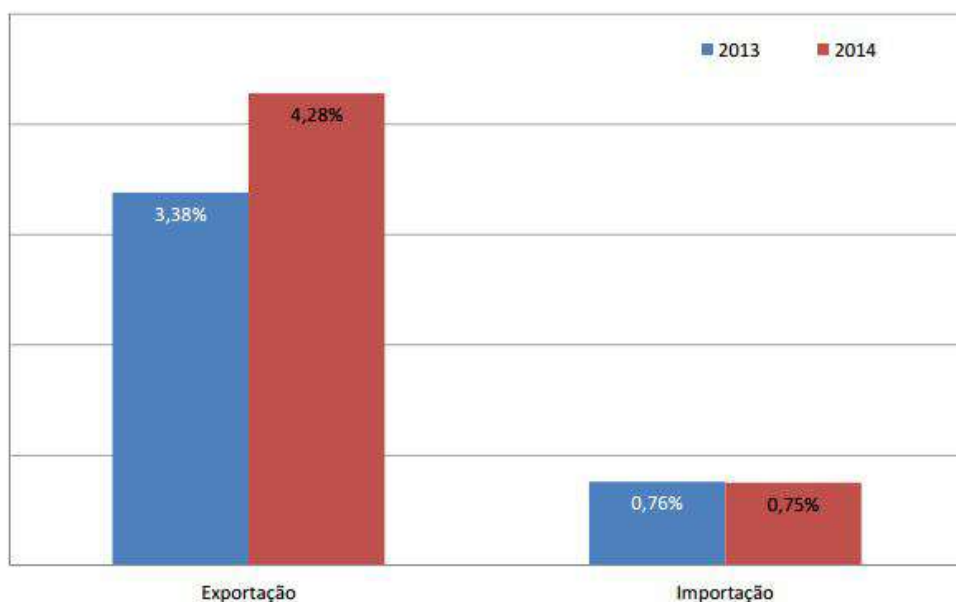


Gráfico 1: Participação do Setor de Celulose e Papel nas Exportações e Importações Brasileiras em Janeiro de 2013 e 2014.

Fonte: (BRACELPA, 2014c)

A Europa e a China permanecem como os principais mercados para a celulose brasileira, sendo responsáveis por 46% e 26% das vendas externas do produto, respectivamente, e a América do Norte participa com cerca de 18%. Nas exportações de papel, os principais mercados foram América Latina com 45%, seguida pela Europa com 28%, Ásia com 14% e América do Norte com 8% (BRACELPA, 2014a).

Em 2014, o setor conta com 220 empresas com atividade em 540 municípios, localizados em 18 Estados, 2,2 milhões de hectares de florestas plantadas para fins industriais, 2,9 milhões de

hectares de florestas preservadas, 2,7 milhões de hectares de área florestal total certificada, 128 mil empregos diretos (na indústria, 79 mil empregos; em florestas, 51 mil) e 640 mil empregos indiretos (BRACELPA, 2014a).

Em suma, o Brasil já passou a ocupar o quarto lugar entre os produtores mundiais de celulose (dados de 2012), e passou para o 9º lugar entre os principais fabricantes de papel do mundo.

Recentemente, apresentou algumas movimentações importantes, como o início de operação da primeira fábrica da Eldorado Brasil, em novembro de 2012, e a suspensão da produção da matéria-prima para o setor de papel pelo Grupo Jari, em janeiro de 2013, que podem ser traduzidas nos números apresentados. Grande parte desses resultados também provém do Programa Nacional de Papel e Celulose, lançado em 1974, que estabeleceu uma política de incentivos e subsídios voltada para o segmento. Os incentivos fiscais voltaram-se para o reflorestamento e para tecnologias de toda a cadeia produtiva, no intuito de melhorar a competitividade das empresas nacionais perante o mercado externo (CGEE, 2010; JARINEWS, 2012).

Conclui-se que o parque nacional se constitui por um grupo de fábricas eficientes e por empresas integradas com índices satisfatórios de solidez financeira e de rentabilidade. E por ter no meio ambiente a sua maior riqueza e apresentar uma enorme capacidade de absorção e regeneração atmosférica, o país reúne condições para ser o principal receptor de recursos de investimentos provenientes do mercado de carbono no segmento de produção e uso de bioenergia (SANTOS, 2007; VAZ JUNIOR et al., 2013). Dentro desse contexto, uma possibilidade real para o setor, é o alcance da autosuficiência energética, que em seu caso é ainda mais importante, já que a demanda por energia é alta em razão do processo de separação da celulose e secagem do papel que usam vapor a temperaturas muito altas.

2.2 DESAFIOS SÓCIO-AMBIENTAIS E ENERGÉTICOS

As empresas brasileiras de celulose e papel são referência mundial por suas práticas sustentáveis, e um dos principais diferenciais do Brasil em relação a seus concorrentes está no fato de que 100% da produção de celulose e papel é proveniente de florestas plantadas - recursos renováveis e “sumidouros” de carbono. As florestas do setor são certificadas inclusive por órgãos reconhecidos internacionalmente, tais como o Forest Stewardship

Council (FSC) e o Programa Nacional de Certificação Florestal (Cerflor) (NOTÍCIAS BRACELPA, 2010).

Por se enquadrar na Política Nacional sobre Mudança do Clima, o segmento viu a necessidade de assumir alguns compromissos de desenvolvimento sustentável, garantindo um melhor aproveitamento dos processos da indústria (CGEE, 2014).

As indústrias de papel e celulose tem se esforçado muito na busca de novas estratégias, que visam maior integração produtiva que melhoram o processo propriamente dito, bem como, matérias-primas, produtos e equipamentos, não deixando de lado seu foco principal que é a proteção ambiental, a eliminação de desperdícios de energia e a valorização crescente de seus resíduos advindos da biomassa (BARBELI, 2008).

Essa mudança de postura pode ter se iniciado pelas pressões das comunidades e legislação, mas perpetuou, sobretudo, pela viabilidade econômica quando se trata da possibilidade de recuperação de reagentes químicos e geração de energia e vapor para o processo, no caso, através do aproveitamento do licor negro, foco desse estudo.

Sem dúvida, um dos maiores desafios do setor brasileiro de florestas plantadas, inclusive celulose e papel, é suprir a demanda futura por produtos da indústria florestal e, ao mesmo tempo, colaborar com a preservação ambiental, a inclusão social e a viabilidade econômica. Para mostrar o comprometimento existente, as empresas brasileiras começaram então a publicar informações sobre suas ações sociais ou voltadas ao meio ambiente, desde a década de 1990. O modelo adotado inicialmente pelas empresas foi o do Instituto Brasileiro de Análises Sociais e Econômicas (Ibase) assim como o Guia de Elaboração do Balanço Social, publicado pelo Instituto Ethos de Responsabilidade Social desde 2001, em consonância com o Ibase. Atualmente, o modelo mais usado é o Global Reporting Initiative (GRI), que fornece diretrizes mundiais para elaboração de relatórios de sustentabilidade (CNI, 2013).

A Bracelpa também lançou em 2010 a Carta de Princípios do setor. Resultado da análise e da sistematização das políticas de meio ambiente, sustentabilidade e responsabilidade social das empresas associadas, o documento busca nortear a atuação dessas companhias nas seguintes áreas: meio ambiente, ética, relacionamento com os públicos de interesse, compromissos, normas e legislação (CNI, 2013).

Os investimentos realizados pelo setor possibilitaram o desenvolvimento tecnológico de processos e produtos de maior valor agregado, além da melhoria ambiental e da

racionalização industrial das empresas. Dessa forma, a escala de produção das fábricas no Brasil tem passado por constantes expansões. (SANTOS, 2007).

No tópico a seguir são apresentadas as características da matéria-prima utilizada no setor.

3. MATÉRIA-PRIMA

A madeira, material lignocelulósico, é uma matéria-prima formada principalmente por três polímeros: celulose, hemiceluloses e lignina. A celulose é o principal constituinte da parede celular (fibra), a hemicelulose e a lignina atuam como agentes ligantes entre as fibras, e os demais componentes da madeira, como os extrativos, estão em menor porção e incluem compostos orgânicos de diversas funções químicas e, em quantidade menor, compostos inorgânicos (MARINS, 2012; CARREIRO, 2009).

A celulose é um polissacarídeo linear, insolúvel em água, de alto peso molecular, definida como o principal componente estrutural da madeira e provável composto químico mais abundante no planeta. Com cadeia longa e sem ramificações, é caracterizada por regiões cristalinas em grande parte de seu comprimento, entrecortadas por zonas amorfas (consideradas descontinuidades facilitadoras de rupturas da madeira sob intervenções mecânicas) (BAJPAI, 2013).

No que se refere à hemicelulose (15% - 45% do material lignocelulósico seco), trata-se de um conjunto de compostos poliméricos, de polímeros amorfos, presentes em vegetais fibrosos, constituídos de uma cadeia central adicionada de cadeias laterais ou ramificadas de açúcares, cujas unidades incluem principalmente aldopentoses, como xilose e arabinose, e aldohexoses, como glicose, manose e galactose (Figura 1). Existe, ainda, nesta macromolécula, ácidos hexurônicos, como os ácidos β -D-glucurônico, D-4-O-metilglucurônico e β -D-galacturânico, e deoxiexoses (SILVA, 2010).

A associação de um grupo de cadeias de celulose "envolvidas" por moléculas de hemicelulose pode ser chamada de microfibrila. (CHRISTOPHER, 2013).

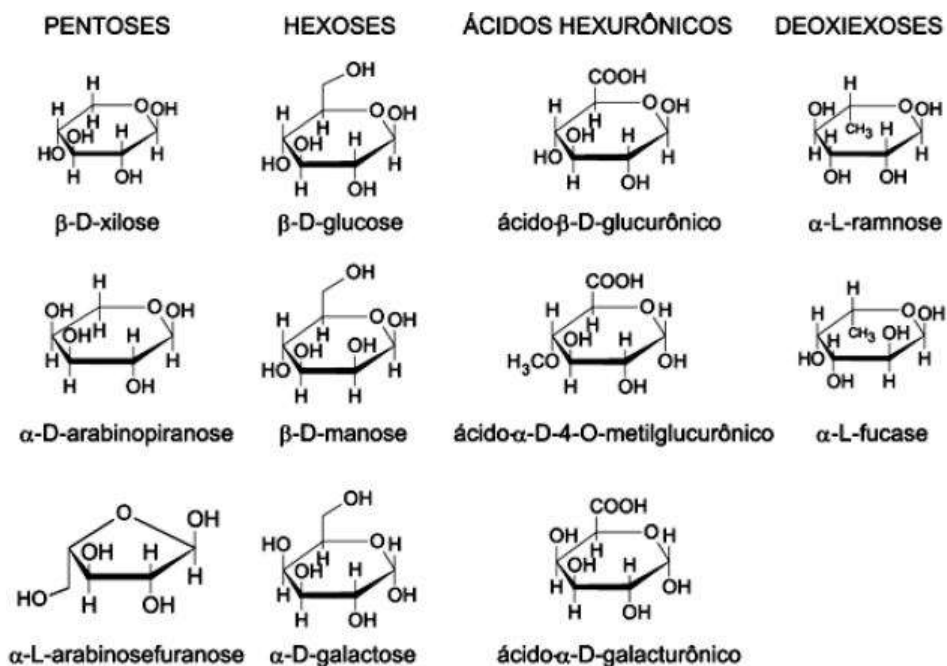


Figura 1. Componentes da hemicelulose.
Fonte: (SILVA, 2010)

Depois da celulose, a lignina é o segundo polímero mais abundante no planeta. Esta macromolécula é definida como um polímero tridimensional complexo, de elevado peso molecular, amorfo, que está vinculada ao desenvolvimento do sistema vascular nos vegetais, conferindo rigidez às paredes celulares dos elementos anatômicos, como material incrustante em torno das microfibrilas, garantindo assim resistência a biodegradação e estresse do ambiente na planta (CHRISTOPHER, 2013; BAJPAI, 2013). A lignina é formada pela polimerização de três diferentes monômeros: álcool cumárico, álcool coniferílico e álcool sinapílico (Figura 2), e representa um dos maiores estoques de carbono/energia da natureza, sendo também o maior depósito de estruturas químicas aromáticas, representando uma fonte potencial de valiosos insumos para a indústria química (SILVA, 2010).



Figura 2. Precursores da lignina.
Fonte: Adaptado de CHRISTOPHER (2013)

Quanto aos constituintes menores da madeira, os extrativos são considerados constituintes secundários e incluem taninos, óleos, gomas, resinas, corantes, sais de ácidos orgânicos e compostos aromáticos. São solúveis em água, solventes orgânicos, ou ainda em ambos (CARREIRO, 2009) e ficam depositados predominantemente no cerne, conferindo-lhe coloração mais acentuada e maior densidade (CHRISTOPHER, 2013; BAJPAI, 2013).

O papel é obtido a partir de fibras de madeira de muitas variedades, divididas em duas categorias, curtas e longas (FARQUI, 2011). No Brasil, 100% da produção de celulose e papel origina-se de florestas plantadas de espécies dos gêneros *Pinus* e *Eucalyptus*. O emprego de uma ou outra, aliado ao processo adequado de polpação, determina as características da polpa celulósica e, conseqüentemente, o tipo de papel obtido e a constituição dos resíduos gerados durante a polpação (GOMES, 2009). Na tabela (Tabela 4) a seguir confere-se as variações da composição química das madeiras desses dois gêneros.

Tabela 4. Composição típica da madeira dos gêneros *Eucalyptus* e *Pinus*

Componente	Madeira dura <i>Eucalyptus</i>	Madeira mole <i>Pinus</i>
Celulose (%)	34 - 48	40 - 45
Hemicelulose (%)	20 - 25	10 - 13
Lignina (%)	20 - 29	26 - 34

Fonte: (CASTRO, 2009)

Os *Pinus* se constituem nas principais coníferas utilizadas mundialmente para a produção de celulose, dão origem à celulose de fibra longa, conferindo elevada resistência físico-mecânica ao papel (GOMES, 2009), ideal para a produção de papéis para embalagens, papel cartão, papéis de imprensa e especiais, além de outros tipos. Dos *Eucalyptus* originam-se as fibras curtas, de menor resistência, alta maciez e boa absorção, ideais para a produção de papéis como os de imprimir e escrever, papel cartão, de fins sanitários (papel higiênico, toalhas de papel, guardanapos), entre outros itens (CNI, 2012).

Pode-se destacar, dentre as espécies de coníferas mais utilizadas no Brasil para a fabricação de polpa celulósica, o *Pinus taeda* e o *Pinus elliotti*. Ambas se destacam pela facilidade nos tratamentos culturais, rápido crescimento, 7 a 11 anos, e reprodução intensa no sul e sudeste do Brasil, principalmente nos estados do Paraná e Santa Catarina (GOMES, 2009).

Das espécies de *Eucalyptus* utilizadas como matéria prima, as tradicionais podem ser representadas pelo *E. grandis*, *E. saligna*, *E. urophylla*, *E. tereticornis*, e pelo híbrido de *E. urophylla* x *E. grandis* (MENEGAZZO, 2012). Há maior difusão de eucalipto, e isso se deve às suas vantagens competitivas, como a boa aclimação às condições brasileiras, permitindo

aproveitamento da planta em até 7 anos, quando alcança 35 metros de altura (BERNI; GORLA; BAJAY, 2010; SILVA, 2010).

O propósito da caracterização físico-química da matéria-prima utilizada na produção de celulose e papel é obter informações, que auxiliem na melhoria dos procedimentos de formação da polpa celulósica, inclusive na recuperação dos produtos químicos a partir do licor negro, resíduo originado no processo, descrito a seguir.

4. LICOR NEGRO

O licor negro, também denominado lixívia, é uma solução complexa formada durante o processo de polpação da indústria de papel e celulose. Ele possui esta denominação pela sua aparência (figura 3) e é constituído por cerca de 60 % de matéria orgânica e 40 % de matéria inorgânica em base seca. A porção orgânica é composta principalmente de uma mistura de ácidos carboxílicos alifáticos e fragmentos da lignina, formados na reação desta com os reagentes do cozimento da madeira, sendo que a maior parte desses fragmentos possui massa molar alta. Já os ácidos carboxílicos alifáticos tem massa molar baixa e são originados dos carboidratos da madeira, a celulose e hemicelulose. Extrativos da madeira também fazem parte da porção orgânica, mas em quantidade menor (CARDOSO; OLIVEIRA; PASSOS, 2009; MARINS, 2012).

Quanto a composição inorgânica do licor negro, é formada pelos reagentes não convertidos da polpação e produtos químicos residuais, como hidróxido de sódio (NaOH), sulfeto de sódio (Na_2S), carbonato de sódio (Na_2CO_3), sulfato de sódio (Na_2SO_4), tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) e cloreto de sódio (NaCl) (CARREIRO, 2009; MARINS, 2012).



Figura 3. Licor negro
Fonte: (ERENO, 2012).

O licor negro possui consideráveis variações na sua constituição, causadas pela alteração da composição: da matéria-prima usada e, portanto, da espécie e idade da madeira; das condições e rendimento da etapa de polpação, de acordo com a composição e quantidade de licor branco utilizado; além da forma como o licor é transformado de fraco à forte na etapa de evaporação. Dessa maneira, o licor negro de eucalipto, advindo das indústrias do Brasil, apresenta um comportamento bastante específico quando confrontado com licores provenientes de países do hemisfério norte (CARDOSO; OLIVEIRA; PASSOS, 2009; MARINS, 2012).

Essa composição química do licor negro, conferida devido à severidade do polpamento químico, o torna de particular interesse, sendo considerado um resíduo problemático, por possuir alcalinidade ativa, podendo causar adversos impactos ambientais no controle biológico nas estações de tratamento de efluentes e o potencial impacto em caso de derrames na vida aquática e nas emissões no processo de combustão como TRS (Teor de Enxofre Reduzido) e poluentes atmosféricos (CARREIRO, 2009; SILVA, 2010).

Um exemplo do potencial de impacto com licor negro ocorreu em 2003 com o rompimento de uma das barragens de contenção de rejeitos da indústria de Papel Cataguases, vindo a contaminar o córrego Cágados e depois o Rio Pomba, no Estado de Minas Gerais, que por sua vez contaminou o Rio Paraíba do Sul, no Rio de Janeiro, chegando até ao mar. Segundo laudo

da FEEMA (Fundação Estadual de Engenharia e Meio Ambiente/RJ) foram derramados 1,4 milhões de m³ desse efluente (SILVA, 2004).

A formação do licor negro durante a polpação do processo Kraft é inevitável mas, apesar de ser considerado um resíduo altamente tóxico e poluente, o alto poder calorífico do seu material orgânico e a presença dos reagentes químicos faz com que comporte inúmeras vantagens em sua recuperação (CETESB; SMA, 2007).

A análise do teor das moléculas e elementos presentes nele fornece resultados importantes na identificação de algumas de suas propriedades como, por exemplo, do poder calorífico inferior, o qual é da ordem de 2860 Kcal/Kg para o licor negro, oscilando de acordo com as variáveis citadas anteriormente sendo que será superior quanto maior for o teor de lignina e extrativos. Isso porque os extrativos e a lignina contêm menos oxigênio que os polissacarídeos celulose e hemicelulose, e a ocorrência de maiores percentuais de carbono e baixos teores de oxigênio e de sódio faz o licor apresentar poder calorífico mais elevado (CARDOSO, 1998; QUIRINO, 2005; CARDOSO, 2012).

Sendo assim, hoje o licor negro é visto como uma fonte indispensável e eficiente de bioenergia, sendo utilizado na demanda de energia termica das industrias de celulose, e tambem participando na geracao de energia eletrica nacional. . Na tabela a seguir são mostradas as fontes de energia utilizadas na indústria de papel e celulose entre os anos de 2003 e 2012 segundo o Balanço Energético Nacional (BEN) de 2013 (tabela 5). Apesar da aparente queda em 2012 em relação ao ano de 2011, o Licor Negro corresponde atualmente à principal fonte de energia do setor, correspondendo a 46,1% da matriz energética, em virtude do grande investimento no setor e disponibilidade de novas tecnologias (EPE, 2013).

Este efluente é processado e preparado para ser utilizado como combustível nas caldeiras de recuperação que atuam como um reator químico para a recuperação dos inorgânicos e em sua combustão forma vapor superaquecido para o processo, que é usado na geração de energia elétrica (CARREIRO, 2009). Deste modo, há o consumo de todo licor produzido na planta (Tabela 6).

Tabela 5: Matriz energética da indústria de papel e celulose (10^3 Tep).

FONTES	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
GÁS NATURAL	426	458	519	560	597	509	483	676	730	715
CARVÃO VAPOR	83	89	85	82	80	81	84	112	126	124
LENHA	1.041	1.139	1.172	1.252	1.296	1.374	1.449	1.513	1.516	1.532
BAGAÇO DE CANA	39	30	33	34	36	37	39	41	41	40
LIXÍVIA	2.976	3.144	3.342	3.598	3.842	4.078	4.335	4.711	4.721	4.645
OUTRAS RECUPERAÇÕES	569	505	540	660	713	756	786	870	871	827
ÓLEO DIESEL	48	59	60	44	65	68	68	76	115	124
ÓLEO COMBUSTÍVEL	753	635	633	432	471	499	499	466	390	328
GÁS LIQUEFEITO DE PETRÓLEO	26	28	56	25	29	29	30	31	45	50
COQUE DE PETRÓLEO E QUEROSENE	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ELETRICIDADE	1.160	1.212	1.270	1.330	1.426	1.528	1.574	1.636	1.641	1.682
OUTRAS NÃO ESPECÍFICAS	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0
TOTAL	7.120	7.299	7.713	8.016	8.555	8.957	9.346	10.131	10.195	10.066

Fonte: (EPE, 2013, p. 95)

Tabela 6. Oferta e demanda de licor negro na indústria de papel e celulose (t)

FLUXO	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
PRODUÇÃO	13.012	13.826	14.849	16.029	17.090	18.141	19.639	21.136	21.625	21.461
CONSUMO TOTAL	13.012	13.826	14.849	16.029	17.090	18.141	19.639	21.136	21.625	21.461
TRANSFORMAÇÃO	2.618	2.847	3.179	3.464	3.671	3.900	4.501	4.685	5.138	5.238
CONSUMO FINAL	10.394	10.979	11.671	12.565	13.419	14.241	15.138	16.451	16.487	16.223
CONSUMO FINAL ENERGÉTICO	10.394	10.979	11.671	12.565	13.419	14.241	15.138	16.451	16.487	16.223
INDUSTRIAL	10.394	10.979	11.671	12.565	13.419	14.241	15.138	16.451	16.487	16.223
PAPEL E CELULOSE	10.394	10.979	11.671	12.565	13.419	14.241	15.138	16.451	16.487	16.223

Fonte: (EPE, 2013, p. 51)

As etapas que envolvem a evaporação para concentrar o licor negro e a geração de energia constituem o setor de recuperação do processo de polpação Kraft da produção de celulose e papel, discutido no próximo tópico (MARINS, 2012).

5. PROCESSO DE POLPAÇÃO KRAFT (SULFATO)

O processo de fabricação de celulose depende basicamente da transformação da madeira em material fibroso, que é denominado polpa ou celulose industrial (figura 4). Para se fazer a separação das fibras, é necessário despendir certa quantidade de energia química e/ou mecânica. Define-se esse processo de separação de “Polpação”, que tem como objetivo principal a individualização das fibras, que é alcançada por meio da dissolução da lignina (GOMES, 2009).

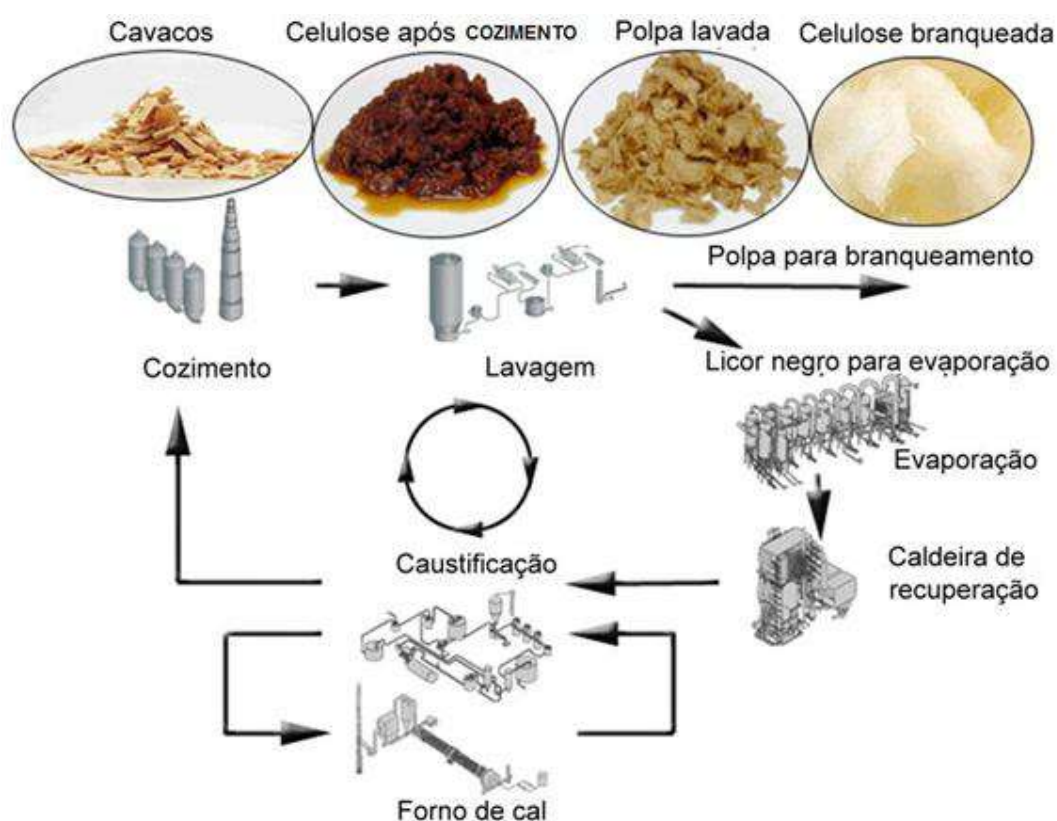


Figura 4. Processo simplificado de formação da polpa celulósica
Fonte: (CARRAZZA & NASCIMENTO, 2011)

Dentre os diversos processos de polpação existentes, a tecnologia mais aplicada no Brasil e no mundo, desenvolvido pelo químico alemão Carl F. Dahl em 1879 em Danzig, Prússia, Alemanha, é o processo químico Kraft ou Sulfato (MARINS, 2012). A palavra “Kraft” é de origem sueca e alemã que significa “força” (resistência). Este processo difundiu-se mundialmente em virtude da alta qualidade das fibras obtidas no tocante a resistência, sua

versatilidade em termos de matéria-prima, tempos de cozimento mais curtos, da polpa celulósica poder ser branqueada a altos níveis de alvura e principalmente da possibilidade de recuperação dos reagentes químicos e de energia.

A primeira fábrica de celulose utilizando essa tecnologia foi na Suécia, no ano de 1890 (CETESB; SMA, 2007). Também existem desvantagens associadas à esse método, como alto custo de investimento na construção da fábrica e de branqueamento, geração de gases odoríferos provenientes do enxofre, baixa alvura da polpa não branqueada e baixo rendimento de polpação, mas ainda assim o processo Sulfato (Figura 5) é o atualmente mais utilizado para a produção da polpa, correspondendo a mais de 95% da produção nacional (GOMES, 2009; MARINS, 2012).



Figura 5. Fluxograma simplificado do processo Kraft de produção de celulose e papel.
Fonte: (CETESB; SMA, 2007).

5.1 O PROCESSO

Algumas definições básicas de substâncias envolvidas no processo de polpação se fazem necessárias (FERREIRA, 2008):

- Licor verde: é o licor obtido da dissolução dos sais fundidos (smelt) da caldeira de recuperação. As substâncias químicas que se encontram presentes neste licor são basicamente Na_2CO_3 , Na_2S e NaOH .

- Licor branco: é o licor usado no cozimento da madeira, responsável por separar as fibras de celulose da matriz de lignina, substância que dá consistência a madeira. É formado basicamente por hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S).

O processo Kraft consiste em atuar sobre a madeira na forma de cavacos, por meio da ação química do licor branco forte em condições elevadas de temperatura e pressão, com o auxílio do vapor de água para impregnação da madeira. Estas substâncias têm como finalidade solubilizar a lignina presente entre a fibra e a madeira e conseqüentemente liberar as fibras de celulose (figura 6). As fibras liberadas na realidade são a polpa ou celulose industrial (SANTOS, 2007; FERREIRA, 2008).

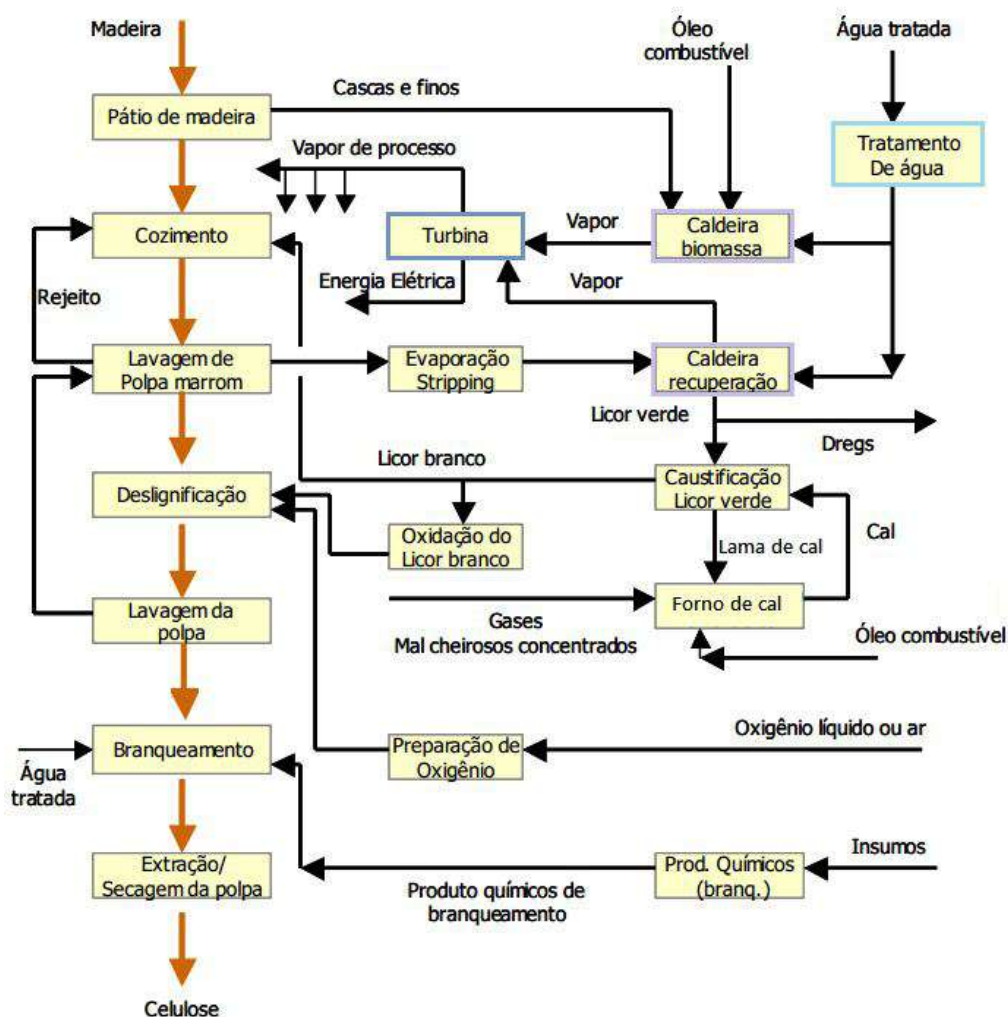


Figura 6. Fluxograma do processo Kraft
Fonte: Adaptado de PIOTTO (2003)

5.2 PREPARO DA MADEIRA

Esta etapa consiste na redução das toras a cavacos, criando uma maior superfície de contato entre o cavaco e o licor branco, facilitando uma maior impregnação. As toras chegam à indústria, descascadas, então são lavadas e encaminhadas ao picador. Neste último, as toras são transformadas em cavacos, que seguem para serem classificados em: cavacos aceitos, finos e rejeitos de maiores dimensões. Os cavacos aceitos são removidos da pilha e estocados em um silo intermediário, de onde são transportados aos digestores (DEL GRANDE, 2004).

5.3 POLPAÇÃO

Polpação ou digestão é a etapa que ocorre num equipamento denominado digestor e é dividida em 5 fases:

Impregnação: Tem como objetivo impregnar os cavacos com licor branco sob condições de temperatura entre 120 a 130°C, sendo um estágio de grande importância para a uniformidade do cozimento, qualidade e redução de rejeito (SANTOS, 2007).

Aquecimento: Neste estágio, o sistema de circulação forçada do licor branco aumenta a temperatura através do trocador de calor até atingir a temperatura de cozimento (SANTOS, 2007).

Cozimento: O cozimento se inicia, a temperatura de aproximadamente 165 a 175°C, onde permanece um período suficiente para que se completem as reações de deslignificação, já que o ataque alcalino que proporciona a ruptura das moléculas de lignina em segmentos menores e também há a formação do Na_2CO (SANTOS, 2007).

Lavagem: Licor diluído de lavagem (aproximadamente a 135°C) é inserido pela base como água de resfriamento, havendo a remoção do licor negro concentrado. Essa remoção ocorre por meio de peneiras e o licor negro é enviado para a recuperação e o vapor liberado é utilizado na impregnação dos cavacos (SANTOS, 2007; MARINS, 2012).

Resfriamento: No fundo do digestor injeta-se licor diluído (água/licor) de resfriamento ou lavagem, proveniente das etapas posteriores do processo com temperatura entre 60 a 80°C (SANTOS, 2007; MARINS, 2012).

Os cavacos já cozidos, diluídos e resfriados são removidos do digestor de maneira uniforme. O licor negro, como é chamada essa mistura diluída de pasta e licor de cozimento após o processo, é direcionado para o sistema de depuração e lavagem (MARINS, 2012).

5.4 DEPURAÇÃO E LAVAGEM

A polpa proveniente do cozimento contém impurezas não desejáveis no produto final que podem ser classificadas em duas categorias principais: as originais da matéria-prima (casca, cavacos) e as impurezas que acompanham a madeira durante seu processamento (areia, metais) (SANTOS, 2007; MARINS, 2012).

A etapa de depuração consiste na passagem das fibras através de uma chapa perfurada onde os furos ou as ranhuras têm tamanho suficiente para possibilitar o fluxo delas, enquanto que as impurezas e grandes fragmentos (cavacos não cozidos) ficam retidos (SANTOS, 2007). Em seguida a pasta passa por filtros a vácuo, onde é lavada para a eliminação de todo licor negro aderente, e segue então para o branqueamento e o licor negro é transportado para a etapa de recuperação (MARINS, 2012).

A água acrescentada durante o processo da lavagem deve ser o mínimo possível, uma vez que o filtrado final deve ser evaporado e queimado na caldeira de recuperação para a recuperação dos sais de sódio. Sendo assim, se houver excesso de água acarretará em maior consumo de energia para evaporar, mas, por outro lado, se não tiver uma lavagem eficiente pode ocorrer uma excessiva perda de licor negro impregnado na celulose afetando o balanço térmico e químico do setor de recuperação, além de requerer maior consumo de químicos no alvejamento (SANTOS, 2007; MARINS, 2012).

A necessidade do fechamento do circuito para reduzir encargos e entraves com o tratamento de efluentes, determina as técnicas de lavagem utilizadas atualmente (CARREIRO, 2009).

5.5 BRANQUEAMENTO E SECAGEM

Sendo a penúltima etapa da cadeia produtiva para obtenção de celulose, o branqueamento consiste de um tratamento físico-químico dividido em duas etapas principais: adição dos

reagentes químicos e após a ação destes reagentes, a etapa de lavagem da polpa em diferentes equipamentos, tais como prensas e filtros rotativos (MARINS, 2012).

O processo de branqueamento faz uso de reagentes químicos como peróxido de hidrogênio (H_2O_2), cloro (Cl_2), ozônio (O_3), dióxido de cloro (ClO_2), dentre outros, e visam melhorar as condições de alvura, limpeza e pureza química da celulose, preservando a resistência da fibra tanto quanto possível, sendo considerada uma etapa de deslignificação suplementar, removendo derivados da lignina ainda remanescentes da pasta e modificando quimicamente as substâncias coloridas, de modo a descorá-las (CARREIRO, 2009; MARINS, 2012).

As indústrias de papel e celulose apresentam no geral três tipos de linhas de branqueamento: Standard, que é um sistema com cloro elementar; um chamado de ECF (“Elemental Chlorine Free”), o qual diminui o impacto ambiental, devido à não utilização de cloro elementar (gás) e um denominado TCF (“Totally Chlorine Free”), totalmente livre de cloro, seja gasoso ou presente na forma de algum composto (SANTOS, 2007; MARINS, 2012).

A celulose branqueada é então encaminhada para as máquinas de secagem. Esta etapa consiste em retirar a água da celulose, reduzindo seu percentual de 75 % para 50 % (em massa), com o propósito de produzir folhas de celulose com um mínimo de defeitos e no menor tempo possível. Assim a folha de celulose é formada, cortada e enfardada para ser comercializada. A outra parte da polpa é encaminhada às máquinas de papel, onde a polpa receberá alguns aditivos químicos para a formação dos variados tipos de papel (SANTOS, 2007; MARINS, 2012).

5.6 UNIDADE DE RECUPERAÇÃO

A unidade de recuperação química, como mencionado no capítulo 4, agrega vantagens ao processo, sendo a etapa responsável pela economia de uma fábrica de papel, por reduzir as perdas dos compostos inorgânicos, quando estes são reciclados e reutilizados no digestor, e ainda gerar vapor de média e baixa pressão e energia elétrica para o processo e para empresa como um todo (SANTOS, 2007; MARINS, 2012).

A remoção de água do licor negro nos evaporadores de múltiplo efeito para concentrá-lo, a oxidação e redução dos constituintes deste através da combustão na caldeira de recuperação (cogeração de energia), a formação do licor verde e a caustificação e obtenção do licor branco

como combustível a matéria orgânica presente no licor negro, que corresponde aproximadamente a 2/3 de sua composição. Além disso, a caldeira de recuperação é considerada um dos mais importantes equipamentos utilizados, fornecendo por volta de 80% dos requisitos energéticos da unidade industrial, tanto em forma de vapor de processo (secadoras de celulose e máquinas de papel são consumidoras expressivas de vapor), quanto através da geração de energia elétrica (em turbinas a vapor), o que torna as indústrias de celulose praticamente auto-sustentáveis no que tange à energia elétrica e térmica (CETESB; SMA, 2007; CARREIRO, 2009; MARINS, 2012).

É, portanto, considerada ao mesmo tempo um gerador de vapor e um reator químico, porque converte a energia química dos sólidos do licor negro para formar vapor de alta pressão, e ainda recupera os sais inorgânicos do licor negro e diminui os sulfatos (SO_4^{2-}) para sulfetos (SO_3^{2-}) (CETESB; SMA, 2007; MARINS, 2012).

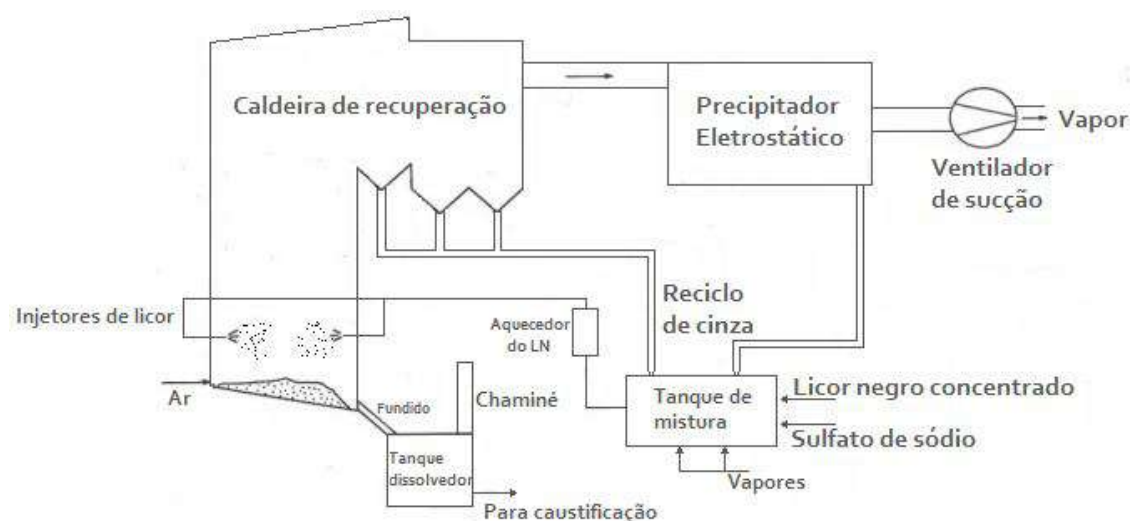


Figura 8. Caldeira de recuperação
Fonte: Adaptado de CASTRO (2009)

Existem três regiões distintas nas caldeiras: zona de oxidação, onde se queimam os voláteis; as regiões de secagem e de pirólise e a zona de fusão do leito de licor carbonizado e de redução dos compostos inorgânicos (SANTOS, 2007). O licor negro pré-aquecido é pulverizado na forma de spray, através bicos injetores, para o interior da caldeira. A desidratação é a primeira etapa pela qual o licor passa ao ser introduzido na fornalha, sendo um dos estágios que controla a velocidade do processo como um todo, pois a temperatura do licor permanece constante até que toda a água evapore. O calor deve ser transferido para o

licor de maneira a suprir a evaporação da água e ocorre basicamente por radiação e convecção pelos gases quentes para a superfície exposta do licor, sendo que o vapor formado deve ser retirado e esta remoção, por sua vez, depende da porosidade do sólido que está sendo secado, e se seu fluxo é impedido geram-se pressões internas no elemento no qual pode explodir (CARREIRO, 2009; MARINS, 2012).

Assim, um coletor de vapor encaminha parte do vapor de alta pressão (acima de 4 MPa) a uma unidade turbo-geradora, onde a energia desse vapor é convertida em energia elétrica para ser consumida em outras unidades da fábrica. Uma porção desse vapor encaminhado para turbinas nas quais serão geradas energia elétrica, vão gerar vapores de média e baixa pressão (1,2 MPa e 0,4 MPa). O vapor de média pressão é utilizado em caldeiras, equipamentos diversos do processo, soprador de fuligem e sistema de aquecimento. O vapor de baixa pressão é consumido nas máquinas de papel e evaporadores e, depois de passar pelo processo, volta como condensado para o sistema de alimentação de água das caldeiras (SANTOS, 2007; FERREIRA, 2008; MARINS, 2012).

Terminada a desidratação do licor, a temperatura se eleva mais e ocorre assim a pirólise. As reações de pirólise são reações de degradações irreversíveis ocasionadas por efeitos térmicos isolados, que produzem combustíveis voláteis de compostos orgânicos complexos. Não necessitam de oxigênio, pois não são reações de oxidação, mas podem ser acompanhadas de reações paralelas de oxidação se o oxigênio estiver presente (CARREIRO, 2009).

No momento em que as partículas de licor estão suspensas é que ocorre a pirólise, mas se ela não for completada antes da chegada do material ao fundo, ela acontece do mesmo jeito na camada de licor e, assim que as partículas de cinzas chegam no leito de cinzas localizado no fundo da caldeira, o carbono reduz o sulfato para sulfeto, formando gases de monóxido de carbono e dióxido de carbono (CARREIRO, 2009; MARINS, 2012).

A fase da pirólise é importante, pois ela afeta a produção de combustíveis voláteis e é preponderante no desempenho dos gases sulfurosos. Geralmente as reações de pirólise são endotérmicas, mas quando os gases liberados pela pirólise são ao mesmo tempo queimados, no final ocorre desprendimento de calor. Parte do processo de pirólise destina-se ao desprendimento de sódio e enxofre das moléculas orgânicas, sendo o sódio na forma de NaOH que reage com CO_2 para formar Na_2CO_3 e o enxofre na forma de H_2S , sendo a maior parcela convertido em Na_2S (CARREIRO, 2009).

A próxima etapa é a da gaseificação, a qual ocorre durante a queima da camada, onde o carbono em excesso ao demandado na combustão é gaseificado formando combustíveis como CO, H₂ e CO₂. Assim, uma vez em forma de gases, os voláteis que surgiram durante a desidratação, pirólise e gaseificação, reagem rapidamente com o oxigênio para formar CO₂ e H₂O. Essas reações são extremamente exotérmicas (SILVA, 2002; CARREIRO, 2009).

A combustão em uma caldeira de recuperação necessita ser cuidadosamente controlada, já que a alta concentração de enxofre no licor negro requer uma condição otimizada no processo de oxidação, de maneira que evite a formação de dióxido de enxofre e as emissões de gases de enxofre reduzido. Portanto a característica singular de uma caldeira de recuperação é a necessidade de se manter uma atmosfera redutora (uma quantidade de ar inferior que a quantidade requerida para uma combustão completa) em determinada porção da fornalha a fim de recuperar S em Na₂S. Essas reações e seus mecanismos ainda requerem estudos mais detalhados para melhorar o processo (CARREIRO, 2009).

A maior parte da matéria inorgânica do licor negro constituirá um leito de material fundido (smelt), que deixa a caldeira através de diversas válvulas de dreno para um tanque chamado Tanque de Dissolução onde existe um agitador e, em contato com água e licor branco fraco, irá formar uma solução de cor esverdeada, o Licor Verde, que em seguida é clarificado em um tanque onde as impurezas em suspensão (dregs) são decantados, para depois ser encaminhado ao sistema de caustificação (SANTOS, 2007).

O gás de combustão sai da caldeira ainda carregando uma quantidade considerável de carga inorgânica em forma de cinzas. Um precipitador eletrostático realiza a retenção destas cinzas, impedindo que elas cheguem ao ventilador de sucção e, em seguida são readicionadas no sistema de evaporação. (MARINS, 2012).

5.6.3 CAUSTIFICAÇÃO

A fase de caustificação corresponde à etapa de transformação do licor verde em licor branco, passando primeiramente por um tanque para a retirada de impurezas em suspensão. A composição do licor verde é sulfeto de sódio (Na₂S) e carbonato de sódio (Na₂CO₃), reagente inativo no cozimento. Para sua caustificação, ocorre a adição de óxido de cálcio (CaO) para

converter o carbonato de sódio em hidróxido de sódio (NaOH), que junto com o Na_2S produzirá o licor branco (MARINS, 2012).

O óxido de cálcio (CaO) inicialmente reage com a água para formar o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Este último reage com o carbonato de sódio (Na_2CO_3) para formar o hidróxido de sódio (NaOH). O carbonato de cálcio (CaCO_3), também formado nesta reação, precipita e é separado do licor e encaminhado ao forno de cal onde a recuperação da cal acontece pela formação de dióxido de carbono e óxido de cálcio, que misturado com água forma novamente hidróxido de cálcio que retorna ao início da caustificação. O licor, neste ponto denominado licor branco, é armazenado em um tanque para ser reutilizado no processo para o cozimento da madeira no digestor, fechando o ciclo (MUNIZ & ANDRADE, 1999).

Desde as últimas 7 décadas ou mais, as indústrias de celulose em todo mundo têm se baseado nas caldeiras de recuperação para processar o licor residual do cozimento da madeira e produzir vapor que pudesse ser usado para o processo e para a cogeração de energia elétrica, sempre que a relação calor/potência assim o permite (CETESB; SMA, 2007; NAQVI; YAN; DAHLQUIST, 2010).

É possível afirmar a consolidação das caldeiras de recuperação como uma tecnologia desenvolvida, relativamente madura, que permite a operação com combustíveis de baixa qualidade e, por isso, vem sendo utilizada pelo setor há mais tempo que quaisquer outras alternativas, simbolizando um compromisso bem traçado entre gerador de vapor e reator químico, fazendo da unidade de recuperação uma etapa essencial (BARBELI, 2008; NAQVI; YAN; DAHLQUIST, 2010).

Entretanto, as caldeiras possuem alguns inconvenientes, pois apresentam muitas perdas, além de variação de rendimento conforme as condições de operação. Um exemplo são os geradores de vapor com grelhas fixas, que são tradicionalmente utilizados, mas mostram eficiência consideravelmente baixa - entre 50 e 60%, com características operacionais cíclicas (em função da remoção das cinzas) e ciclos de combustão de controle problemático. (BARBELI, 2008).

Outro ponto importante é o risco de explosões da água com smelt, que é o maior entrave existente de um ponto de vista operacional, já que se a água atinge o leito de smelt, o resultado é uma reação violenta que acarreta a ruptura da estrutura da caldeira. Sendo assim, as consequências econômicas são consideráveis, pois a caldeira de recuperação é o equipamento de maior valor agregado da fábrica de celulose, o que mostra quão importantes

são as perspectivas para as tecnologias alternativas ao uso de licor negro em configurações mais sustentáveis e eficientes energeticamente (NAQVI; YAN; DAHLQUIST, 2010).

No próximo tópico, são apresentados os fundamentos dos processos de aproveitamento do licor negro e também materiais lignocelulósicos como um todo. Discute-se as alternativas tecnológicas dentro do contexto das plataformas termoquímica e bioquímica das biorrefinarias, bem como as aplicações.

6. ALTERNATIVAS DE APROVEITAMENTO DO LICOR NEGRO

Faz-se necessário produzir um roteiro para um novo modelo de negócio que consolide a produção de celulose e papel como sustentável, proporcionando valor econômico adicional a cada árvore colhida, o que pode ser auxiliado pelo fato de que toda biomassa lignocelulósica é considerada como o potencial redutor da dependência do petróleo, em função do baixo custo e por ser constituída por macromoléculas ricas em carbono e hidrogênio de elevado potencial energético (FPAC, 2011; VIEGA, 2013).

Mundialmente conhecido por sua capacidade de produção de biomassa, o Brasil tem esse fato muitas vezes refletido na exportação de commodities agrícolas, no entanto, ainda que a produção e exportação de tais commodities sejam estratégicas, a agregação de valor à biomassa deve ser considerada como uma possibilidade para reduzir impactos ambientais e ainda criar conhecimentos técnico-científicos nacionais. Para isso, existem várias possibilidades de conversão da biomassa em energia ou produtos de interesse (Figura 9) (VAZ JUNIOR et al., 2011; MARTIN, 2013).

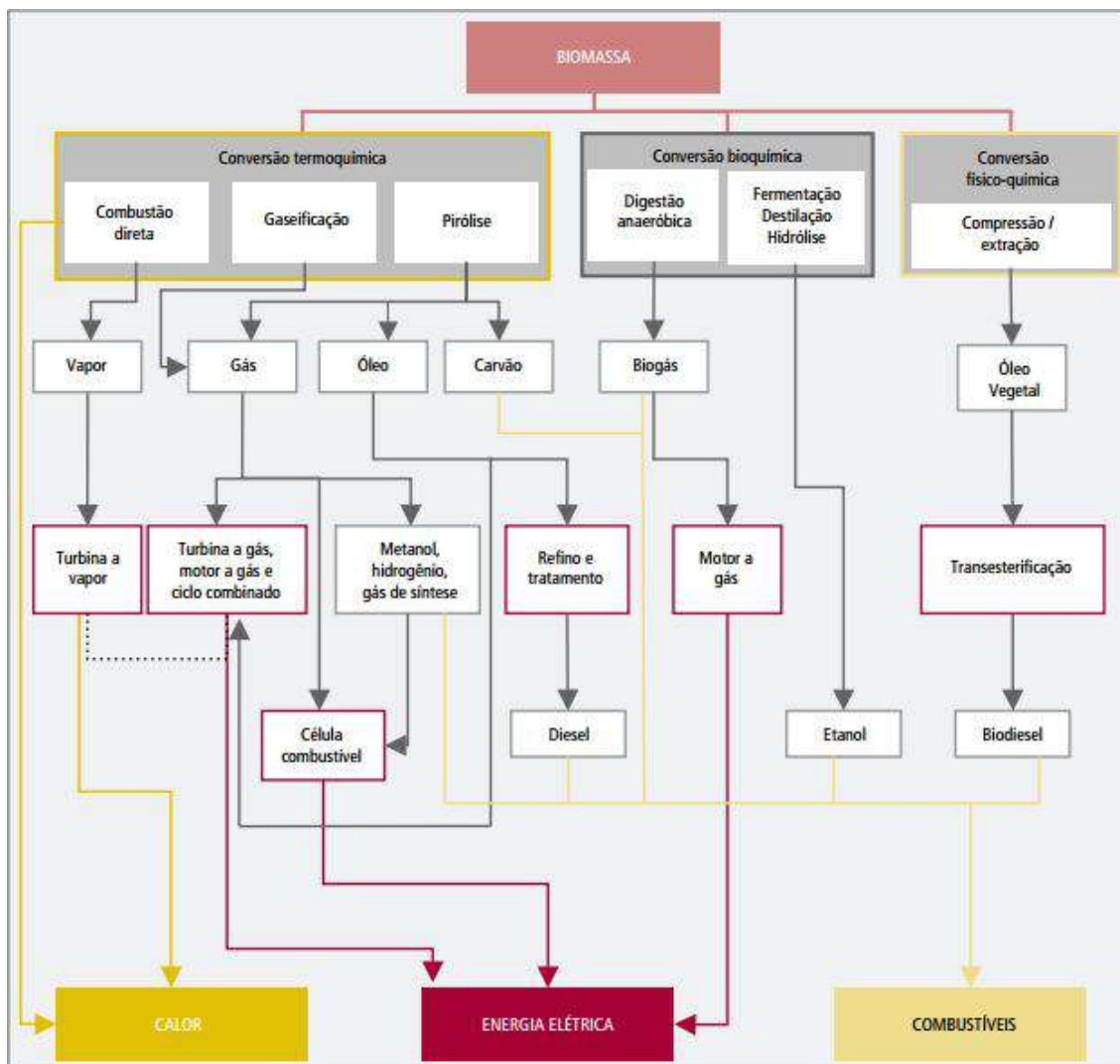


Figura 9. Rotas tecnológicas de conversão energética da biomassa.
Fonte: (MME; EPE, 2007).

Como pode ser visualizado na figura anterior, uma opção para agregar valor à biomassa, por exemplo, é a produção de combustíveis sintéticos a partir de materiais lignocelulósicos, que permitem a captura e armazenamento de CO_2 e a substituição de alguns produtos derivados do petróleo. Nos últimos anos, vem surgindo novos métodos de conversão da biomassa a combustíveis e químicos de interesse, em razão dos avanços nas áreas de processos químicos, engenharia e biotecnologia, inclusive com a alteração genética de microrganismos fermentadores ou de vegetais utilizados como fonte da biomassa, de modo a viabilizar a conversão a biocombustíveis. Estes fatos, somados ao preço elevado e a escassez previsível

do petróleo, têm impulsionado um grande interesse no mundo inteiro nas biorrefinarias (LIU et al., 2011, ICEP, 2011).

O termo biorrefinaria é relativamente novo, e há uma infinidade de conceitos dependendo da combinação de etapas de manufatura da matéria-prima para os produtos finais, no entanto, de um modo geral, refere-se ao uso das biomassas e seus resíduos, portanto com matérias-primas de fontes renováveis, de forma integrada e diversificada para a produção de combustíveis, produtos químicos, energia e outros materiais de interesse para mercado industrial, com a redução da geração de resíduos e emissões de gases nocivos (PEREIRA JR.; COUTO; SANTA ANNA, 2008; BAJPAI, 2013).

A idéia associada às biorrefinarias é análoga a das atuais refinarias de petróleo, apresentando diferenças como, por exemplo, o fato dos químicos de base biológica possuírem mais oxigênio, tornando a produção de certos produtos orgânicos mais acessível. Mas, para avaliar o real potencial de uma biorrefinaria em um dado contexto, é preciso analisar três fatores: matéria-prima, tecnologias de conversão e separação e o mercado dos produtos (TOWERS et al., 2007; PEREIRA JR.; COUTO; SANTA ANNA, 2008).

Os setores com melhores oportunidades de se beneficiar com as possibilidades técnicas e econômicas das biorrefinarias são o energético e o químico. O primeiro, através da produção de biocombustíveis e da geração de energia elétrica, e o segundo, por meio da obtenção de produtos químicos de alto valor. (TOWERS et al., 2007; VAZ JUNIOR et al., 2011).

Dentro desse contexto, o licor negro tem sido considerado como uma fonte indispensável e eficiente de bioenergia. A precipitação da lignina, a gaseificação, a pirólise rápida, a pelletização, torrefação de biomassa, são processos alternativos que, apesar de não serem inovadores do ponto de vista científico, vêm se tornando cada vez mais viáveis, sobretudo diante do aumento da produção de papel e celulose e, conseqüentemente, do consumo de energia elétrica e da geração de resíduos (HAMAGUCHI, 2012).

Estima-se que para cada 100 toneladas de celulose produzida, gera-se 48 toneladas de resíduos, dentre resíduos da madeira (base seca), provenientes do descascamento e picagem das toras e do peneiramento dos cavacos; resíduos do digestor, como alcali ativo, licor negro, entre outros. O valor considera as perdas no processo e que as toras são descascadas na floresta (SILVA, 2010; HAMAGUCHI, 2012). Cabe ressaltar que as cascas deixadas no campo tem um fator ambiental e econômico positivo, por serem ricas em Cálcio, evitando assim 30% da adubação de correção de solo (calcário) para o próximo ciclo de plantio. Deste modo, os demais resíduos

deixados no campo como galhos e pequenos toretes podem ser manuseados para fins energéticos, como há um grande excedente de energia elétrica em fábricas modernas, a remoção parcial de lignina, por exemplo, poderia ser uma alternativa ao aproveitamento desse material residual

A utilização de biomassas lignocelulósicas dentro do contexto de biorrefinaria pode destacar o uso de duas plataformas distintas: a plataforma bioquímica, que emprega processos biológicos e químicos na conversão dos açúcares extraídos das biomassas, e a plataforma termoquímica, cujo conceito já está inferido no nome, empregando a energia química armazenada para a conversão de biomassas na presença ou ausência de O₂ (PERVAIZ & CORREA, 2009).

A plataforma bioquímica possui como objetivo de sua aplicação a extração, separação ou conversão biológica de componentes elementares da biomassa para a produção de biocombustíveis e bioquímicos, e é representada pelos processos de hidrólise, digestão anaeróbica, e fermentação/destilação (SOUSA, 2010; CARDOSO, 2012), onde:

A hidrólise é um processo que sacarifica materiais celulósicos, ou seja, promove a ruptura das ligações entre as moléculas e liberação dos monômeros dos açúcares presentes no material (CARDOSO, 2012).

A digestão anaeróbica é um processo de degradação biológica da matéria orgânica por meio da atividade de diversos microorganismos na ausência de oxigênio.

A fermentação converte açúcares, principalmente glicose, frutose ou sacarídeos, em etanol e CO₂.

A destilação é um processo de mudança e reconstituição de estado físico, onde uma substância, inicialmente no estado líquido, é aquecida até atingir o ponto de ebulição, transformando-se em vapor, e novamente resfriada até que toda a massa retorne ao estado líquido (CARDOSO, 2012)

Os processos sucroalcooleiros e a extração de esteróis vegetais são exemplos de diferentes rotas tecnológicas pertencentes a esta plataforma (BAJPAI, 2013).

As rotas dessa plataforma possuem as condições mais adequadas para a produção de combustíveis líquidos derivados da biomassa, como o etanol (CARDOSO, 2012). Isso porque a madeira e os resíduos lignocelulósicos são constituídos principalmente por açúcares, os quais podem em última instância ser convertidos biologicamente a biocombustíveis ou outros produtos de base biológica. Tanto os monômeros da celulose quanto os da hemicelulose, podem ser utilizados como blocos de construção de diferentes e diversos produtos.

A partir da hidrólise total da celulose, obtêm-se somente glicose, que devido à existência de uma via metabólica comum e exclusiva na maioria dos seres vivos, pode ser biologicamente convertida em bioetanol, ácidos orgânicos, glicerol, sorbitol, manitol, frutose, enzimas, polímeros, entre outras substâncias. A glicose pode ser ainda convertida quimicamente ou enzimaticamente em hidroximetilfurfural, que é um importante intermediário para a produção de dimetilfurfural (DMF) (PEREIRA JR.; COUTO; SANTA ANNA, 2008).

Foram identificados os principais químicos de alto valor agregado que podem ser produzidos a partir dessas de conversões (Tabela 7).

Tabela 7. Principais químicos com valor agregado produzidos em biorrefinarias na plataforma bioquímica.

Aminoácidos	Ácidos carboxílicos	Polióis	Lactonas
Ácido aspártico	Ácido succínico	Glicerol	3-hidróxi- γ -butirolactona
Ácido glutâmico	Ácido fumárico	Arabitol	
	Ácido málico	Xilitol	
	Ácido itacônico	Sorbitol	
	Ácido levulínico		
	Ácido sacárico		
	ácido 2,5-dicarboxílico furano		

Fonte: Adaptado de BAJPAI (2013).

Sendo assim, no que se refere à celulose e papel, pode-se considerar duas estratégias de biorrefinaria: (1) a transformação completa da biomassa, gerando produtos com alto valor agregado, refletindo sobre o que é feito em refinarias petroquímicas; (2) ou a conversão eficiente de alguma fração da biomassa (como o licor negro, por exemplo) em combustível, energia, materiais e/ou produtos químicos, e usando a fração restante para produzir celulose (ICEP, 2011). De maneira geral, a plataforma de conversão bioquímica se torna vantajosa, pois gera químicos com grande especificidade e funciona em meio aquoso sob temperatura e pressão moderados, gerando por exemplo etanol, metano e butanol.

No entanto, como os açúcares estão envolvidos em uma matriz lignocelulósica complexa, que dificulta sua extração e, conseqüentemente, a sua conversão, estas vias requerem um pré-tratamento. E depois desta etapa, a fração sólida ainda precisa ser hidrolisada e fermentada, havendo várias alternativas de processos, com aumento da integração e potencial de redução de custos, mas também com o aumento da complexidade. São eles: Hidrólise e fermentação

separadamente; Sacarificação e fermentação simultaneamente; Sacarificação e cofermentação simultaneamente; e Conversão microbiana direta (BAJPAI, 2013).

Quanto aos pré-tratamentos, podem ser físicos (picadores, moagem), físico-químicos (auto-hidrólise: descompressão com vapor, com amônia ou com CO₂), químicos (com ozônio, ácidos diluídos ou concentrados, alcalino) ou com solventes (para dissolver a lignina) (CARDOSO, 2012).

Dessa maneira, com as exigências de substratos químicos específicos e pré-tratamentos da biomassa, apresentando ainda rendimentos considerados baixos, admite-se que há muitos desafios para superar de modo a consolidar a utilização dessas tecnologias (GREEN, 2010; BAJPAI, 2013).

É necessário esclarecer, no entanto, que o desenvolvimento dos tratamentos envolvidos na plataforma bioquímica, viabilizou o surgimento de uma tecnologia que ganhou destaque na área química e energética. Trata-se da extração da lignina, que será elucidada posteriormente neste trabalho

Já quanto a plataforma termoquímica, esta pode ser definida como um grupo de processos de tratamento térmico da biomassa, que utiliza a produção de gás de síntese ou bioóleo como um bloco de construção para a conversão destes em bioenergia, biocombustíveis ou bioquímicos (BAJPAI, 2013).

A gaseificação de licor negro, a pirólise ou liquefação da biomassa e a carbonização são exemplos das diferentes rotas tecnológicas dessa plataforma, onde:

A gaseificação é um processo que transforma um insumo líquido ou sólido em um gás, a temperaturas (processo abordado no capítulo seguinte deste trabalho);

A pirólise é um processo onde a biomassa é aquecida a temperaturas consideravelmente baixas, entre 500°C e 800°C, num sistema com ausência ou baixa taxa de oxigênio, o que resulta em um composto líquido com grande abrangência de carbono e uma parcela volátil composta por gases e vapores orgânicos condensáveis (CARDOSO, 2012);

E a carbonização é um processo que consiste na queima da biomassa com presença controlada de ar (CARDOSO, 2012).

Pode-se destacar nesta plataforma, a gaseificação da biomassa, tanto sólida, como no caso dos resíduos de madeira, quanto líquida, como no caso do licor negro, onde através de um processo térmico, pode convertê-la em um gás sintético composto principalmente por CO e H₂ com baixa quantidade de metano, CO₂ e água. Existem diferentes configurações de

sistemas dependendo do tipo de reator, nível de pressão, agente de gaseificação e tipo de aquecimento, que será melhor elucidado no próximo capítulo (SOUSA, 2010).

Há alguns exemplos de biorrefinarias implantadas pelo mundo (PEDESENVOLVIMENTO, 2012).

Suécia: As experiências realizadas no país estão voltadas à obtenção de energia e produção de diversos materiais e produtos químicos a partir de lignina, celulose, cascas e outros resíduos florestais. Um projeto destinado à produção de dimetil éter por meio de gaseificação de licor negro também está em andamento (PEDESENVOLVIMENTO, 2012).



Figura 10. Planta de gaseificação Värnamo, Suécia
Fonte: LORA, 2007.

Áustria: Planta de gaseificação em Güssing, Áustria. Composta por um gaseificador de leito fluidizado de duas zonas, que utiliza vapor como agente de gaseificação, e um motor a gás Jenbacher J620 GS. O poder calorífico do gás de gaseificação é 12 MJ/Nm^3 e a eficiência elétrica do conjunto é de aproximadamente 30% (LORA, 2007).



Figura 11. Planta de gaseificação Güssing, Áustria
Fonte: LORA, 2007.

As combinações de diferentes matérias-primas, tecnologias e processos de conversão, e do portfólio do produto final, associadas a qualquer uma destas plataformas são virtualmente

ilimitadas, e costumam ter diferentes configurações simuladas em programas computacionais específicos. Além disso, não existe fronteira definida entre esses dois conceitos de tecnologia, tanto que poderia existir muitas interações sinérgicas que maximizassem o valor ambiental e econômico dos produtos, como exemplo as biorrefinarias híbridas. Nelas há a integração de um processo termoquímico com outro biológico, por isso chamam-se suas configurações de processo híbrido termoquímico-biológico. É possível citar como exemplo desse hibridismo, a gaseificação seguida da fermentação do gás resultante, ou a pirólise rápida seguida da hidrólise ou fermentação do bio-óleo gerado no processo (BROWN, 2006).

A decisão final sobre a produção de biocombustíveis, bioquímicos e bioenergia irá depender da disponibilidade da matéria-prima, do conhecimento tecnológico, de políticas regionais, e das regulamentações e dinâmica do mercado. Um dos principais destaques dessas tecnologias de utilização de fontes renováveis, é o fato de permitir que o ciclo do carbono se encerre em um tempo muito inferior que no caso dos produtos de fontes fósseis. Observa-se na figura a seguir, a esquerda, com o fluxo de materiais petroquímicos e a direita, com o fluxo de materiais da indústria biotecnológica, que a função que determina o período da conclusão desse ciclo, mostra um período para tal de 1 a 100 milhões de anos para materiais petroquímicos, enquanto que a partir de fontes renováveis os processos biotecnológicos encerram o mesmo em cerca de 1 a 100 anos (MARTIN, 2013).

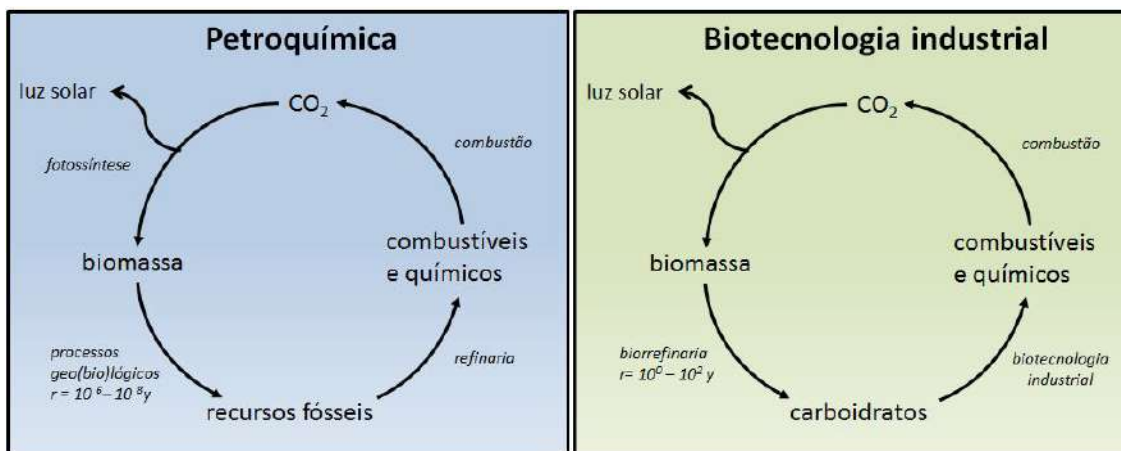


Figura 12. O ciclo do carbono aplicado aos bens de consumo e combustíveis conforme a fonte dos matérias usados

Fonte: Adaptado de van Maris (2006)

O estudo “Bio-pathways” da Associação de Produtos Florestais do Canadá (FPAC) mostra que os mercados vão continuar a existir para os produtos tradicionais, como papel e celulose.

Enquanto isso, as novas tecnologias terão nichos de mercado menores, mas gerando um valor muito mais elevado. As usinas integradas poderiam produzir até cinco vezes mais não só empregos como plantas de bio-energia independentes (FPAC, 2011).

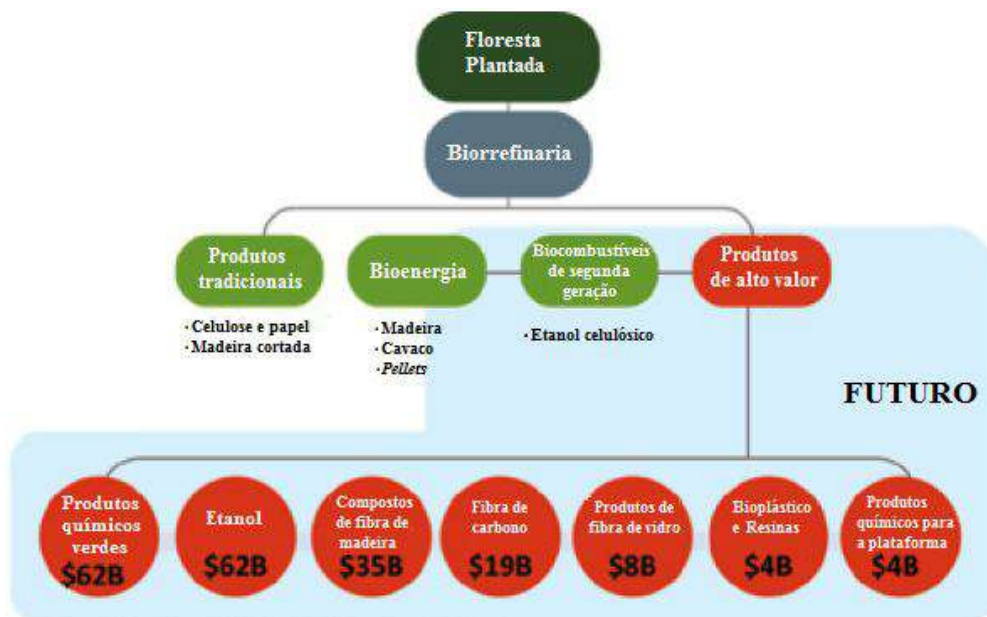


Figura 13. Produtos potenciais no mercado mundial.

Fonte: (FPAC, 2011).

A maioria das tecnologias de conversão de biomassa em produtos de interesse ainda requer um significativo avanço no desenvolvimento para cumprir com os critérios técnico-econômicos necessários a esse investimento. Algumas das questões-chave são: o nível de desenvolvimento, o custo de capital, o custo de operação e manutenção, o rendimento do produto, a escala atual do processo, as necessidades de infra-estrutura, os subprodutos e resíduos gerados (TOWERS et al., 2007).

Dentre as alternativas existentes, neste trabalho discute-se a possibilidade de emprego da gaseificação e da extração da lignina do licor negro.

7. GASEIFICAÇÃO

A gaseificação, como mencionado anteriormente, é o processo de conversão de combustíveis sólidos ou líquidos em gasosos, envolvendo vapor e ar, ou oxigênio, em quantidades inferiores à estequiométrica (mínimo teórico para a combustão), que levam a oxidação parcial

do combustível. Tratando-se de um processo bastante antigo, a gaseificação tem como objetivo a produção de um combustível gasoso cujo transporte seja mais simples, a combustão mais eficiente e também que possa ser usado como matéria-prima para outros processos (FERREIRA, 2008; OLIVEIRA, 2014). Dentre as aplicações dos gases produzidos (FERREIRA, 2008), tem-se:

- Combustíveis em caldeiras, fornos de cal, motores a gás;
- Redutor direto em fornos siderúrgicos;
- Matéria-prima para produção de gás de síntese (syngas) para formação de metanol, etanol, amônia, álcoois em geral, entre outros.
- Geração de energia elétrica em turbinas a gás

Boerrigter & Rauch (2006) apresentaram a forma de obtenção dos produtos da gaseificação, de acordo com uma classificação dos gases formados, em função da temperatura do processo:

- o produto gasoso, considerado um gás pobre, formado entre 800 e 1000°C e composto por CO, H₂, CH₄ e hidrocarbonetos e com potencial de gerar eletricidade e gás natural sintético (GNS);

- e o gás de síntese (syngas), formado entre 1200 e 1400°C, composto por CO e H₂, com os quais é possível formar os combustíveis Fitcher-Tropsch, Metanol, DME (dimetil éter), Amônia, Hidrogênio, químicos renováveis e energia elétrica (Figura 13).

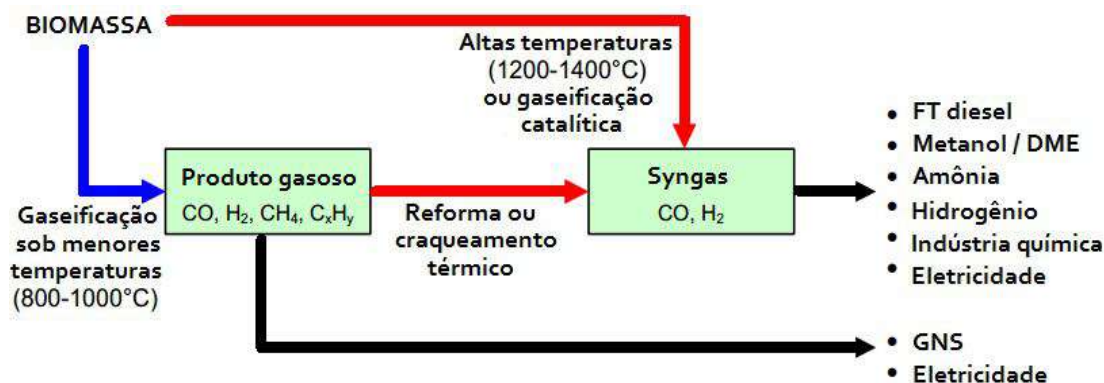


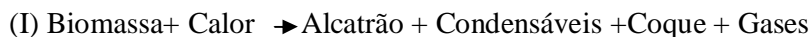
Figura 14. Diferença entre Syngas e Produto gasoso e suas aplicações.

Fonte: Adaptado de BOERRIGTER & RAUCH (2006)

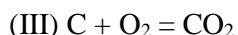
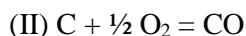
Durante o processo de gaseificação, há a decomposição térmica de grande parcela do material de alimentação formando gás, porém pequenas quantidades de subprodutos são também

formadas, incluindo alcatrão, cinzas e carvão (OKAMURA, 2013). O processo é dividido nas seguintes etapas (CENBIO, 2002):

1. Pirólise, onde o material é termicamente decomposto a temperaturas próximas de 600°C e ausência de oxigênio, havendo formação de cinzas e carvão.

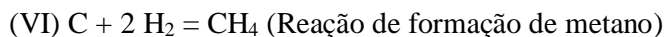
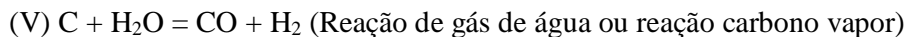
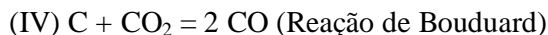


2. Oxidação parcial do carbono fixo do combustível, parte que constitui a fonte de energia térmica para o processo de volatilização e gaseificação.

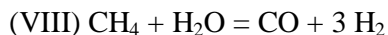


3. Gaseificação, onde ocorre as reações heterogêneas entre os gases e o coque residual, e as reações homogêneas entre os produtos já formados (CO_2 , H_2 e vapor de água).

- Reações Heterogêneas



- Reações Homogêneas



4. Craqueamento do alcatrão – processo de destruição térmica das moléculas dos compostos que formam o alcatrão com a obtenção de CO , CO_2 , CH_4 e outros gases como produtos.



5. Oxidação parcial dos produtos do estágio de pirólise.



As etapas da gaseificação podem transcorrer tanto em diferentes regiões do gaseificador como em todo seu volume de maneira simultânea, conforme o processo de gaseificação for organizado (movimento relativo da biomassa e do gás de gaseificação). Os processos químicos que ocorrem durante a gaseificação não se limitam às reações químicas apresentadas, no entanto, com base nelas é possível inferir importantes conclusões:

- O acréscimo de vapor de água ao ar de gaseificação causa o aumento no conteúdo de hidrogênio e de monóxido de carbono no gás resultante, como demonstrado nas equações V, VII e VIII.

- De acordo com a equação VI, o aumento da pressão favorece a formação de metano, em razão da diminuição do número de moles ao se passar dos reagentes aos produtos.

Em alguns casos especiais é possível gaseificar um combustível sólido utilizando oxigênio puro ou ar enriquecido com este gás, diminuindo assim as perdas de energia associadas à presença de gases inertes, como é o nitrogênio, cujo volume no ar atmosférico representa quase 80%. Como resultado do processo, há a formação de CO, CO₂, CH₄ e cinzas, produzido, neste caso apresenta um poder calorífico mais elevado, porém o elevado custo de produção de oxigênio é uma importante limitação econômica desta alternativa (CENBIO, 2002).

Segundo Oliveira (2014), para se instalar uma planta de gaseificação são necessários os seguintes setores e equipamentos:

- Setor de pré-processamento, para estoque, transporte e redução da biomassa ao tamanho adequado;
- o gaseificador propriamente dito, comportando uma seção de alimentação apropriada para não ocorrer vazamento de gás;
- setor de tratamento do gás, com limpeza e, se necessário, resfriamento;
- sistema de controle;
- e setor de tratamento dos resíduos, com disposição adequada dos mesmos.

Diversos tipos de gaseificadores foram projetados e desenvolvidos, até então, a fim de atender as necessidades de gases a serem obtidos e as peculiaridades das características da matéria-prima. A classificação dos gaseificadores pode ser realizada segundo suas características operacionais, tais como (OLIVEIRA, 2014):

- Poder calorífico do gás produzido: baixo poder calorífico, até 5 MJ/Nm³, médio Poder Calorífico, de 5 a 10 MJ/Nm³ e alto Poder Calorífico, de 10 a 40 MJ/Nm³;
- Tipo de agente oxidante: ar (que contém nitrogênio), vapor d'água e oxigênio (livres de nitrogênio);
- Pressão de Trabalho: baixa pressão (atmosférica), pressurizados (até 6 MPa, 59,2 atm);
- Natureza da Biomassa: carvão, resíduos urbanos, biomassa, etc.

Além desses fatores, as condições de tipo de forno de gaseificação, forma de fornecimento de energia ao processo, introdução ou não de vapor de água em combinação com o comburente (ar, O₂), tempo de retenção da carga e sistema de retirada de gases e outros produtos, serão

determinantes na composição dos gases e a produção concomitante de combustíveis sólidos (carvão) e líquidos condensáveis (pirolenhosos) CENBIO, 2002).

A temperatura de gasificação é um dos fatores mais influentes na composição do gás e nas suas propriedades. Elevadas temperaturas resultam no aumento da produção de gás de síntese devido a uma maior eficiência de conversão. Uma vez que as reações de gasificação ocorrem ao mesmo tempo, o conteúdo e taxas de H₂, CO, CO₂ e CH₄ no gás são afetadas pela temperatura e pressão parcial dos reagentes. Com temperaturas acima de 750-800 °C, as reações endotérmicas de produção de H₂ (reforma de vapor e água-gás) resultam no aumento do teor de H₂ e numa diminuição no conteúdo de CH₄ com um aumento da temperatura. Para temperaturas acima de 850-900 °C, predominam as reações de “reforming” de vapor, resultando no aumento do teor de CO. Temperaturas elevadas também contribuem para a destruição dos alcatrões, levando a uma diminuição do seu teor e a um aumento no rendimento do gás (BOERRIGTER & RAUCH, 2006; VIEGAS, 2013).

Sistemas de gasificação que utilizam o ar são fáceis de operar, mas geram um gás com alto teor de nitrogênio (42 – 60 %), sendo considerado pobre para a produção de eletricidade e vapor de água, pois leva à diminuição do poder calorífico (3,5-7,8 MJ/Nm³). Se acoplados a um ciclo de turbina a gás, passam a necessitar de um sistema de compressão do gás combustível para ser usado na câmara de combustão da turbina a gás, a menos que opere em condições de pressurização. Se, no entanto, for utilizado o oxigênio puro como agente oxidante, obtém-se um gás de síntese que poderá ser posteriormente transformado num combustível líquido, além de possuir poder calorífico mais elevado que no sistema com ar atmosférico. Esse sistema, no entanto, apresenta altos custos para a utilização do oxigênio (SANTOS, 2007; HOFFMAN, 2010; VIEGAS, 2013).

No tocante à pressão, a operação dos gaseificadores pode ocorrer em valores próximos a pressão atmosférica (de 200 a 400 kPa), ou com alta pressão (acima de 1500 kPa) (SANTOS, 2007).

Conclusões sobre um efeito específico e isolado da alteração nas condições de operação são difíceis de serem inferidas, pois existe uma correlação muito complexa entre as diferentes variáveis operacionais. Hoffman (2010) exemplifica este fato, afirmando que um aumento da pressão, leva a um aumento da velocidade de reação, o que leva a um aumento da temperatura de reação, o que, por sua vez, favorece reações cujo aumento da pressão não beneficiaria.

Dentre os gaseificadores em comercialização ou em fase de desenvolvimento atualmente, a maioria pode ser enquadrado segundo o tipo de leito: de leito fixo; de leito fluidizado: borbulhante ou circulante; e de leito de arraste (FERREIRA, 2008; VIEGAS, 2013).

Gaseificador de leito fixo

A designação de leito fixo deve-se a operação ser constante em condições estacionárias. Indicados para projetos de pequeno porte, nesta configuração o combustível a ser gaseificado só se move por ação gravitacional (CENBIO, 2002; VIEGAS, 2013).

De acordo com uma pesquisa realizada na Europa, Estados Unidos e Canadá, os gaseificadores de leito fixo representam a maioria dos projetos em operação ou em construção, sendo 75% de co-corrente e 2,5% de contracorrente, e os demais são em 20 % do tipo fluidizado ou circulante e 2,5 % de outros tipos (CENBIO, 2002; BASU, 2010).

Esses gaseificadores podem ser divididos em três tipos: contracorrente (updraft), co-corrente (“downdraft”) e correntes cruzadas (“crossdraft”). Estes gaseificadores apresentam características diferentes em relação à operação e emissões de alcatrões (VIEGAS, 2013).

A escala de gasificadores de leito fixo são na maioria pequenas, a biomassa é alimentada pelo topo e vai passando pelos seguintes processos: secagem, pirólise, carbonização, gasificação e combustão. É retirado o gás produzido do topo e a cinza do fundo do reator, para evitar a fusão da cinza é introduzido ar e vapor ajudando a conversão do combustível carbonizado (VIEGAS, 2013).

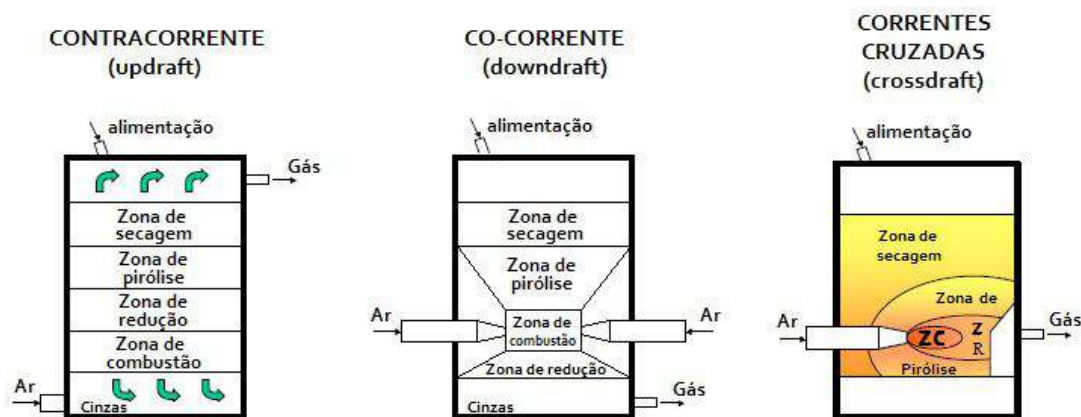


Figura 15. Gaseificadores de leito fixo.
Fonte: Adaptado de LORA (2007).

Gaseificador de leito fluidizado borbulhante

O gaseificador de leito fluidizado foi desenvolvido para solucionar problemas relacionados com o teor de cinza, em materiais a gasificar e para melhorar a eficiência da gasificação, uma vez que a eficiência do reator de leito fluidizado apresenta uma eficiência superior à do reator de leito fixo, cerca de cinco vezes maior (BASU, 2010).

Neste reator podem ser utilizados diferentes tipos de combustíveis devido à sua flexibilidade. Os processos de secagem, pirólise e gasificação ocorrem em simultâneo. Caracteriza-se por apresentar temperatura constante em todo o reator, um coeficiente de transferência de calor elevado e emissão reduzida de produtos poluentes (VIEGAS, 2013).

Num gaseificador de leito fluidizado utiliza-se um material como meio fluidizante, normalmente areia que arrasta consigo a biomassa, permitindo um maior contacto entre a biomassa e o elemento oxidante (VIEGAS, 2013).

Gaseificador de leito fluidizado circulante

Num gasificador de leito fluidizado circulante, as partículas sólidas existentes no gasificador, que se encontram num fluxo ascendente, são transportadas até ao ciclone. As partículas são separadas da corrente de gás retornando ao tubo de saída, ficam a circular até atingirem um diâmetro inferior ao diâmetro de corte do ciclone e são arrastadas juntamente com o fluxo de gás. Pode ocorrer uma segunda situação, em que as partículas apresentam um diâmetro superior ao diâmetro da maior partícula arrastada pelo fluxo de gás no tubo de saída e permanecem no fundo do reator o que faz com que ocorra uma maior concentração de matéria sólida (VIEGAS, 2013).

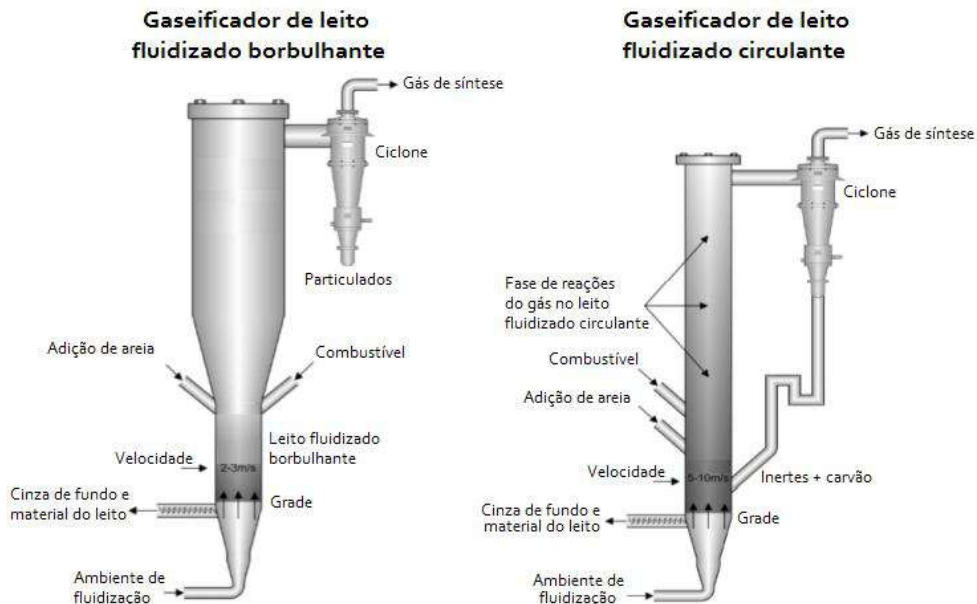


Figura 16. Gaseificadores de leito fluidizado
 Fonte: Adaptado de FERREIRA (2008)

Gaseificador de leito de arraste

No gaseificador de leito de arraste a biomassa é introduzida em pequenas partículas em corrente utilizando como agente de oxidação o oxigênio ou ar e vapor. O gaseificador de fluxo de arraste (figura 16) apresenta um filtro onde é feita a separação e reciclagem das pequenas partículas (<100 mm) do combustível onde são arrastadas pelos gases de combustão. O aquecimento ocorre a temperaturas elevadas entre 1300-1400°C de forma a remover os alcatrões e a cinza. Este tipo de reator foi desenvolvido para a utilização do carvão uma vez que a biomassa apresenta custos elevados na redução do teor de humidade e o tamanho das partículas (VIEGAS, 2013).



Figura 17. Esquema do gaseificador de fluxo de arraste
 Fonte: Adaptado de FERREIRA (2008)

A gaseificação, dentro do contexto da plataforma termoquímica, tem-se mostrado a tecnologia mais interessante e viável, já que a utilização de gás de síntese (syngas) oferece a oportunidade de fornecer uma ampla gama de combustíveis e de produtos químicos ambientalmente limpos (figura 17) (WENDER, 1996).

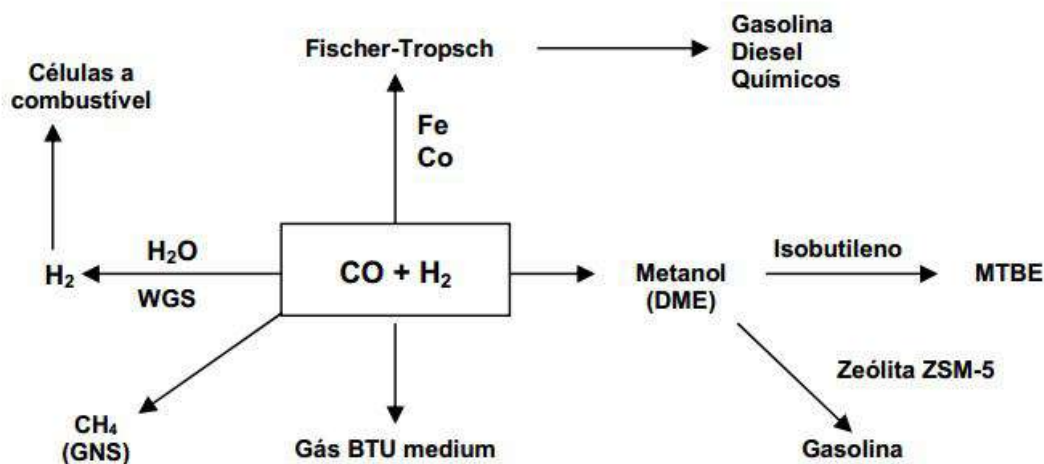


Figura 18. Principais usos comerciais do gás de síntese
 Fonte: (WENDER, 1996)

Segundo Santos (2007), o desenvolvimento do processo de gaseificação do licor negro em escala industrial, surgiu a partir da década de 90. Como exemplo de aplicação desse processo, é possível citar o gaseificador de resíduo de madeira, de Joutseno, na Finlândia. A crise do petróleo na década de 80 viabilizou a instalação de gaseificadores de biomassa para produção de um

combustível alternativo em algumas fábricas de celulose. A unidade pioneira, com conceito CBF (leito fluidizado circulante), foi fornecida em 1983 pela Ahlstrom Pyroflow (hoje Foster Wheeler) para substituir o combustível fóssil no forno de cal de Wisaforest, Finlândia. Na mesma década ainda, tecnologias similares foram instaladas posteriormente em duas fábricas na Suécia (Norrundet Bruks AB e ASSI Karlsborg) e uma em Portugal (Portucel, Rodao). Por incentivos à utilização de biomassa, um gaseificador Götaverken (hoje Metso) funciona desde 1987 na fábrica Södra Cell Värö, Suécia. Mais recentemente, a fábrica da Metsä Fibre (antes Metsä Botnia) em Joutseno, Finlândia, iniciou a operação de um gaseificador para substituir 100% do gás natural no forno de cal. A planta foi fornecida pela Andritz/Carbona e tem uma capacidade instalada de 48MWth. O processo faz uso de resíduos florestais e industriais como casca e lascas de madeira, secados antes da gaseificação (HAMAGUCHI, 2012).



Figura 19. Planta Andritz em Joutseno, Finlândia
Fonte: (ANDRITZ AG, 2012)

Para o licor negro, o sistema de gaseificação promete ser uma alternativa para a caldeira Tomlinson de recuperação ou mesmo um complemento para que não fiquem sobrecarregadas. Trata-se de uma tecnologia bastante promissora tanto do ponto de vista da recuperação química quanto de recuperação energética, além de possibilitar a formação de diversos produtos de interesse comercial (Figura 19).

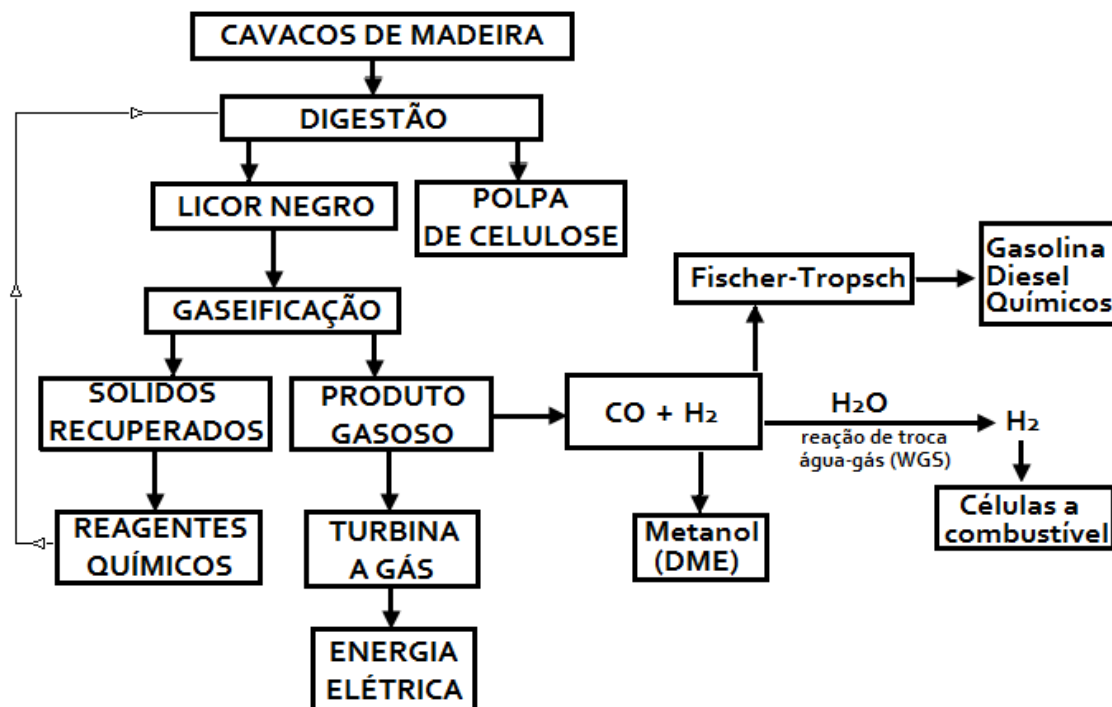


Figura 20. Fluxograma simplificado da gaseificação do licor negro
 Fonte: Adaptado de WENDER (1996)

Nestes últimos anos, intensos esforços têm sido realizados para desenvolver tecnologias de recuperação alternativa, baseadas na gaseificação do licor negro, ou outras vias, para complementar ou substituir o sistema de recuperação convencional. No Gráfico 2, seguem as projeções de crescimento desse método no mundo.

A tecnologia mais viável comercialmente no momento é o gaseificador de leito de arraste pressurizado, que opera a temperaturas acima dos pontos de fusão dos químicos inorgânicos. O gás gerado é separado do smelt no quench, onde este cai e é dissolvido para formar o licor verde. A maioria dos sistemas desenvolvidos para a gaseificação do licor negro, tiveram como objetivo a utilização do gás de síntese em uma turbina a gás para geração de energia elétrica. (IAE BIOENERGY, 2007).

A empresa sueca Chemrec, especializada em gaseificação de licor negro, desenvolveu o modelo utilizado hoje como base para esse processo. No ano de 2012, essa empresa assinou um acordo de cooperação com a Tianchen Engineering Corporation, a TCC, para comercialização global da tecnologia de gaseificação de licor negro, oferecendo a concepção, engenharia, aquisição e construção de serviços, bem como garantias de desempenho global, o

que mostra que as empresas fabricantes dessa tecnologia já acreditam na maturidade da técnica para comercialização (IAE BIOENERGY, 2007, PÁGINA SUSTENATÁVEL 2012).

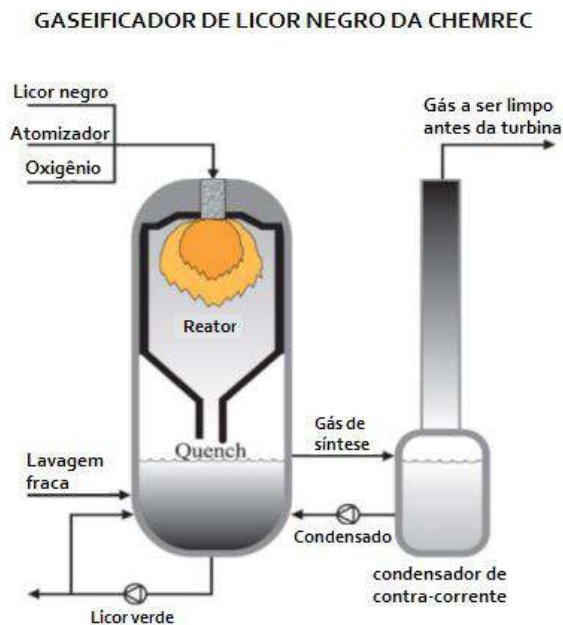


Figura 21. Tecnologia de gaseificação de licor negro da Chemrec
Fonte: Adaptado de FERREIRA (2008).

Outro fato importante de ser ressaltado, é que a gaseificação do licor negro tem sido analisada também no contexto da cogeração por diferentes pesquisadores. Através da cogeração, é possível utilizar ciclos a vapor de acordo com as alternativas de ciclo com turbinas de contrapressão, empregado de forma integrada a processos produtivos e o ciclo de turbinas de condensação e extração, que operam de forma isolada ou integrada ao processo produtivo também (CARDOSO, 2012). Já o Ciclo Combinado com Gaseificação Integrada (Integrated Gasification Combined Cycle – IGCC) tem se desenvolvido a partir da combinação de duas tecnologias: a geração de energia em ciclo combinado e a gaseificação de combustíveis sólidos ou líquidos (HOFFMAN, 2010).

De acordo com DEMIRBAS (2002), o uso de turbinas a gás alimentadas pelo gás de síntese proveniente da gaseificação do licor negro tem potencial para produzir energia com muito mais eficiência (74%) do que as convencionais caldeiras de recuperação (64%) (DEMIRBAS, 2002). Esses valores são ainda superiores aos apresentados por BASU (2010), quando comparou a eficiência termodinâmica na geração de energia em duas rotas de processamento de biomassa, uma por combustão em caldeira com 95% de eficiência e outra para gaseificação

com 80%. Sua análise considerou a aplicação da gaseificação integrada em ciclo combinado, onde obteve eficiência de 63,8% para esta configuração, enquanto que apresentou 54,4% para a planta de gerador de vapor.

Um entrave na utilização da gaseificação se encontra no fato de que alguns elementos devem ser filtrados para que se possa utilizar o gás oriundo da gaseificação sem que prejudique um motor ou turbina, no caso: o alcatrão, as cinzas volantes e os óxidos de nitrogênio. Além disso, essas partículas que vão surgindo em suspensão durante a gaseificação, são também considerados como obstáculos para certas aplicações do gás obtido, como síntese química (VIEGAS, 2013; OLIVEIRA, 2014).

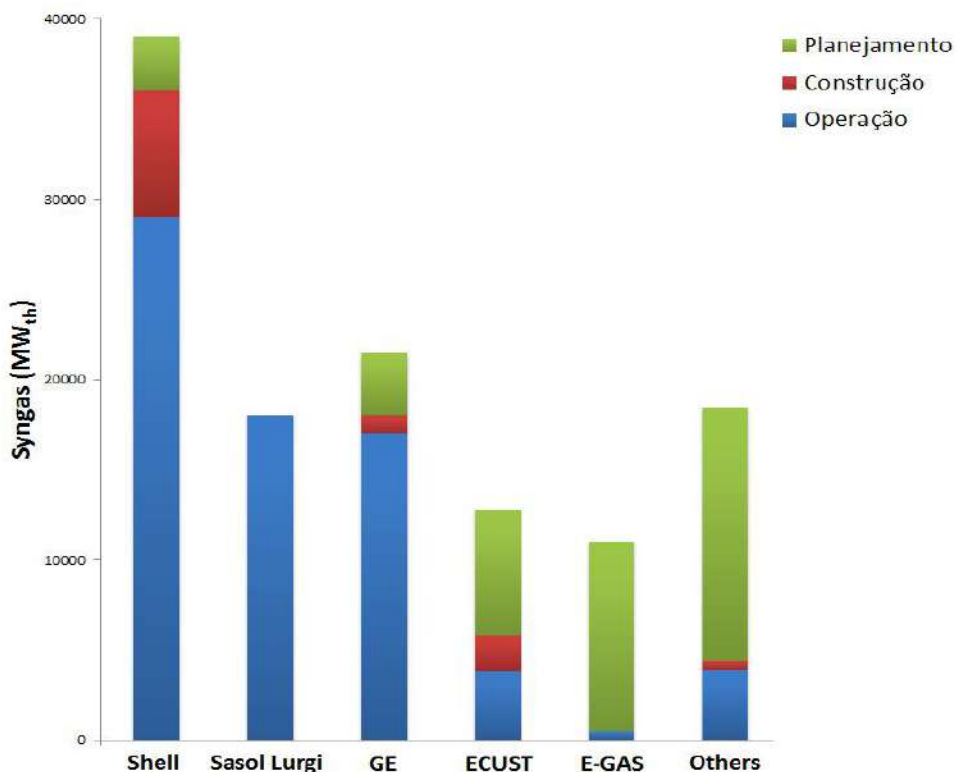


Gráfico 2: Capacidade e projeções para o crescimento da Gaseificação, por tecnologia.
Fonte: Adaptado de DOE/NETL (2010).

Whitty (1997) apresentou a influência do aumento na pressão sobre as reações de gaseificação de licor negro em sistema pressurizado, demonstrando que dessa forma, aumenta-se também a eficiência das reações.

Näsholm e Westermarck (1997) realizaram um estudo comparativo entre um sistema híbrido que utiliza parte do gás produzido no gaseificador de licor negro para a queima em uma caldeira de vapor com ciclo de “Rankine” para geração de vapor e um sistema de ciclo combinado integrado a gaseificação (o IGCC - Integrated Gasification Combined Cycle) . Eles verificaram que a potência dobrou quando com a utilização desses sistemas, comparando-se com o ciclo convencional, no entanto, concluíram que ainda há dificuldades na aplicação desses sistemas no tocante à limpeza do gás.

Segundo MAUNSBACH et al. (1999), a utilização de gases de operação de gaseificação de licor negro em sistemas de co-geração com turbinas a gás, em ciclos combinados, resulta uma eficiência entre 40 e 60%.

Larson et al. (2003) analisaram as possibilidades de comercialização da tecnologia do ciclo de cogeração BLGCC (Black Liquor Gasifier Combined Cycle) de acordo com as perspectivas, custos e benefícios para comercialização. Baseando-se em duas configurações, um projeto de gaseificação com alta temperatura e outro a baixa temperatura, conferindo melhoras nesse sistema, quando comparado ao convencional, no que diz respeito a parte energética e emissão de gases.

Brown (2006) demonstrou algumas perspectivas para biorefinarias baseadas em processos híbridos, ou seja, termoquímico-biológicos, configurados para biomassas lignocelulósicas. Uma rota foi proposta através da gaseificação seguida da fermentação do gás de síntese, com consequente transformação completa em CO e H₂, simulando um cenário para o uso deste na produção de polihidroxialcanoato (PHA), polímero biodegradável e biocompatível com potencial uso na indústria de embalagens e médico-farmacêutica. Gerando uma estimativa de custo de produção correspondente à média dos polímeros derivados do petróleo, e mais em conta que só advindos da fermentação da glicose, cerca de 76% a menos.

Santos (2007), analisou um sistema de cogeração de energia a partir da gaseificação do licor negro, realizando balanços de massa, energia e exergia, por meio de um simulador comercial (HYSYS© 2.2 da Hyprotech) para avaliar a influência da composição dos gases obtidos no gaseificador sobre as perdas exérgicas no sistema de cogeração. Os resultados mostraram a influência da constituição gasosa, sobretudo relacionado à presença de água, hidrogênio e monóxido de carbono, verificado pelas perdas exérgicas analisadas, sendo maiores no combustor.

De acordo com BARBELI (2008) foi desenvolvido um projeto de um gaseificador de leito borbulhante com transferência de temperatura através de um trocador de calor imerso no leito, em meados da década de 90, por uma empresa norte americana, a Manufacturing and Technology International. Utilizado com biomassa primeiramente, depois um projeto piloto foi desenvolvido em uma planta de celulose, na qual cerca de 3t/h de lixívia era gaseificada com relativo sucesso.

Consonni, Katofsky e Larson (2009) apresentaram um estudo de biorrefinarias integradas a indústria de celulose, baseado na gaseificação de licor negro e resíduos de madeira em 7 configurações diferentes de operação, todas incluindo injeção de oxigênio, a altas temperaturas e sistema de resfriamento do gás, cujas variáveis de configuração foram a produção de três combustíveis diferentes, dimetiléster (DME), combustíveis via Fischer-Tropsch e alcoóis mistos ricos em etanol, uso de gaseificador de leito fluidizado e uso em ciclo combinado, inferindo todas as possibilidades e potenciais que essas configurações podem oferecer.

Carreiro (2009), analisou as exergias dos fluxos dos produtos das reações químicas da combustão do licor negro em caldeiras de recuperação, além de avaliar a eficiência racional do conjunto, e obteve como resultado, eficiências exergéticas insatisfatórias para esse gerador de vapor, comparadas com as eficiências exergéticas analisadas em caldeiras de força que utilizam como combustível gás natural e/ou óleo, justificando como sendo uma consequência do baixo poder calorífico do licor negro, e seu alto teor de umidade, fazendo parte do fluxo exergético das caldeiras ser destruído na reação de combustão do licor negro.

Hoffman (2010) analisou a maturidade e os custos da tecnologia IGCC, com e sem CCS (captura e armazenamento de carbono), a fim de averiguar se essa rota possui realmente o potencial de ser instalada em grande escala no curto prazo e, assim, garantir a possibilidade de utilizar o carvão para geração de eletricidade, sem comprometer o esforço de reduzir as emissões de CO₂.

Outras tecnologias alternativas também tem potencial dentro das biorrefinarias. Outros esforços por parte das indústrias e instituições em busca de soluções para a produção de biocombustíveis, bioquímicos e biomateriais, tem se voltado para a extração da lignina do licor negro.

8. EXTRAÇÃO DA LIGNINA

A indústria de base florestal produz enormes quantidades de lignina em suas operações de polpação. O principal objetivo, nesses processos, é sempre liberar as fibras de celulose presentes na madeira, e o licor restante da polpação acabará contendo a lignina liberada, junto dos carboidratos e extrativos da madeira (CHRISTOPHER, 2013).

Por muitos anos, a lignina foi considerada como um produto residual desse processo de polpação, no entanto, mais recentemente, diversas pesquisas tem auxiliado no surgimento de processos alternativos para a separação das fibras celulósicas da lignina, com o objetivo tanto de produzir materiais de alto valor agregado, como de utilizar-la como um combustível de alto poder calorífico (LUONG et al., 2012; CHRISTOPHER, 2013). No caso da lignina presente no licor negro, ela poderia ser utilizada pela indústria como um combustível alternativo ao óleo combustível consumido no forno de cal, por exemplo, ao invés de ser queimada na forma de licor negro dentro da caldeira de recuperação. As modernas plantas de celulose já não podem mais desperdiçar todo licor produzido no processo de polpação. Dentre as alternativas para aproveitar a lignina, pode-se citar seu uso como aditivo em concretos, agente surfactantes, adsorventes, fertilizantes e borrachas. Ela também tem sido utilizada em misturas de polímeros como polipropileno, polietileno e poliestireno, ou mesmo como monômero para a síntese de uma variedade de polímeros com inúmeras aplicações (LUONG et al., 2012).

A idéia de separar lignina do licor negro tem início na década de 1940, quando Tomlinson and Tomlinson testaram a carbonação do licor fazendo uso de gases contendo CO₂. Desde então, outras contribuições surgiram para aperfeiçoar o processo. A tecnologia tem o intuito não só para “desafogar” a caldeira de recuperação (ou aumentar produção de polpa), mas também para produzir um biocombustível sólido de bom poder calorífico. O método de precipitação da lignina por acidificação, utilizando ácido mineral e CO₂, foi aperfeiçoado pela STFI (hoje Innventia) e Universidade de Chalmers e atualmente é comercializada pela Metso (Lignoboost). Em 1996 a STFI e a Universidade de Chalmers deu início ao programa denominado como “kam – fábrica de celulose ecocíclica”, que teve como objetivo incentivar o desenvolvimento de práticas ambientalmente aceitáveis buscando a produção de celulose branqueada de alta qualidade, implicando assim, o menor emprego de capital e fontes não renováveis no processo (HAMAGUCHI, 2010).

No decorrer de 1997, duas idéias foram primordiais para geração de futuras vantagens técnicas e econômicas significativas, sendo elas:

- a retirada dos elementos do processo antes de cozinhar;
- a obtenção da lignina a partir do licor negro;

Esse último torna propício o aumento da capacidade de produção a menores custos, se comparado a melhorias como a reconstrução e ampliação da caldeira de recuperação. Já a outra está ligada ao aumento da receita pela utilização da lignina como combustível e fontes de químicos.

Em 1999 os experimentos começam em Chalmers.

A porcentagem de remoção de lignina pode ser limitada pela geração de vapor na caldeira de recuperação, pois cerca de 60% do poder calorífico do licor negro é atribuído à lignina. O Ministério da Economia da Finlândia mostrou interesse em dar suporte para implantar uma planta de demonstração em uma fábrica de celulose no país. Saindo do papel, o combustível poderia substituir parte do gás natural que o forno de cal consome. (HAMAGUCHI, 2012). Atualmente, existe uma planta piloto deste processo em operação na fábrica de celulose sueca Bkhammar e já foi feito um teste industrial para a queima da lignina no forno de cal na fábrica. Monstera, também na Suécia. No teste industrial, a porcentagem de lignina para queima foi gradualmente aumentada até substituir todo combustível do forno. O teste demonstrou ser possível a queima, no forno de cal, de lignina extraída do licor preto (SILVA, 2010b).

Durante a operação de polpação, a lignina é fragmentada e os carboidratos são dissolvidos e convertidos em ácidos de baixa massa molar que compõem o licor negro (BAJPAI, 2013).

Aproximadamente 40-50% dos materiais orgânicos presentes no licor negro são constituídos por lignina (BAJPAI, 2013). Diferentes matérias-primas contêm uma quantidade diferente de lignina que deve ser removida através de pré-tratamentos, como já mencionado, para melhorar a digestibilidade da biomassa caso se pretenda a sua valorização na plataforma bioquímica das biorrefinarias. Por outro lado, esta fração é a parte mais importante do ponto de vista termoquímico, pois o seu conteúdo energético é o mais elevado entre os três principais constituintes dos materiais lignocelulósicos, sendo próximo ao do carvão (CHRISTOPHER, 2013; VIEGA, 2013).

A extração da lignina do licor negro é o primeiro estágio da recuperação desse valioso material orgânico. Esse procedimento também é chamado de Lignoboost e geralmente é realizado em etapas que ocorrem da seguinte maneira (SILVA, 2010b ; LUONG et al., 2012):

- obtenção do licor negro por exemplo a partir da planta de evaporação, com teor de sólidos de 30 e 45%;
- a precipitação da lignina, a qual se dá através da adição de CO_2 para reduzir o pH do licor de valores usualmente de 12 para de 9 a 10, podendo ter seu rendimento otimizado aumentando-se o decréscimo do pH, que, no entanto, encareceria o processo devido a maior demanda de CO_2 ;
- processamento da torta de lignina precipitada passando por uma câmara de filtragem, sob pressão usual de 0,5 a 1 bar, para filtração;
- pressangem para retirada da maior parcela de licor negro remanescente, sendo possibilitada através da passagem por uma membrana de borracha, a pressões variáveis de 1 a 5 bar;
- sopragem com ar pressurizado, próximo a 5 bar, para a secagem. (SILVA, 2010b ; LUONG et al., 2012);

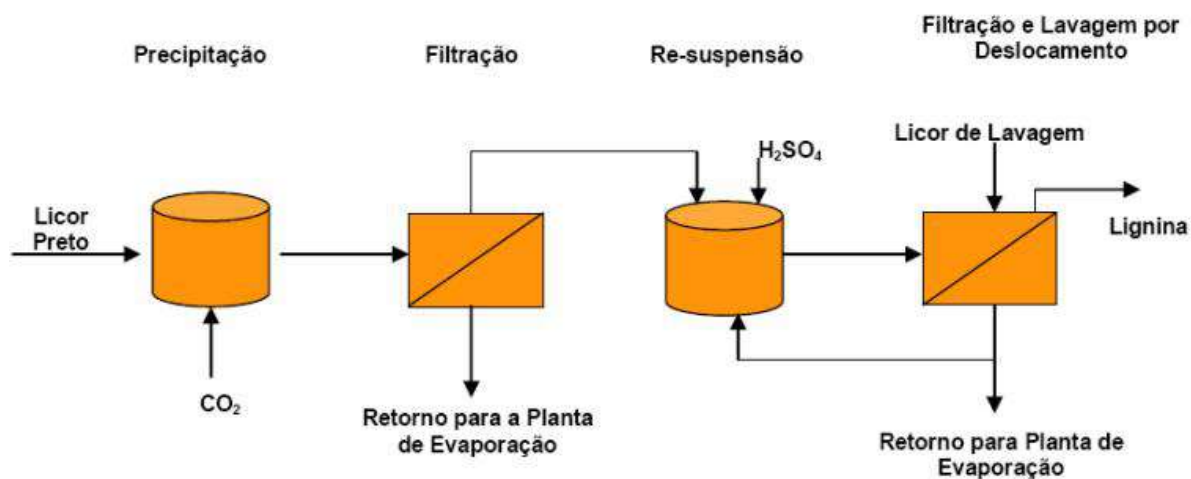


Figura 22. Fluxograma esquemático da extração da lignina via hidrólise com ácido sulfúrico
 Fonte: Adaptado de KLOCK (2013)

- re-suspensão da torta obtida nessa primeira etapa de pressagem, por acréscimo de solução de licor negro com ácido sulfúrico a 50-65°C, para redução do pH para níveis próximos a 3. Em seguida repete-se as etapas de filtração, seguida de uma primeira pressagem, lavagem por deslocamento, segunda pressagem e sopragem de ar. Tratam-se dos processos relacionados a lavagem da torta de lignina, essencial para a remoção de íons metálicos (especialmente sódio) e licor negro residual (AXEGARD, 2006; SILVA, 2010b ; LUONG et al., 2012).

A extração da lignina diminui o valor calorífico do licor negro e a evaporação e digestão serão conseqüentemente influenciadas. É difícil prever exatamente quanto de lignina pode ser extraído do licor sem afetar negativamente a combustão nos digestores. De acordo com Christopher (2013), experiências anteriores concluíram que o comportamento do licor não diminui até que quase toda lignina tenha sido removida. O autor ainda afirma que a remoção de parte da lignina desencadeia uma diminuição da geração de vapor pela caldeira de recuperação através do licor alterado, no entanto essa diferença de produção pode ser compensada pela utilização com maior eficiência da lignina tanto nas caldeiras de biomassa, quanto no forno de cal (CHRISTOPHER, 2013).

Desde que o potencial da lignina foi reconhecido, tornaram-se mais corriqueiros os estudos para o desenvolvimento de várias aplicações dela como co-reagente em diversos processos, possibilitando sua transformação em produtos tais como resinas de fenol-formaldeído, fibras de carbono, carvão ativado, poliuretanos, poliésteres, resinas epóxi dentre outros, que podem ser observados na figura a seguir (CHRISTOPHER,2013).

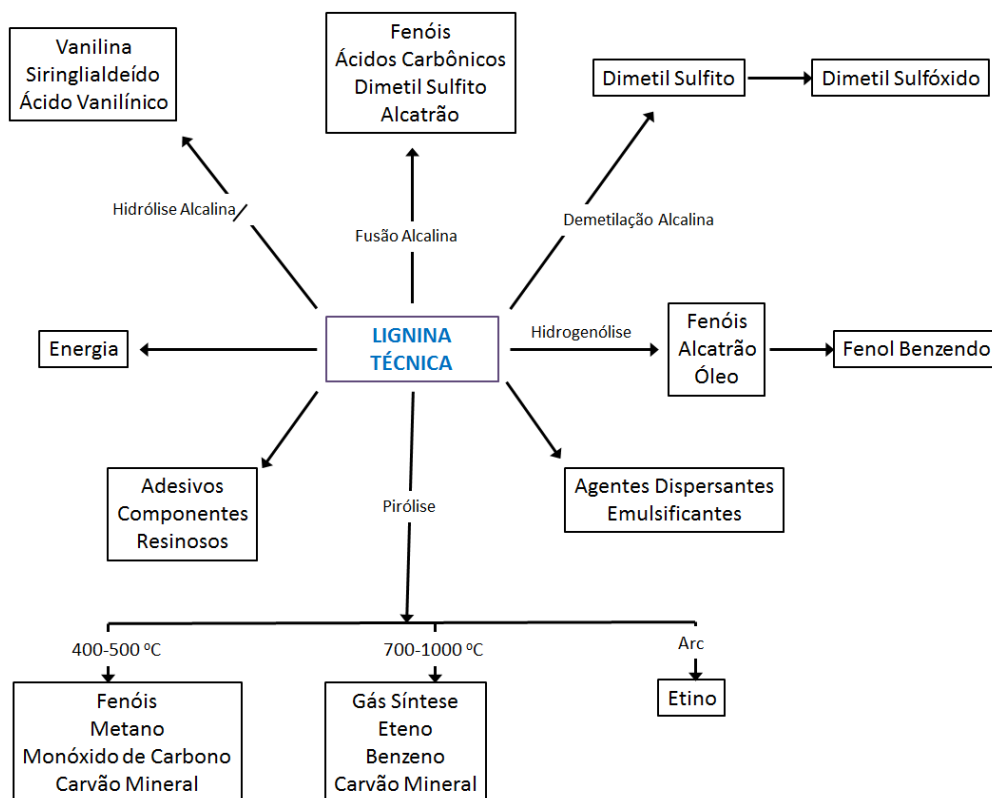


Figura 23. Possíveis produtos derivados da lignina
Fonte: Adaptado de KLOCK (2013)

Segundo Silva (2010b), uma avaliação da viabilidade do uso da tecnologia LignoBoost em uma moderna fábrica de celulose, e os impactos na matriz energética através da aplicação experimental da técnica foi realizada. De acordo com o autor, testes realizados na planta de celulose de Bkhammar mostraram a viabilidade da utilização da lignina como combustível nos fornos de cal. Assim, a tecnologia LignoBoost mostrou-se viável para extração da lignina a ser transformada em combustível, com potencial de substituição do óleo BPF no processo de calcinação da fábrica. Afirma ainda que a técnica possibilitaria a redução de CO₂ em até 95%. Outras publicações demonstram resultados semelhantes (PER TOMANI, 2010).

Como apresentado, segundo Axegard (2006) e Martin (2013), os esforços da STFI-Packforsk, se iniciaram há cerca de 20 anos atrás, tendo início na Chalmers em 1999, o que se concretizou com o início da comercialização pela Metso, sendo a primeira instalação em fase de start up na situada na fábrica de Domtar Plymouth (Estados Unidos).

9 DISCUSSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Como exposto, por razões estratégicas econômicas, energéticas e ambientais, o licor negro que sai do digestor é utilizado por grande parte das fábricas como forma de reduzir o consumo de produtos químicos, através da recuperação de reagentes, e de produzir energia a partir de sua queima. O objetivo deste trabalho foi propor tecnologias capazes de substituir ou complementar o sistema de recuperação com as caldeiras Tomlinson. Conforme confirmam Barbeli (2008) Naqvi, Yan e Dahlquist (2010), ao fim do capítulo 5, as caldeiras de recuperação, apesar de consolidadas e importantes para esse ciclo de recuperação dos químicos e geração de vapor, já podem ser consideradas como um equipamento que vem demandando sua substituição, diante dos problemas de custo de renovação, operação complexa e baixa eficiência diante de outras tecnologias vigentes. É importante ressaltar que a inexistência de um sistema de recuperação no processo de fabricação da polpa celulósica teria implicações no desperdício de combustível e reagentes, além de passar a gerar o licor negro apenas como um resíduo extremamente tóxico, sendo assim, qualquer alternativa que se dê, deve tanto manter a recuperação dos reagentes químicos, quanto melhorar a eficiência energética obtida na queima desse licor, quando realizada na caldeira.

Neste trabalho foram analisadas duas opções para utilização desse licor que sai dos digestores após o cozimento da polpa. A escolha dessas tecnologias se deu em virtude do avanço no desenvolvimento delas, bem como suas potenciais aplicações para geração de energia e insumos químicos e combustíveis de alto valor no mercado.

Para a gaseificação, por exemplo, houve considerável evolução nos processos sendo que muitas configurações de gaseificadores tem sido estudadas, com vários avanços das tecnologias. Autores como Towers (2007) afirmam que a gaseificação de combustíveis fósseis é comercialmente aplicada em grande escalas, já de biomassa, não é tão aplicada e na maioria das situações em que foi implantadas, o gás é utilizado mais para fins de geração de calor. A questão é que a tecnologia ainda esbarra em problemas, que inviabilizam a credibilidade em sua comercialização e até dificuldades de aceitação da sua inovação, pois apresenta desafios como controle e padronização das condições ideais e mais eficientes de operações, geração de particulados durante o processo e principalmente, como demonstrado por vários autores, inclusive Näsholm e Westermark (1997), a limpeza do gás. Além disso, algumas condições que favorecem o sucesso da tecnologia, como o uso de compressores e de oxigênio, encarecem e tornam sua aplicação desvantajosa como substituta ou auxiliar das tradicionais caldeiras de recuperação.

No caso da extração da lignina, como demonstrado, sobretudo pelos trabalhos de Silva (2010b), Axergard (2006) e Christopher (2013), a extração da lignina tem se mostrado como uma técnica viável ao aproveitamento do licor negro, na geração de produtos de alto valor agregado, e principalmente do uso da lignina como combustível de alto poder calorífico. Conforme afirma Christopher (2013) o comportamento do licor negro, no tocante a poder calorífico e propriedades, não é prejudicado até que quase toda lignina seja removida, possibilitando a exploração dessa metodologia, ainda mais pela viabilidade da queima desta com maior eficiência tanto nas caldeiras de biomassa, quanto no forno de cal.

Ainda se faz necessária uma avaliação mais minuciosa dos impactos desse combustível nas condições operacionais do forno de cal, por exemplo, uma vez que não existem dados do emprego contínuo desse combustível. Mas apesar do número de informações disponíveis de estudos a cerca da gaseificação ser muito superior aos aqui apresentados sobre a extração da lignina, os entraves que ainda desafiam a primeira técnica, e o fato da segunda já ser comercializada, além de todas as informações aqui reunidas, levam a afirmação de que a

extração da lignina pode ser a tecnologia mais viável para a utilização do licor negro da indústria de papel e celulose.

10. CONCLUSÃO

As duas tecnologias alternativas para o uso do licor negro, apresentadas neste estudo, possuem potencial considerável. A estratégia adotada de verificação da situação atual do setor de celulose em conjunto com a investigação das possibilidades de reaproveitamento do licor negro forneceu uma visão mais abrangente para o estudo dos aspectos ambientais e energéticos do processo de recuperação do licor negro das indústrias de celulose e papel.

A gaseificação apresenta-se hoje como uma tecnologia em desenvolvimento, não sendo comercial ainda, apesar dos esforços e dos avanços realizados na aplicação dessa tecnologia. Apresenta valores experimentais, e produção de produtos como olefinas, parafinas, éter dimetil (DME) e alcoóis superiores e etanol.

A extração da lignina, no entanto, apesar de ser uma tecnologia de desenvolvimento e aplicação mais recentes, demonstra-se como o processo mais viável para o aproveitamento químico e energético do licor negro, tanto que já é comercializada no mercado pela Metso, apresentando benefícios na utilização da lignina pelo alto poder calorífico e pela geração de produtos de alto valor agregado, como como aditivo em concretos, fertilizantes, borrachas agente surfactantes e adsorventes, o que corrobora com esta inferência.

No tocante ao desenvolvimento melhorias e evolução da extração da lignina, recentemente os esforços de investigação têm sido dirigidos a procura de metodologias novas de extração e de conversão desse material à outros de grande valor agregado. Portanto toda informação que auxilie neste estudo, tem um papel importante na descoberta de novas técnicas.

Deste modo, o resultado desta reflexão poderá fornecer uma melhor compreensão do grande potencial de aplicação deste subproduto, que auxiliado pela biotecnologia, pode contribuir para o desenvolvimento sustentável contribuindo com a redução da emissão de gases poluidores ou causadores do efeito estufa, do consumo de recursos naturais, além da diminuição de custos de produção e risco de perdas, o estímulo para novos investimentos, aumento de competitividade, e atendimento de demandas geradas pelo crescimento da população mundial, podendo vir a garantir segurança energética e de suprimentos químicos.

Para futuros trabalhos, recomenda-se uma análise energética e exergética de diferentes configurações de implementação das tecnologia de aproveitamento do licor negro, de modo individual e associadas, como nos processos híbridos termoquímico-biológicos. Propõe-se também, a elaboração de cenários virtuais que avaliem as diferentes alternativas e as possibilidades de otimização dos processos e dos retornos financeiros.

11. REFERÊNCIAS

ANDRITZ AG. Pulp and Paper. Spectrum – magazine of pulp and paper. n. 26. Fev. 2012. Disponível em: < http://spectrum.andritz.com/pt/iss_26.pdf>. Acesso em: 13 jun. 2014.

AXERGARD, P. The kraft pulp mill as a biorefinery. Pulp Energy and Chemicals, STFI-Packforsk, Sweden. Disponível em: <<http://www.eucalyptus.com.br/icep03/230Axegard.text.pdf>>. Acesso em: 17 mai 2014.

BAJPAI, P. Biorefinery in the pulp and paper industry.1.ed.Oxford: Elsevier, 2013. p. 114.

BARBELI, M. C. Indústria de papel e celulose: estado da arte das tecnologias de cogeração de energia. Revista de Ciências Exatas e Tecnologia, Valinhos, v. 3, n.3, 2008.

BASU, P. Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory.1. ed. Oxford: Elsevier,. 2010. p.364.

BERNI, M. D.; GORLA, F. D.; BAJAY, S. V. Oportunidades de eficiência energética para a Indústria: setor papel e celulose. Confederação Nacional da Indústria (CNI). Eletrobrás: PROCEL INDÚSTRIA. Brasília, 2010. 86 p.

BOERRIGTER, H.; RAUCH, R. Review applications of gases from biomass gasification. ECN Biomass, Coal & Environmental research, 2006. v. 6, n. 66, p 33, 2006.

BRACELPA – Associação Brasileira de Celulose e Papel. Balanço Comercial do setor – 2014. RM 39. Ano 5, n. 57. Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br/bra2/sites/default/files/estatisticas/RM39BalancaComercial57-Janeiro2014.pdf>>. Acesso em: 28 fev. 2014.

BRACELPA – Associação Brasileira de Celulose e Papel. Conjuntura Bracelpa. Janeiro 2014. Disponível em: < <http://bracelpa.org.br/bra2/sites/default/files/conjuntura/CB-062.pdf>>. Acesso em: 26 fev. 2014.

BRACELPA – Associação Brasileira de Celulose e Papel. Balanço Comercial do setor de Janeiro de 2014: Análise do setor. 2014. Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br/bra2/sites/default/files/estatisticas/booklet.pdf>>. Acesso em: 26 fev. 2014.

BRASIL. CETESB. Secretaria de Meio Ambiente (SMA). Governo do Estado de São Paulo. Guia Técnico Ambiental da Indústria de Papel e Celulose - Série Produção mais Limpa (P+L). São Paulo, 2007.

BRASIL. Empresa de Pesquisa Energética (EPE). Secretaria de Energia. Balanço Energético Nacional (BEN) 2013. Ano Base 2012. Rio de Janeiro, 2013. p. 288.

BRASIL. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME). Empresa de Pesquisa Energética (EPE). Plano Nacional de Energia 2030 – PNE 2030. Brasília, 2007.

BROWN, Robert C. Biorefineries based on thermochemical processing: Biomass refineries based on hybrid thermochemical-biological processing – An overview. In: KAMM, B.; GRUBER, R.; KAMM, M. Biorefineries – Industrial Processes and Products. Weinheim: WILEY-VCH, 2006. Cap. 11, p. 227-251.

CARDOSO, Marcelo. Análise da unidade de recuperação do licor negro de eucalipto no processo “Kraft”, avaliando alternativas de processamento. 134f. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

CARDOSO, M.; OLIVEIRA, E. D., PASSOS, M. L. Chemical composition and physical properties of black liquors and their effects on liquor recovery operation in Brazilian pulp mills. *Fuel*, v. 88, n. 4, p. 756–763, 2009.

CARDOSO, Bruno Monteiro. *Uso da biomassa como alternativa energética*. 2012. 112 f. Projeto (Graduação em Engenharia Elétrica). Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

CARRAZZA, L. P.; NASCIMENTO, L. F. *Licor Negro: Origem e uso em geral energética*. *Disciplina de Recursos Energéticos*, 2011. Disponível em: <https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=15&cad=rja&uact=8&ved=0CG0QFjAO&url=http%3A%2F%2Fxa.yimg.com%2Fkq%2Fgroups%2F25309279%2F2011058506%2Fname%2FLicor%2BNegro%2BFinal.pdf&ei=ytuVU7v7GM_lsASp9YIQ&usg=AFQjCNElscfUF133RJHRCXvJIp7g_781Zg&sig2=a3kd15KKhDJF-4tguwQTtw>. Acesso em: 05 mar 2014.

CARREIRO, Milton Roberto de Mattos. *Análise Exergética e Ambiental do Processamento do Licor Negro Gerado em Fábricas de Celulose e Papel, Itajubá*. 141 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2009.

CASTRO, Heizir F. de. *Papel e Celulose - Processos Químicos Industriais II*. Apostila 4, 2009. Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena. Disponível em: <http://www.chinelodepneu.xpg.com.br/PQI2/Apostila_4_Papel_e_Celulose_2009.pdf>. Acesso em: 15 mar 2014.

CGEE. *Ciência, Tecnologia e Inovação: Em parceria com a Embaixada Britânica no Brasil, CGEE realiza análise do setor*. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2010. Disponível em: <http://www.cgee.org.br/noticias/viewBoletim.php?in_news=807&boletim>. Acesso em: 24 fev. 2014.

CHRISTOPHER, L. P. Lignin recovery and lignin-based products. In: Integrated Forest Biorefineries - Challenges and Opportunities. No. 18 South Dakota, EUA: The Royal Society of Chemistry (RSC), 2013. Cap.8, p.180-210.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA (CNI). Associação Brasileira de Celulose e Papel (BRACELPA). Florestas plantadas: oportunidades e desafios da indústria brasileira de celulose e papel no caminho da sustentabilidade. Brasília, 2012.

CONSONNI, S.; KATOFISKY, R. E.; LARSON, E. D. A gasification-based Biorefinery for the pulp and paper industry. Chemical Engineering Research and Design, v. 87, n. 9, p. 1293–1317, 2009. Special issue.

DEL GRANDE, Maria Helena. Racionalização do uso de água na indústria de celulose: o caso Bahia pulp. 156 f.. Tese (Doutorado). Bahia: Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, 2004.

DEMIRBAS, A. Utilization of urban and pulping wastes to produce synthetic fuel via pyrolysis. In: Energy Sources, v. 24, n. 3, p. 205–213, 2002.

DOE/NETL - U.S. Department of Energy. National energy technology laboratory. 2010 Worldwide Gasification Database Analysis. Disponível em: <<http://www.netl.doe.gov/research/coal/energy-systems/gasification/gasification-plant-databases/2010-archive>>. Acesso em: 01 mar 2014.

ERENO, D. Florestas imbatíveis. PESQUISA FAPESP. 14 Jun. 2012. Disponível em:<<http://revistapesquisa.fapesp.br/2012/06/14/florestas-imbativeis>>. Acesso em: 27 fev. 2014.

FARQUI, Thiago Correa. Modelo para Avaliação de Oportunidades de Oferta de Geração Distribuída. 185 f. Dissertação (Doutorado em Engenharia Elétrica). Escola Politécnica POLI-USP, Dpto. de Engenharia de Energia e Automação Elétricas, São Paulo, 2011.

FERREIRA, Elzimar Tadeu de Freitas. Análise de sistemas de cogeração com gaseificação de licor negro no setor de papel e celulose. 103 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Guaratinguetá, 2008.

FPAC - Forest Products Association of Canada. The Emerging Bio-revolution: The Bio-pathways Project. The New Face of the Canadian Forest Industry. Québec: FPIInnovations. Fevereiro 2011.

GOMES, Fabiana Aparecida. Avaliação dos processos kraft convencional e Lo-Solids® para madeira de Pinus taeda I. 99 f.. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz - ESALQ-USP, Piracicaba, 2009.

GOMIDE, J. L. Tecnologia e Química da Produção Tecnologia de Celulose. 2003. Laboratório de Celulose e Papel. Curso de Pós-Graduação Lato Sensu em Tecnologia de Celulose e Papel. Disponível em: <http://www.celsofoelkel.com.br/artigos/outros/Arquivo%2003-%20Tecnologia_e_Quimica_da_Produ%20E3o_de_Celulose_-_P.pdf>. Acesso em: 04 mai. 2014.

GREEN, William H. Introduction to Sustainable Energy, Fall 2010. (MIT OpenCourseWare: Massachusetts Institute of Technology), License: Creative Commons BY-NC-SA, Disponível em: <http://ocw.mit.edu/courses/nuclear-engineering/22-081j-introduction-to-sustainable-energy-fall-2010/lectures-and-readings/MIT22_081JF10_lec19b.pdf>. Acesso em: 12 mar. 2014.

HAMAGUCHI, Marcelo. Agregando valor à biomassa energética - O exemplo finlandês. Painel Florestal, Lappeenranta, Finlândia. 28 ago. 2012. Disponível em: <<http://www.painelflorestal.com.br/arquivo/agregando-valor-a-biomassa-energetica-o-exemplo-finlandes-a92fba56463d254d0b9240869d00479f>>. Acesso em: 13 mar. 2014.

HOFFMAN, Bettina Susanne. O Ciclo Combinado com Gaseificação Integrada e a Captura de CO₂: Uma Solução para Mitigar as Emissões de CO₂ em Termelétricas a Carvão em Larga Escala no Curto Prazo. 128 f. Dissertação (Mestrado em Ciências). COPPE, Universidade Federal, Rio de Janeiro, 2010.

ICEP - 5º Colóquio Internacional sobre Celulose de Eucalipto. 8 a 11 de maio de 2011. Porto Seguro, BA. Disponível em :<<http://www.lcp.ufv.br/5thICEP/objetivos.php>>. Acesso em: 09 mar 2014.

JARINEWS. Grupo Orsa busca sócio para projeto da Jari Celulose. 30 nov. 2012. Jari News - Canal de notícias do vale do Jari. Disponível em: <<http://jarinews.wordpress.com/2012/11/30/grupo-orsa-busca-socio-para-projeto-da-jari-celulose>>. Acesso em: 03 fev. 2014.

KLOCK, U. Lignina - Disciplina química da madeira. Paraná: UFPR/DETF, 2013. Disponível em: <<http://www.madeira.ufpr.br/disciplinasklock/quimicadamadeira/lignina20132.pdf>>. Acesso em: 03 mai. 2014.

LARSON, E. D.; CONSONNI, S.; KATOFISKY, R. E. A cost-benefit assessment of biomass gasification power generation in the pulp and paper industry-final report. Princenton University, 2003.

LARSSON, A., NORDIN, A., BACKMAN, R., WARNQUIVIST, B. Influence of black liquor variability, combustion, and gasification process variables and inaccuracies in thermochemical data on equilibrium modeling results. Energy & Fuels. p.4 -9, 2005.

LIU, Guangjian. et al. Making Fischer-Tropsch Fuels and Electricity from Coal and Biomass: Performance and Cost Analysis. Energy Fuels, 2011. p. 415–437. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ef101184e>>. Acesso em: 14 mar 2014.

LORA, Electo Eduardo Silva. et. al. Bioenergia. In: Encontro PROSUL, 2007. São Paulo: NEST Núcleo Integrado de Sistemas Térmicos.

MARINS, Gabriel de. Caracterização do licor negro de eucalipto para avaliação do potencial de incrustação em evaporadores. 2012. 145 f. Dissertação (mestrado em engenharia química) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. Campinas, 2012.

MARTIN, C. BIORREFINARIA SE APROXIMA DO SETOR. Revista: O PAPEL, São Paulo, fev. 2013.

MAUNSBACK, K.; MARTI, V.; SVEDBERG, G. Opportunities for efficient use of biomass in the pulp and paper industry. In: OVEREND, Ralph P.; CHORNET, Esteban (Eds.). Proceedings of the 4st biomass conference of the Americas. Oakland, CA, USA. v. 1, ago. 1999.

MENEGAZZO, Miguel Lara. Características morfológicas de celuloses branqueadas de Pinus e Eucalyptus em analisador óptico automático de fibras. 70f.. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista. Botucatu, 2012.

MUNIZ, Adão Linhares; ANDRADE, José Flávio Martins de. Potencial técnico de cogeração do setor de papel e celulose no Brasil: Presente e Futuro. In: XV SNPTEE Seminário Nacional de Produção e Transmissão de energia elétrica. 17 a 22 Out 1999, Foz do Iguaçu, Paraná. XV SNPTEE, 1999.

NAQVI, M.; Yan, J.; Dahlquist, E. Black liquor gasification integrated in pulp and paper mills: A critical review. Bioresource Technology, n. 101, p. 8001–8015, 2010.

NÄSHOLM, A.; WESTERMARK, M. Energy studies of different cogeneration systems for black liquor gasification. Convers, v. 38. n. 15-17, p. 1655-1664, 1997.

NOTÍCIAS BRACELPA Jun. 2010. Indústria de celulose e papel brasileira anuncia investimentos. Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br/bra2/?q=node/198Indústria>>. Acesso em: 09 mar. 2014.

OKAMURA, Layssa Aline et. al. OBTENÇÃO SUSTENTÁVEL DE GÁS DE SÍNTESE: PROSPECÇÃO DAS TECNOLOGIAS DISPONÍVEIS BASEADA EM PATENTES E ARTIGOS. 2013. In: ProspeCT&I - Congresso Brasileiro de Prospecção Tecnológica, 2013, Paraná. v. 6, n.1, p.27-35.

OLIVEIRA, Gabriel Campbell de. Análise Térmica e Econômica do Ciclo Combinado com Gaseificação Integrada da Casca de Arroz. 64 f.. Projeto de Graduação (Engenharia Mecânica) Escola Politécnica, UFRJ. Rio de Janeiro, 2014.

PÁGINA SUSTENTÁVEL. Tecnologia de gaseificação de licor negro ganha o mundo. 11 mai. 2010. Disponível em: <http://www.paginasustentavel.com.br/index.php?option=com_content&view=article&id=690:tecnologia-de-gaseificacao-de-licor-negro-ganha-o-mundo&catid=10:curtas&Itemid=15>. Acesso em: 17 fev. 2014.

PEDESENVOLVIMENTO. Biorrefinarias pelo mundo. Disponível em: <<http://pedesenvolvimento.com/2012/01/27/biorrefinarias-pelo-mundo/>>. Acesso em: 25 fev. 2014.

PEREIRA JR., N.; COUTO, M. A. P. G.; SANTA ANNA, L. M. M. Biomass of lignocellulosic composition for fuel ethanol production and the context of biorefinery. In: Series on Biotechnology, Rio de Janeiro: Ed. Amiga Digital UFRJ, 2008. v. 2, p. 45.

PER TOMANI. The ligboboost process. Cellulose Chem. Technol.,Stockholm, Innventia AB, 2010. v. 44, p. 53-58.

PERVAIZ, Muhammad; CORREA, Carlos A. Biorefinaria: desenvolvimento de plataformas químicas através de tecnologias integradas de

biomassa (Biorefinary: development of chemical platforms through integrated technologies of biomass). In: Workshop promovido pela Associação Brasileira de Polímeros – ABPol, São Carlos, 2009.

PIOTTO, Zélia Chittolina. Eco-eficiência na indústria de celulose e papel. 357 f.. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade de São Paulo, São Paulo. 2003.

QUIRINO, W. F. Poder calorífico da madeira e de materiais ligno-celulósicos. Publicado na Revista da Madeira, nº 89, p. 100-106, abril 2005.

SANTOS, Paulo Renato dos. Análise termodinâmica de um sistema de cogeração com gaseificação de licor negro. 128 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. Campinas, 2007.

SILVA, Neumara Luci Conceição. Produção de bioetanol de segunda geração a partir de biomassa residual da indústria de celulose. 109 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). UFRJ, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2010.

SILVA, Flavia Azevedo. Alternativa para a redução do consumo combustível fóssil em uma fábrica de celulose Kraft de eucalipto. 38f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2010

SILVA, C. R. A. et. al. A BIOMASSA COMO ALTERNATIVA ENERGÉTICA PARA O BRASIL - Energia e Ambiente. Revista Brasileira de Ciências Ambientais. Dezembro 2004.

SOUSA, G. D. A. Biorefinery development pathways: a survey for the pulp and paper industry. XXI Encontro Nacional da TECNICELP / VI CIADICYP. Lisboa, 2010.

TOWERS, M.; BROWNE, T.; KEREJES, R.; PARIS, J.; TRAN, H. .Biorefinery opportunities for the Canadian pulp and paper industry. CANADÁ: Pulp&Paper Canada. Vol. 108, n.6, p.26-29. 2007.

VAN MARIS, A. J. A. et al. Alcoholic fermentation of carbon sources in biomass hydrolysates by *Saccharomyces cerevisiae*: current status. *Antonie van Leeuwenhoek*. Springer Science: The Netherlands. 2006. v. 90. p. 391–418.

VAZ JUNIOR, S. et. al. Biomassa para química verde. Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, 196 p. 2013. Disponível em: http://www.cnpae.embrapa.br/publicacoes/livros-1/livro_biomassa.pdf >. Acesso em: 12 fev. 2014.

VAZ JUNIOR, S. et. al. Biorrefinarias: cenários e perspectivas. Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, 176 p. 2011

VIEGAS, Mafalda Rosa. Avaliação de métodos de pré-tratamento na gasificação da biomassa. 110 f. Dissertação (Mestrado em Energia) Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2013.

WENDER, Irving. Fuel Processing Technology. Vol. 48 Cap. 3, p189-303. 1996.

WHITTY, K. Pyrolysis and gasification behavior of black liquor under pressurized conditions. Department of Chemical Engineering Abo Akademi. Academic dissertation for the degree of doctor of technology, Finland, 1997.