

FLÁVIA AZEVEDO SILVA

ALTERNATIVA PARA REDUÇÃO DO CONSUMO DE COMBUSTÍVEL  
FÓSSIL EM UMA FÁBRICA DE CELULOSE KRAFT DE EUCALIPTO

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2010

FLÁVIA AZEVEDO SILVA

ALTERNATIVA PARA REDUÇÃO DO CONSUMO DE COMBUSTÍVEL  
FÓSSIL EM UMA FÁBRICA DE CELULOSE KRAFT DE EUCALIPTO

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 10 de Junho de 2010.

---

Prof. Jorge Luiz Colodette  
(Co-Orientador)

---

Prof. Hélio Garcia Leite  
(Co-Orientador)

---

Prof. José Lívio Gomide  
(Orientador)

“O que faz a gente ser grande é não perder o futuro de vista.  
É chegar a um porto, fincar bandeira de conquista e,  
Nesse mesmo instante, começar a buscar outros portos.  
É criar desafios, calcular riscos, avançando sempre.  
Porque a grande aventura é viver!  
E a vida, assim como as ondas, tem um jeito diferente de se repetir,  
De prometer descobertas e abrigar todos os tipos de sonhos e embarcações.  
O que faz a gente ser grande é ser como o mar:  
Incansável da sua busca pela onda perfeita.  
Até descobrir que a perfeição está na própria busca.”  
(Cláudia Câmara)

À minha mãe, Zanet, e aos meus irmãos, Fernanda e Eraldo, pelo carinho e incentivo incondicionais em minha busca por novos portos e por me servirem de modelo a ser seguido.

## AGRADECIMENTOS

À Veracel Celulose por propiciar que um antigo sonho se tornasse realidade.

Aos amigos Jenny Bergström e Gilmar Franco que foram fundamentais nesse processo.

À Bengt Hesseborn, Allana Simões, Loriende Amorim, Reinaldo de Jesus, Tarciso Matos e Jorge “Maranhão” pelo suporte técnico.

## BIOGRAFIA

Flávia Azevedo Silva nasceu em 11 de maio de 1975 na cidade de São Gonçalo, estado do Rio de Janeiro.

Em dezembro de 1991 concluiu o 2º grau no colégio Santa Bernadete em Niterói, Rio de Janeiro.

Em março de 1993, iniciou o curso de graduação em Engenharia Química na Universidade Federal do Rio de Janeiro, sendo o mesmo concluído em dezembro de 1997.

Em setembro de 2000 iniciou sua vida profissional no ramo de celulose e papel na então Bahia Sul Celulose, hoje Suzano Papel e Celulose – unidade Mucuri, no estado da Bahia, onde atuou como assistente de produção até novembro de 2004.

Cursou pós-graduação Lato Sensu em Tecnologia de Celulose e Papel na Universidade Federal de Viçosa nos anos de 2003 e 2004.

Atua como engenheira de processo na Veracel Celulose, estado da Bahia, desde novembro de 2004.

Em agosto de 2008 iniciou o curso de Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel da Universidade Federal de Viçosa.

## ÍNDICE

LISTAS DE FIGURAS.....	vii
LISTAS DE TABELAS.....	viii
RESUMO.....	ix
ABSTRACT.....	x
1. Introdução .....	1
1.1 Gases de efeito estufa emitidos por fábrica de celulose .....	1
1.2 O processo LignoBoost .....	2
2 Materiais e Métodos .....	5
2.1 Materiais.....	5
2.2 Métodos .....	6
2.2.1 Precipitação da lignina no licor negro.....	6
2.2.2 Processamento da lignina precipitada .....	6
2.2.3 Lavagem .....	7
2.2.4 Cálculo das emissões de GEE do forno de cal .....	7
2.2.5 Métodos de análises laboratoriais .....	8
3 Resultados e discussões .....	9
3.1 Análise do licor negro e da torta de lignina .....	9
3.2 Balanço energético da fábrica de celulose .....	11
3.3 Cálculo das emissões de GEE .....	13
4 Conclusões .....	13
5 Referências Bibliográficas .....	15
Apêndices .....	17
Apêndice A: Consumo de energéticos .....	18
Apêndice B: Composição orgânica detalhada da amostra de licor negro 5 e seus respectivos filtrados.....	19

Apêndice C: Consumo de dióxido de carbono .....	20
Apêndice D: Consumo de ácido sulfúrico .....	21
Apêndice E: Conteúdo de sódio na lignina filtrada versus razão de lavagem.....	22
Apêndice F: Balanço de massa .....	23
Apêndice G: Sumário dos parâmetros de processo .....	24
Apêndice H: Método de análise laboratorial para determinação do teor de lignina UV desenvolvido pelo STFI.....	25
Apêndice I: Balanço de energia da fábrica .....	26

## LISTA DE FIGURAS

1. O processo LignoBoost .....3
2. Etapas do processo de precipitação da lignina .....4
3. Representação esquemática da planta piloto de precipitação da lignina .....5

## LISTA DE TABELAS

1. Fatores de emissão para combustíveis fósseis e metanol .....	7
2. Fatores de emissão para combustíveis de biomassa .....	8
3. Potencial de aquecimento global- PAG .....	8
4. Métodos de análises laboratoriais .....	9
5. Análise química das amostras de licor negro.....	10
6. Produção estimada de lignina .....	10
7. Análise química das amostras da torta de lignina .....	11
8. Consumo anual de energéticos no forno de cal .....	12
9. Produção de vapor nas caldeiras de força e recuperação química .....	12
10. Balanço de energia na fábrica .....	13
11. Emissões de GEE no forno de cal .....	13

## RESUMO

SILVA, Flávia Azevedo, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, junho de 2010. **Alternativa para redução do consumo de combustível fóssil em uma fábrica de celulose kraft de eucalipto.** Orientador: José Lívio Gomide. Co-orientadores: Jorge Luiz Colodette e Hélio Garcia Leite.

Tem aumentado grandemente os esforços para desenvolvimento de novas fontes de energia proveniente de recursos renováveis. Grandes esforços têm sido realizados, em fábricas de celulose, para que, num futuro próximo, possam ser incorporadas nestas empresas operações de biorefinarias, visando produção simultânea de celulose e biocombustíveis para substituição total ou parcial de combustíveis fósseis. O objetivo deste trabalho foi avaliar a viabilidade do uso da tecnologia LignoBoost em uma moderna fábrica de celulose kraft de eucalipto e seus impactos na matriz energética e na emissão de gases de efeito estufa.

## ABSTRACT

SILVA, Flávia Azevedo, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, June, 2010. **Alternative to reducing fossil fuel consumption in a eucalyptus kraft pulp mill.** Adviser: José Lívio Gomide. Co-advisers: Jorge Luiz Colodette and Hélio Garcia Leite.

Efforts to develop new sources of energy from renewable resources has greatly increased. Great efforts have been made in pulp mills to incorporate in foreseeable future biorefineries operations to simultaneously achieve production of pulp and biofuels aiming total or partial substitution of fossil fuels. The objective of this study was to evaluate the feasibility of using LignoBoost technology in a modern eucalyptus pulp mill and its impact in the mill energy matrix and greenhouse gases emissions.

## 1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas tem sido constante a preocupação mundial com a redução da disponibilidade dos combustíveis fósseis e com o acúmulo de gases causadores do efeito estufa na atmosfera, o que tem aumentado grandemente os esforços para o desenvolvimento de novas fontes de energia proveniente de recursos renováveis.

Para minimizar estes problemas, grandes esforços têm sido realizados para que, num futuro próximo, possam ser incorporadas nas fábricas de celulose operações de biorefinarias para produção simultânea de celulose e biocombustíveis, visando substituir total ou parcialmente o uso de combustíveis fósseis. Dentre as alternativas mais estudadas estão a extração de parte das hemiceluloses da madeira, para posterior conversão em ácido acético e metanol, e utilização da madeira após esta extração para fabricação de celulose (MAO et al. 2008; MAYBEE e SADDLER, 2006; AMIDON, 2006; FREDERICK et al., 2006; MITCHELL, 2006). Outro processo viável é a extração de lignina do licor negro e seu uso como biocombustível sólido, o que pode, também, proporcionar aumento de capacidade em fábricas onde a caldeira de recuperação seja a área limitante da produção (OHMAN, 2006; WALLBERG, 2006; ALÉN et al., 1979; ULOTH e WEARING, 1989; AXEGARD, 2007). Este processo de extração da lignina, denominado LignoBoost, é que foi estudado neste trabalho.

### 1.1. Gases de Efeito Estufa Emitidos por Fábrica de Celulose.

Efeito estufa é o mecanismo que controla e mantém constante a temperatura do planeta. Esse mecanismo é regulado pela quantidade de determinados tipos de gases dispersos na atmosfera, conhecidos como Gases de Efeito Estufa (GEE). Este fenômeno ocorre com a chegada da radiação solar à crosta terrestre e a reflexão de parte desta radiação de volta ao espaço. Os raios solares incidentes geram calor e também são absorvidos pelos produtores primários de energia. O calor gerado se deve principalmente ao efeito dos raios infravermelhos e o efeito estufa é o resultado da capacidade que alguns gases, como o dióxido de carbono, metano, óxidos de nitrogênio, entre outros, têm de reter esta radiação na terra, mantendo a temperatura relativamente estável. Quando a disponibilidade destes gases na atmosfera aumenta

significativamente, aumenta também a proporção média da irradiação infravermelha que fica retida na atmosfera, ocasionando aquecimento do planeta.

Diante da evidência das ameaças das mudanças do clima decorrentes do aquecimento global, muitos governos e empresas estabeleceram estratégias para reduzir as emissões de gases de efeito estufa. Essas estratégias incluem programas de comércio de emissões (créditos de carbono), iniciativas voluntárias, taxas sobre o carbono, legislações e padrões de eficiência energética. A realização de inventários de emissões e posterior desenvolvimento de cenários de emissões constituem instrumentos que permitem a identificação de potenciais projetos de créditos de carbono, além de permitir a adequação antecipada a futuras metas empresariais de regulação. É, portanto, uma importante ferramenta para a formulação de políticas empresariais adequadas às novas tendências do mercado mundial.

A matriz energética de uma moderna fábrica de celulose é composta basicamente por biomassa, metanol, hidrogênio, licor negro e óleo BPF. Com exceção da biomassa e do óleo BPF, as demais fontes destas energias são subprodutos provenientes do processo de produção de celulose. As emissões de dióxido de carbono provenientes da combustão de combustíveis fósseis representam a maior parte dos gases de efeito estufa (GEE) emitidos pela maioria das fábricas de celulose e papel (ICFPA, 2005). Aproximadamente 85% do consumo total de óleo BPF numa moderna fábrica de celulose (30 kg/ton de celulose) ocorre no forno de cal, gerando emissões de gases causadores do efeito estufa em proporção de cerca de 86 mil toneladas de CO<sub>2e</sub>/ano. A substituição de óleo combustível por biocombustível, como lignina, no forno de cal é a área que tem maior potencial de gerar créditos de carbono para a fábrica de celulose kraft.

## **1.2. O Processo LignoBoost.**

O processo LignoBoost foi desenvolvido pelo laboratório STFI-Packforsk AB da Suécia, junto com parceiros, ao longo de vários anos (AXEGARD, 2007; WINJUM et al., 1998). Atualmente, existe uma planta piloto deste processo em operação na fábrica de celulose sueca Backhammar e já foi feito um teste industrial para 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 o combustível do forno. O teste demonstrou ser possível a queima, no forno de cal, de lignina extraída do licor preto, mas ainda faltam dados de experiências de longo prazo.

Neste processo é possível obter lignina de alta qualidade a partir do licor negro. A aplicação do conceito desse processo em fábrica de celulose possibilita a redução da carga de licor preto para a caldeira de recuperação, proporcionando aumento da capacidade de produção de celulose e a redução do consumo de óleo mineral no forno de cal, reduzindo a quantidade de gases de efeito estufa (GEE) emitidos para a atmosfera.

O princípio básico do processo de separação e obtenção da lignina a partir do licor negro é mostrado na Figura 1. Parte do licor negro, com teor de sólidos entre 30 e 45%, é retirada da planta de evaporação. A lignina é, então, precipitada abaixando-se o pH para cerca de 9 a 10,5 pela injeção de dióxido de carbono. O rendimento do processo de precipitação pode ser aumentado com o decréscimo do pH, mas, por outro lado, aumentaria o consumo do gás  $\text{CO}_2$ , o que elevaria o custo operacional. O pH ótimo do processo é específico para cada fábrica e está relacionado com o rendimento e a resistência à filtração.

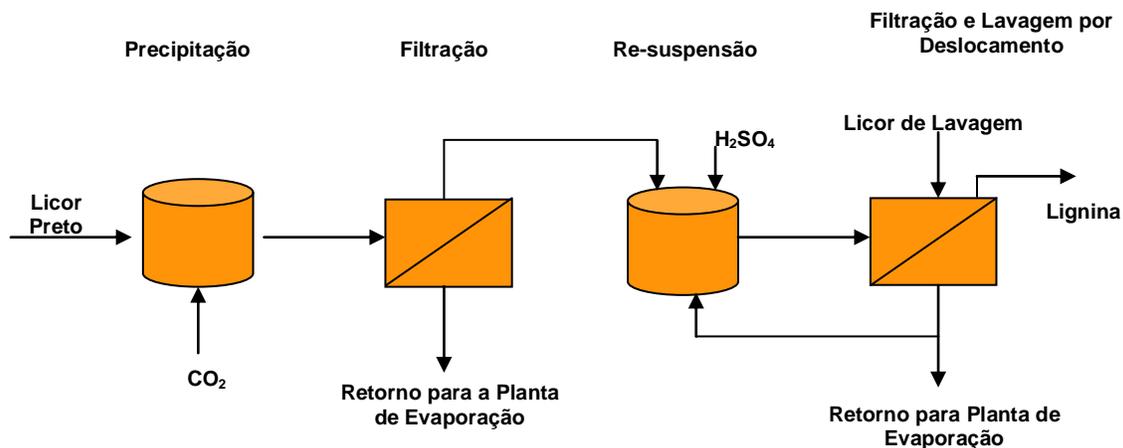


Figura 1 - O processo LignoBoost (Fonte: Öhman, 2006 ).

A precipitação da lignina do licor preto resulta numa pasta que necessita passar por um processo de maturação antes de ser encaminhada para as etapas posteriores. Durante a precipitação ocorre a formação de um sistema coloidal, que passa por um tratamento de nucleação seguido de cristalização (crescimento do cristal), conforme ilustrado na Figura 2. A velocidade de cada um desses estágios é que determina o tamanho das partículas de lignina precipitadas e o tamanho dessas partículas interfere na resistência específica à filtração. A resistência específica à filtração depende das propriedades de separação e é um fator de grande importância para a economia do processo. A temperatura do licor durante a precipitação e

maturação é importante para as propriedades de filtração. A temperatura ótima do processo também é específica de cada licor.

O mecanismo geral envolvido na precipitação da lignina a partir do licor negro envolve a retirada de íons  $H^+$  dos grupos fenólicos (protonização) da lignina quando o pH é reduzido. As forças de atração entre as moléculas de lignina aumentam de modo a que as moléculas se agregam em partículas sólidas.

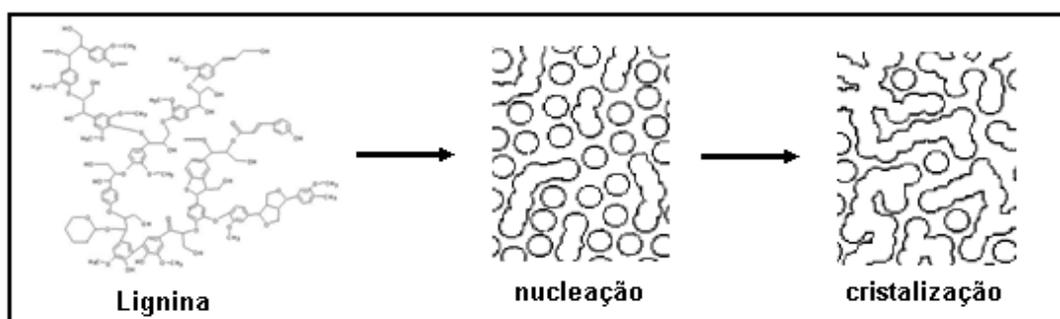


Figura 2 – Etapas do processo de precipitação da lignina (Fonte: Öhman, 2006).

Após a filtração da lignina precipitada é necessária uma lavagem bastante eficiente para recuperar o sódio, importante para manter o balanço da fábrica e reduzir o teor de cinzas na lignina combustível. Em seguida, a lignina precipitada é purificada por re-suspensão e diluição, seguida de filtração e lavagem. A re-suspensão da lignina é realizada em licor de lavagem acidificado a pH 2,5 a 4 e a concentração de sólidos na suspensão é mantida em torno de 10 a 20%. A suspensão de lignina acidificada é filtrada em filtro pressurizado e a manta de lignina é, então, lavada com 2 m<sup>3</sup>/tonelada de licor de lavagem ácido. O produto apresenta, após secagem com ar comprimido, 60 a 70% de sólido seco. Na secagem, normalmente, a temperatura ótima é mais alta para processamento de madeiras de coníferas (65-70°C) que para madeiras de folhosas (50-65°C). O filtrado da lavagem é normalmente reciclado de volta para a planta de evaporação e, geralmente, não é necessário re-alcalinização deste filtrado quando se extrai quantidades pequenas a moderadas de lignina.

Na Figura 3 é apresentado um esquema geral dos equipamentos utilizados na etapa de precipitação da lignina do processo LignoBoost. O licor preto é alimentado no sistema e atravessa uma série de trocadores de calor até alcançar um vaso de precipitação que possui um misturador

que proporciona agitação e mistura constante no interior do tanque. O vaso apresenta, ainda, um sistema de lavagem dos gases gerados durante o procedimento.

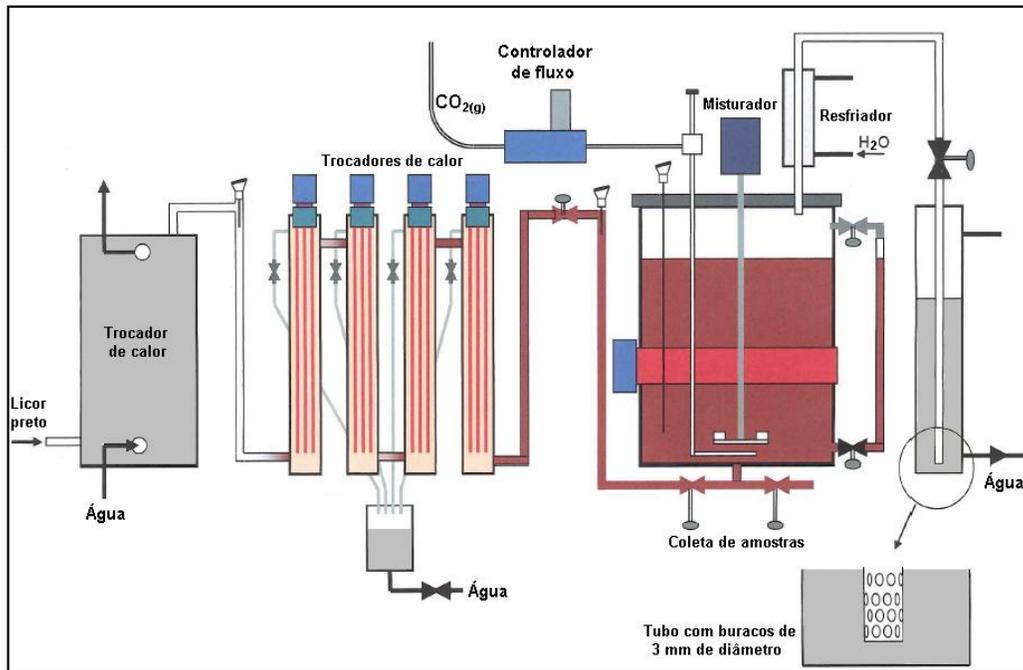


Figura 3 - Representação esquemática da planta piloto LignoBoost (Fonte: Öhman, 2006).

O objetivo deste trabalho foi avaliar, em teste industrial, a viabilidade do uso da tecnologia LignoBoost em uma moderna fábrica de celulose, seus impactos na matriz energética e na emissão de gases de efeito estufa.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Materiais

Os estudos, em escala de teste industrial, foram realizados numa moderna fábrica brasileira de celulose de eucalipto, localizada no sul do Estado da Bahia. Foram coletadas 5 amostras de licor negro extraídas do 3º efeito da planta de evaporação, com uma concentração de sólidos de cerca de 40 a 45%. Para os testes industriais da tecnologia LignoBoost foi utilizada uma planta piloto cedida pelo laboratório STFI Packforsk AB da Suécia. A planta piloto consistiu, basicamente, de um tanque de precipitação e um filtro pressurizado com área de 0,1 m<sup>2</sup>

que opera em sistema de batelada, processando aproximadamente 120 litros de licor negro por batelada.

## **2.2. Métodos**

Para cálculo das emissões de GEE foi utilizado programa em VBA-Excel denominado Calculation Tools for Estimating Greenhouse Gas Emissions From Pulp and Paper. Este programa foi desenvolvido para o International Council of Forest and Paper Association (ICFPA), pelo National Council for Air and Stream Improvement Inc (NCASI), especialmente para ser aplicado à indústria de celulose e papel. Para realização de cálculos, foram utilizados dados reais da fábrica de celulose referentes ao consumo de combustível no forno de cal no ano de 2007.

### **2.2.1. Precipitação da lignina no licor negro**

Aproximadamente 120 litros de licor negro foram bombeados através de um trocador de calor para o vaso de precipitação, numa temperatura ajustada para 70°C. Gás CO<sub>2</sub> foi injetado no reator a uma vazão de 30 litros/minuto até atingir pH 10 ±0,3. Durante a injeção do CO<sub>2</sub> o licor foi mantido sob agitação, inicialmente a 240 rpm e, a seguir, a 100 rpm durante a fase de maturação, por um período de 1 hora. Após o período de maturação foi coletada uma amostra do licor para análise de concentração de sólidos secos.

### **2.2.2. Processamento da lignina precipitada**

Foi utilizado um filtro pressurizado com área útil de 0,1 m<sup>2</sup> para a filtração da lignina. Esse equipamento possui um sistema automático de coleta e armazenamento dos dados de pressão de filtragem, peso de filtrado e tempo. Foram utilizados elementos filtrantes Tamfelt, modelos 71 2106-L1 e 71 2108-L2 para os testes.

Esta etapa do processo consistiu de três fases: filtração, prensagem e sopragem com ar. Na primeira fase de filtração, a lama de lignina foi bombeada do reator de precipitação para a unidade de filtração onde a torta foi formada. A pressão na câmara de filtragem foi mantida entre 0,5-1 bar. Após a filtragem, a torta de lignina foi prensada em uma membrana de borracha, com pressão de 1-5 bar, com o objetivo de retirar a maior parte possível do licor remanescente. Na última fase foi realizada sopragem com ar pressurizado, a 5 bar, para secagem. Após este procedimento, a torta foi removida, pesada e o peso seco determinado. Foram realizadas análises

de uma amostra da torta para determinar a quantidade de ácido sulfúrico necessário para o processo de re-suspensão da lignina.

### 2.2.3. Lavagem

A torta de lignina obtida foi, a seguir, submetida aos seguintes tratamentos: re-suspensão da torta obtida na primeira etapa, filtração, primeira prensagem, lavagem por deslocamento, segunda prensagem e sopragem de ar. A re-suspensão da torta de lignina foi realizada com licor de lavagem ácido (pH 2-3) a 50-65°C. A mistura foi agitada a 240 rpm durante a re-suspensão e a 100 rpm, durante 1 hora, para maturação. A mistura de lignina maturada foi bombeada para a unidade de filtração onde uma torta de lignina foi formada, utilizando a mesma unidade de filtração da etapa anterior, numa pressão de 0,5 bar. Após a filtração, a torta foi prensada, para aumentar o teor de secos e melhorar a sua estrutura, e, a seguir, foi lavada, por deslocamento, utilizando licor de lavagem ácido (pH 2-2,6). O filtrado da lavagem foi coletado para análise de teor de sódio para elaboração de curvas de lavagem.

### 2.2.4. Cálculo das emissões de GEE do forno de cal

Foram utilizados fatores de emissão (Tabelas 1 e 2) para diferentes GEE, comumente contabilizados nos inventários de emissões, especificamente o CH<sub>4</sub> (metano), N<sub>2</sub>O (óxido nitroso) e o CO<sub>2</sub> (dióxido de carbono).

Tabela 1 - Fatores de emissão para combustíveis fósseis e metanol

Combustíveis	Fator de emissão CH <sub>4</sub>	Fator de emissão N <sub>2</sub> O	Fator de emissão CO <sub>2</sub>
Óleo combustível BPF A1, Kg/GJ	0,0030	0,0003	76,600
Óleo Diesel, Kg/GJ	0,0020	0,0006	73,400
GLP, Kg/GJ	0,0001	0,0010	62,500
Metanol, ton/ton	n/a	n/a	1,375

Tabela 2 - Fatores de emissão para combustíveis de biomassa

Combustíveis	Fator de emissão	Fator de emissão	Fator de emissão
	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>
Licor negro, Kg/GJ	0,0300	0,005	n/a
Biomassa, Kg/GJ	0,0300	0,004	n/a

Para determinação das emissões dos combustíveis fósseis e licor negro foi utilizada a seguinte fórmula:

$$E_{f, GEE} = FC_f * EF_{f,GEE}$$

onde:

E = emissão de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O (kg) para o combustível tipo f (kg)

FC<sub>f</sub> = consumo do combustível f (GJ)

EF<sub>f,GEE</sub> = fator de emissão para o combustível f, por tipo de GEE

A conversão da emissão de todos os GEE para dióxido de carbono equivalente (CO<sub>2e</sub>) foi feita pelo seguinte cálculo:

$$ECO_{2e} = E_{f,GEE} * PAG_{GEE}$$

Onde:

ECO<sub>2e</sub> = emissões do gás de efeito estufa expressa em CO<sub>2e</sub>(kg)

E<sub>f, GEE</sub> = emissões de gás do efeito estufa para a fonte f

PAG<sub>GEE</sub> = potencial de aquecimento global para o tipo de GEE (Tabela 3)

Tabela 3: Potencial de aquecimento global–PAG (Fonte: IPCC,1996)

Gás Efeito Estufa	Valor Potencial
Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> )	1
Metano (CH <sub>4</sub> )	21
Óxido Nitroso (N <sub>2</sub> O)	310

#### 2.2.4. Métodos de análises laboratoriais

As análises laboratoriais foram realizadas segundo os métodos analíticos descritos na Tabela 4.

Tabela 4 - Métodos de análise laboratorial

Teor de sólidos secos no licor negro	Tappi T-650
pH do licor negro	Standard Methods 20 <sup>o</sup> edition -4500 - H+ B - Eletrometric Method p. 4-87 a 4-91
Densidade do licor negro	NBR 14547
Lignina UV	Metodologia STFI
Residual de álcali	SCAN -N 33:94
Sulfeto de hidrogênio	SCAN -N 31:94
Metais	SCAN -N 38:01
Lignina klason	Tappi T-13 m-54
Teor de carboidratos	Wallis et al, 1996
Teor de xilose	
Poder calorífico	Tappi T-684

A metodologia do STFI para determinação de lignina solúvel é baseada em diluição da amostra com solução diluída da NaOH até pH 12,1-12,7 nas proporções de 1:5000 (licor negro), ou 1:2500 (filtrada F1) ou, ainda, 1:500 (filtrado da lavagem) e medição da absorvância UV no comprimento de onda 278nm. A densidade do licor negro foi determinada com base na NBR 14547, publicada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), que trata da determinação da densidade de massa em insumos líquidos.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Análises do licor negro e da torta de lignina

Na Tabela 5 estão apresentadas as análises das amostras de licores negros utilizadas no teste industrial.

Tabela 5 - Análise química das amostras de licor negro

Amostras Licor Negro	LN1	LN2	LN3	LN4	LN5
Teor de sólidos secos, %	44,5	42,3	41,6	40,2	39,8
Densidade, kg/m <sup>3</sup>	1250	1240	1230	1235	1225
pH	13,4	13,4	13,4	13,3	13,1
Lignina-UV, g/l	273	250	247	249	246
OH <sup>-</sup> , mol/l	0,40	0,43	0,40	0,35	0,30
HS <sup>-</sup> , mol/l	0,45	0,45	0,45	0,44	0,43

A estimativa da produção de lignina é mostrada na Tabela 6, determinada gravimetricamente pela simples pesagem da lignina produzida após a primeira filtração. Esta técnica é, normalmente, uma boa estimativa uma vez que o rendimento da lavagem é muito alto, algumas vezes até mesmo maior que 100% por causa da precipitação adicional de lignina proveniente de arrastes do filtrado do primeiro estágio. O rendimento normalmente aumenta com a redução da temperatura, o que ficou evidente para a amostra LN4, onde foi utilizada a menor temperatura de precipitação e o rendimento foi o maior obtido. Não foi observado efeito significativo quando a temperatura foi aumentada de 60-62°C para 66-68°C.

Tabela 6 - Produção estimada de lignina

Características	LN1	LN2	LN3	LN4	LN5
Teor de sólidos secos,	44,5	42,3	41,6	40,2	39,8
Temperatura de precipitação, °C	66-68	60-62	60-66	54-56	60-62
Lignina, kg/ton sólidos no licor negro	218	206	211	236	225
Lignina, ton/hora	35,3	33,4	34,2	38,2	36,4

Amostras das tortas de lignina produzidas no teste industrial foram analisadas, determinando-se o teor de sólidos secos, teores de lignina Klason e solúvel em ácido, teor de carboidratos, extrativos, cinzas, enxofre, composição elementar, poder calorífico e teor de metais, como mostrado na Tabela 7 para a amostra LN5.

Tabela 7 - Análise química da torta de lignina

Análises	Valores (LN5)
Teor sólidos secos, %	62,5
Lignina Klason, %	88,8
Lignina solúvel em ácido, %	13
Carboidratos, %	1,3
Arabinose, %	6,5
Galactose, %	18,9
Glucose, %	26,3
Xilose, %	48,1
Manose, %	0,2
Extrativos em acetona, %	0,5
Cinzas, %	0,5
Poder calorífico, MJ/kg ss	25,6
S, %	2,7
Cl, %	0,02
C, %	62,8
H, %	5,4
N, %	0,12
O, %	28,2
Na, mg/kg ss	747
Al, mg/kg ss	87
Ca, mg/kg ss	198
Cu, mg/kg ss	2,4
Fe, mg/kg ss	54
K, mg/kg ss	37
Mg, mg/kg ss	82
Si, mg/kg ss	105

### 3.2. Balanço energético da fábrica de celulose

Na Tabela 8 é mostrado o consumo energético anual do forno de cal na fábrica de celulose utilizada neste estudo.

Tabela 8 - Consumo energético anual do forno de cal

Combustíveis	Consumo anual, GJ
Óleo BPF A1	1.127.321
Metanol	22.661
Hidrogênio	306.301
Total	1.456.283

Para substituição de 100% do óleo BPF A1 consumido no forno de cal seriam necessárias 5,24 ton/hora de lignina. De acordo com os dados apresentados na Tabela 6, seria possível a produção de 36,4 toneladas de lignina/hora, considerando-se uma produção de 161,9 ton/hora de sólidos secos no licor negro, o que seria superior ao necessário para substituição completa do óleo no forno.

Como mostrado na Tabela 9, a extração de lignina do licor ocasionaria redução de cerca de 41 ton/hora na geração de vapor na caldeira de recuperação e, conseqüentemente, redução da energia gerada na fábrica na ordem de 70 GWh/a, como mostrado na Tabela 10. Entretanto, a menor geração de energia ainda seria capaz de suprir 100% da energia consumida pela fábrica, mais um pequeno excesso para ser vendido no mercado. Essa redução na geração de energia poderia ser compensada pelo aumento da geração de vapor em caldeira de biomassa, caso haja capacidade e biomassa disponíveis.

Tabela 9 - Produção de vapor nas caldeiras de força e de recuperação química

Processo de produção	Produção de Vapor, t/h	
	Convencional	Caldeira de força
Caldeira de recuperação		608
Lignobooster	Caldeira de força	51
	Caldeira de recuperação	566,7

Tabela 10 - Balanço de energia da fábrica

Processos	Geração			Consumo			Venda		
	KWh/tsa	MWh	GWh/a	KWh/tsa	MWh	GWh/a	KWh/tsa	MWh	GWh/a
Convencional	769,2	106	810,8	666,9	91,4	702,9	102,3	14,6	107,9
Lignobooster	701,4	96,7	739,3	666,9	91,4	702,9	34,5	5,3	36,4

### 3.3. Cálculo das emissões de GEE

Na Tabela 8 pode-se comparar as emissões de GEE no forno de cal pela queima convencional de combustíveis, incluindo óleo BPF A1, e uma simulação do uso da lignina em substituição ao óleo.

Tabela 11 – Emissões de GEE no forno de cal

Combustíveis		Total no período, GJ	CH <sub>4</sub> , kg	N <sub>2</sub> O, kg	CO <sub>2</sub> , kg	CO <sub>2e</sub> , ton
Convencional	BPF A1	1.127.321	3.382	338	86.352.790	86.529
	Metanol	22.661	---	---	1.726.271	1.726
	Hidrogênio	306.301	---	---	---	---
	Total	1.456.283	3.382	338	88.079.061	88.255
LignoBooster	Lignina	1.127.321	33.820	5.637	---	2.458
	Metanol	22.661	---	---	1.726.271	1.726
	Hidrogênio	306.301	---	---	---	---
	Total	1.456.283	33.820	5.637	1.726.271	4.184

Quando comparado com a queima do óleo BPF, a queima da lignina emitiu mais CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O, mas não houve emissão de CO<sub>2</sub> por se tratar de uma fonte renovável. A emissão total de CO<sub>2e</sub> para a queima de lignina foi estimada em 4.184 ton/ano, enquanto a tecnologia atual da fábrica de celulose, somente no forno de cal, emite cerca de 88.000 ton/ano de CO<sub>2e</sub>. Com a substituição total do óleo BPF-A1 por lignina seria possível reduzir em até 95% a emissão de GEEs provenientes do forno de cal na fábrica de celulose.

## 4. CONCLUSÕES

A tecnologia LignoBoost mostrou-se viável para a produção de combustível de lignina para ser utilizado como substituinte do óleo BPF no processo de calcinação em fábricas de

celulose. Entretanto, é necessária uma avaliação mais detalhada e mais longa dos impactos desse combustível nas condições operacionais do forno de cal, uma vez que não existe experiência no uso contínuo desse combustível.

A redução de geração de energia elétrica não impactaria a auto-suficiência da fábrica, porém a receita gerada pela venda de energia seria decrescida. Uma alternativa para compensar essa redução na disponibilidade de energia para venda seria aumentar a produção de vapor na caldeira de biomassa.

Com o emprego da tecnologia LignoBoost seria possível redução de até 95% das emissões de CO<sub>2</sub>e do forno de cal.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALÉN, R.; Patja, P.; Sjöström, E. Carbon dioxide precipitation of lignin from pine kraft black liquor. TAPPI 11 (62) (1979) 108-110.
- AMIDON, T.E. The Biorefinery in New York: wood biomass into Commercial Ethanol, Pulp and Paper Canada 107 (2006) 47-50.
- AXEGARD, P. The kraft pulp mill as a biorefinery, STFI-Packforsk AB, 2007.
- FREDERICK, J.; Lien, S.J.; Courchene, C.; Ragauskas, A.J.; Lisa K. Co-Production of Ethanol and Cellulose Fiber from Southern Pine: A Technical and Economical Assessment. 2006 Engineering, Pulping, and Environmental Conference, Atlanta, GA..
- INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC), 1996 Guidelines for national greenhouse gas inventory. [www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/gl/invs5.html](http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/gl/invs5.html)
- INTERNATIONAL COUNCIL of FOREST and PAPER ASSOCIATION (ICFPA). The climate change working group of the international council of forest and paper associations (ICFPA). Calculation tools for estimating greenhouse gas emissions of pulp and paper mills. Version 1.3. Dec, 2008. [www.ghgprotocol.org/calculation-tools/pulp-and-paper](http://www.ghgprotocol.org/calculation-tools/pulp-and-paper)
- MAO, H., J.M. Genco, A. van Heiningen and H.Pendse, Technical economic evaluation of a hardwood biorefinery using the “near-neutral” hemicellulose pre-extraction process. J. Biobased Materials and Bioenergy 2 (2008) 177-185.
- MAYBEE, W.E. and Saddler, J. N., The potential of bioconversion to produce fuels and chemicals. Pulp and Paper Canada 107(2006) 34-37.
- MITCHELL, J., Production of Ethanol from Hardwood, M.S. Thesis, University of Maine (2006).
- ÖHMAN, F. Precipitation and separation of lignin from kraft black liquor. Chalmers Technical University, Gothenburg, Sweden, 2006 (PhD-thesis).
- SCANDINAVIAN PULP, PAPER AND BOARD-SCAN. Test Standards. Stockholm, Sweden.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY-TAPPI. Test Methods. Madison, GA, USA.
- ULOTH, V.; Wearing, J. T. Kraft lignin recovery: Acid precipitation versus ultra-filtration. Part I: Laboratory test results. Pulp and paper Canada 9 (1989) 67-71.

WALLBERG, O. Extraction of lignin from kraft black liquor by ultrafiltration. Lund University, Lund, Sweden, 2006 (PhD-thesis).

WINJUM, J. K., Brown, S., and Schlamadinger, B. Forest harvests and wood products: sources and sinks of atmospheric carbon dioxide. *Forest Science* 44 (2) (1998) 274.

## **Apêndices**

## Apêndice A: Consumo de energéticos

2007

### Consumos Específicos na produção de celulose

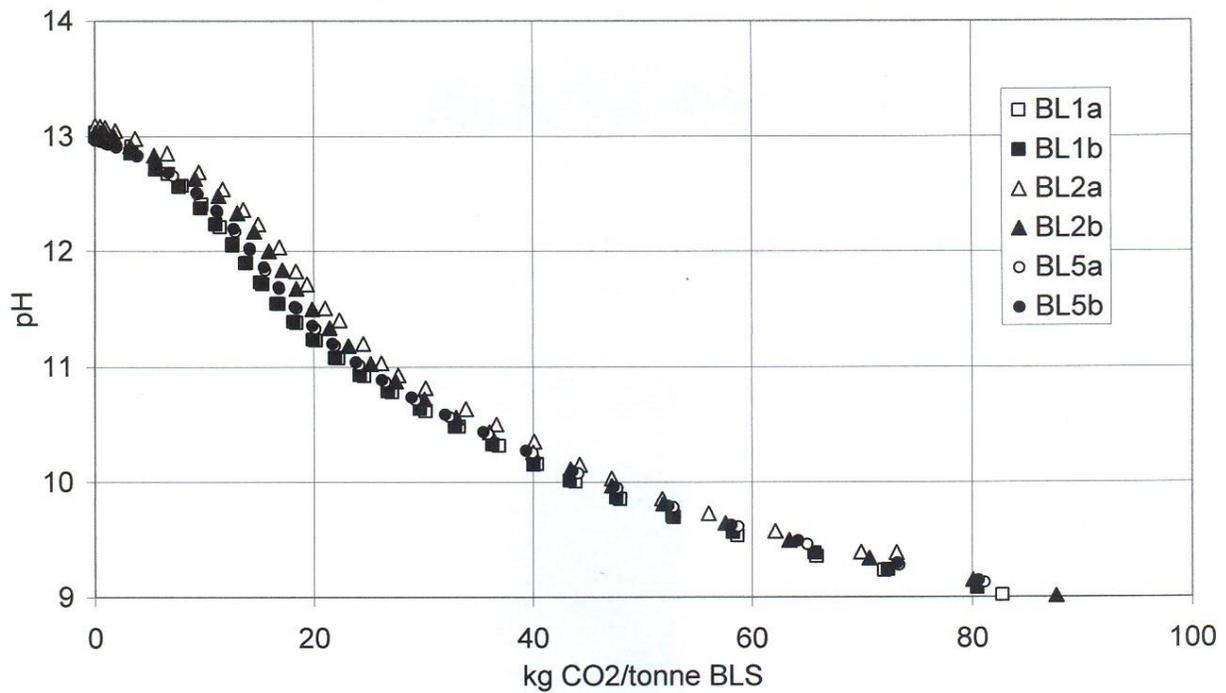
REALIZADO													Média 2007	
Tipo de Polpa	Unid	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV		DEZ
<b>Produção de celulose total</b>	tsa	<b>96.151</b>	<b>87.053</b>	<b>78.399</b>	<b>64.804</b>	<b>91.125</b>	<b>95.905</b>	<b>94.236</b>	<b>96.635</b>	<b>63.208</b>	<b>101.185</b>	<b>83.321</b>	<b>102.053</b>	<b>1.054.075</b>
<b>ENERGÉTICOS</b>														
BIOMASSA (posta na mesa)	m³s/tsa	0,05	0,03	0,05	0,08	0,05	0,04	0,05	0,05	0,11	0,04	0,06	0,02	0,05
ÓLEO BPF A1	kg/tsa	25,68	28,66	37,06	49,59	30,27	32,56	41,14	38,50	42,24	27,39	44,20	33,07	35,16
CALDEIRAS	kg/tsa	0,91	3,75	9,88	24,29	2,73	8,32	14,85	12,28	12,37	1,13	16,76	7,42	8,96
FORNO DE CAL	kg/tsa	24,77	24,91	27,18	25,30	27,54	24,23	26,30	26,22	29,86	26,26	27,44	25,66	26,20
ÓLEO DIESEL	l/tsa	0,03	0,03	0,09	0,62	0,04	0,07	0,08	0,08	0,17	0,16	0,24	0,03	0,12
CALDEIRAS	l/tsa	0,03	0,03	0,09	0,29	0,04	0,05	0,08	0,06	0,17	0,05	0,24	0,03	0,09
FORNO DE CAL	l/tsa	0,00	0,00	0,00	0,34	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00	0,10	0,00	0,00	0,03
GLP	kg/tsa	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,01	0,00	0,00
CALDEIRAS	kg/tsa	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,01	0,00	0,00
FORNO DE CAL	kg/tsa	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
HIDROGÊNIO (Forno de cal)	kg/tsa	2,32	2,32	2,58	2,98	2,47	2,22	2,26	2,27	3,27	2,21	2,66	2,07	2,42

Apêndice B: Composição orgânica detalhada da amostra de licor negro 5 e seus respectivos filtrados.

	<b>Unidade</b>	<b>BL5 - licor</b>	<b>Filtrado 1</b>	<b>Filtrado 2</b>
Teor de sólidos secos	%	39,8	34,1	14,1
Lignina Klaison	%	29,5	11,8	0,8
Lignina solúvel em ácido	%	9	13,1	3
Carboidratos	%	2,4	3,5	1,1
Extrativos em acetona	%	13,5		
Arabinose	%	8,2	8	10,6
Galactose	%	19,4	18,7	28,8
Glucose	%	8,6	6,7	12
Xilose	%	62,9	65,9	47,7
Manose	%	0,8	0,7	0,9

## Apêndice C: Consumo de dióxido de carbono

O consumo de dióxido de carbono foi determinado baseado em titulação de amostras de licor negro com HCl 1M , seguido de cálculo do consumo correspondente de CO<sub>2</sub> com base em dados do equilíbrio químico.

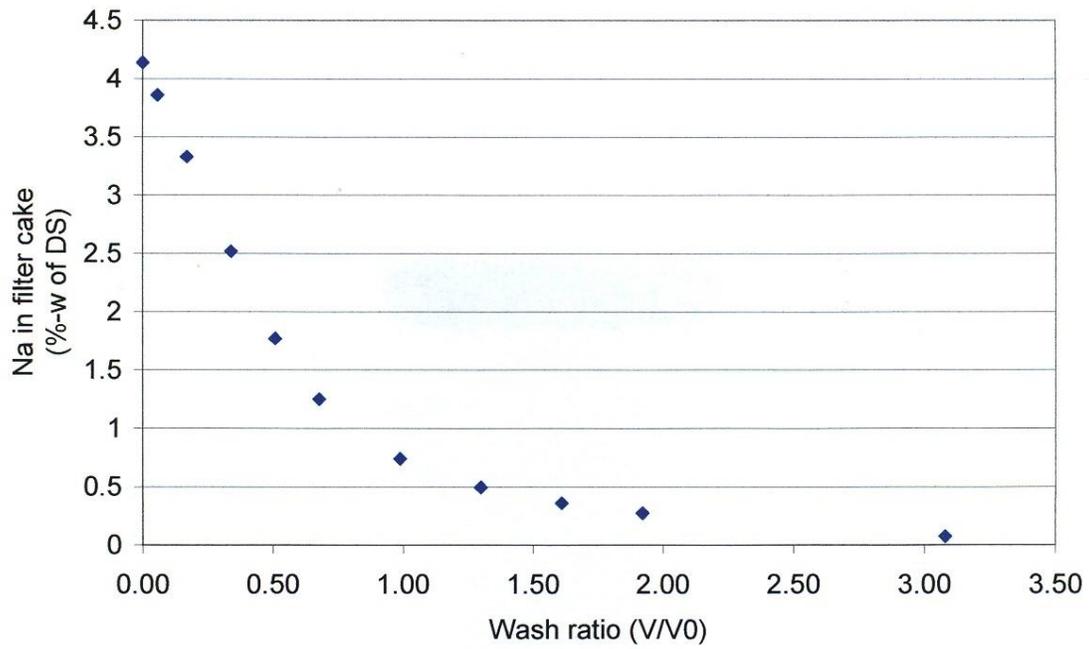


a e b representam análises em duplicata da mesma amostra de licor.

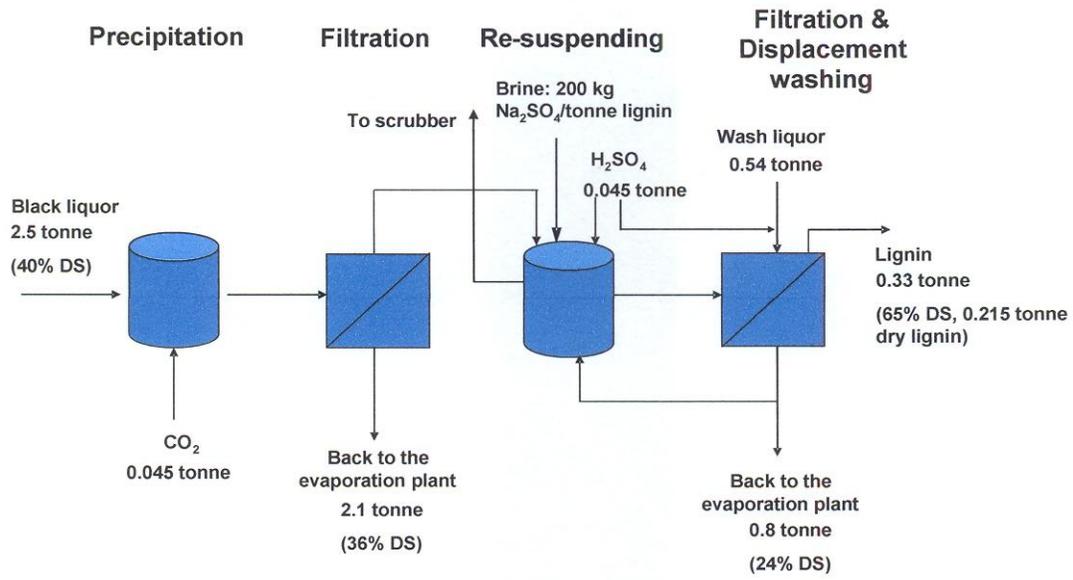
Apêndice D: Consumo de ácido sulfúrico, Kg/t de lignina seca

		BL2	BL5
<b>Consumo de ácido sulfúrico, Kg/ t de lignina seca</b>	Máximo	240	250
	Mínimo	200	220

Apêndice E: Conteúdo de sódio na lignina filtrada versus razão de lavagem



Apêndice F: Balanço de massa



Apêndice G: Sumário dos parâmetros de processo.

<b>Parâmetro de processo</b>	<b>Unidade</b>		<b>Comparação com outros licores negros de Eucalipto</b>	<b>Comentários</b>
Produção de lignina	Kg de lignina/ t de licor negro	200-230	Normal a baixo	-
Dióxido de carbono para pH 10	kg CO <sub>2</sub> / t de lignina seca	200-230	Normal	-
Ácido Sulfúrico	kg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / t de lignina seca	200-250	Alto	Para concentração de lignina no primeiro estágio de filtração de 45 a 50% e pH 2,5 no estágio de resuspensão
Resistência específica a filtração, primeira filtração	m/kg	3,00E+11	Normal a alto	-
Resistência específica a filtração, segunda filtração	m/kg	5,00E+10	Normal a baixo	Incluindo a adição de sal da geração de ClO <sub>2</sub> (correspondente a 200 kg Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / t de lignina)
S na lignina final	% w de lignina seca	2,7	Normal	-
Na na lignina final	% w de lignina seca	0,2	Normal	Razão de lavagem de 2,5. Dependente da quantidade de ácido e água de lavagem aplicados
Poder calorífico superior	MJ/kg de lignina seca	25,6	Normal	Valor medido

Apêndice H: Método de análise laboratorial para determinação do teor de lignina UV desenvolvido pelo STFI

**Lignin concentration determined by UV-absorption.**

1. Dilute the sample with weak NaOH, pH 12,1-12,7.  
The dilution level depends on the correct measuring range for the UV-spectrophotometer and the cuvette size.

Recommended dilution levels for a 1.0 cm cuvette:

<u>Sample type</u>	<u>Dilution</u>
Black Liquor	1:5000
Filtrate F1	1:2500
Wash filtrate	1:500

It is important that the diluted sample has a pH >12

2. Measure the UV absorbance at wavelength 278 nm
3. Calculate the lignin concentration.

$L = \text{abs} * \text{dilution} / \text{cuvette size in cm/K}$

K Hardwood = 20,8 g/lcm

K Softwood = 24,0 g/lcm

# Apêndice I: Balanço de energia da fábrica

## A – Sem o processo LignoBoost

Plant: Veracel 2007 sem lignoboost

POWER BALANCE

Mill efficiency: 90 %

Idling power consumption: 50 %

POWER CONSUMPTION	DESIGN			BALANCE				
	Department production units	Specific cons. kWh/unit	kWh/ADt	Department production t/d	Specific cons. kWh/unit	kWh/ADt	Average/design %	Power cons. kW
Debarking & chipping (m3sub/h)	600	9,40	45	667,0	8,9	43	111	5955
Chip handling (m3/h)	1620	3,50	46	1801,0	3,3	43	111	5987
Fiber line (ADt/d)	3191	182,30	195	3547,5	173,1	186	111	25592
Drying & rescreening (ADt/d)	2982	126,80	127	3315,1	120,4	121	111	16635
Evaporation (tH2O/h)	914	3,56	26	1016,1	3,4	25	111	3436
Causticizing (m3WL/d)	8952	8,73	26	9952,1	8,3	25	111	3438
Lime kiln (tburnt lime/d)	641	39,10	8	712,6	37,1	8	111	1103
Recovery boiler (tDS/d)	4402	51,20	76	4893,8	48,6	72	111	9915
Power boiler (kg/s)	51	32,90	14	14,2	75,7	8	28	1072
Chemical plant incl chiller (tClO2/d)	45	747,49	11	50,0	709,9	11	111	1480
Water treatment & water intake (m3/h)	3549	0,66	19	3945,5	0,6	18	111	2473
Effluent treatment (m3/h)	3173	0,70	18	3527,5	0,7	17	111	2345
Cooling towers (MW)	260	6,78	14	289,0	6,4	14	111	1861
Turbine plant (MW)	117	3,01	3	106,0	3,2	2	91	336
Air compressors (Nm3/s)	5	0,06	9	5,6	0,1	8	111	1121
Oxygen plant (t/d)	62	818,70	17	68,9	777,6	16	111	2233
Extra power for cooling machine	0		0	0,0	0,0	0		0
Miscellaneous	2976	50,40	50	2976,0		50	100	6948
		0	0		0	0		0
		0	0		0	0		0
		0	0		0	0		0
		0	0		0	0		0
		0	0		0	0		0
		0	0		0	0		0
		0	0		0	0		0
<b>TOTAL</b>			<b>705</b>			<b>667</b>		<b>91930</b>

POWER BALANCE	kWh/ADt	MW	GWh/a
Power consumption	666,9	91,9	702,9
Power generation	769,2	106,0	810,8
<b>Power sold</b>	<b>102,3</b>	<b>14,1</b>	<b>107,8</b>

## B – Com o processo LignoBoost

Plant: Veracel 2007 com lignoboost  
0

POWER BALANCE

Mill efficiency: 90 %

Idling power consumption: 50 %

POWER CONSUMPTION	DESIGN			BALANCE				
	Department production units	Specific cons. kWh/unit	kWh/ADt	Department production t/d	Specific cons. kWh/unit	kWh/ADt	Average/design %	Power cons. kW
Debarking & chipping (m3sub/h)	600	9,40	45	667,0	8,9	43	111	5955
Chip handling (m3/h)	1620	3,50	46	1801,0	3,3	43	111	5987
Fiber line (ADt/d)	3191	182,30	195	3547,5	173,1	186	111	25592
Drying & rescreening (ADt/d)	2982	126,80	127	3315,1	120,4	121	111	16635
Evaporation (tH2O/h)	914	3,56	26	1016,1	3,4	25	111	3436
Causticizing (m3WL/d)	8952	8,73	26	9952,1	8,3	25	111	3438
Lime kiln (tburnt lime/d)	641	39,10	8	712,6	37,1	8	111	1103
Recovery boiler (tDS/d)	4361	51,20	75	4848,2	48,6	71	111	9823
Power boiler (kg/s)	51	32,90	14	14,2	75,7	8	28	1072
Chemical plant incl chiller (tClO2/d)	45	747,49	11	50,0	709,9	11	111	1480
Water treatment & water intake (m3/h)	3549	0,66	19	3945,5	0,6	18	111	2473
Effluent treatment (m3/h)	3173	0,70	18	3527,5	0,7	17	111	2345
Cooling towers (MW)	260	6,78	14	289,0	6,4	14	111	1861
Turbine plant (MW)	117	3,01	3	96,7	3,3	2	83	322
Air compressors (Nm3/s)	5	0,06	9	5,6	0,1	8	111	1121
Oxygen plant (t/d)	62	818,70	17	68,9	777,6	16	111	2233
Extra power for cooling machine	0		0	0,0	0,0	0		0
Miscellaneous	2976	50,40	50	2976,0		50	100	6948
		0	0		0	0		0
		0	0		0	0		0
		0	0		0	0		0
		0	0		0	0		0
		0	0		0	0		0
		0	0		0	0		0
		0	0		0	0		0
<b>TOTAL</b>			<b>704</b>			<b>666</b>		<b>91824</b>

POWER BALANCE	kWh/ADt	MW	GWh/a
Power consumption	666,1	91,8	702,1
Power generation	701,4	96,7	739,3
<b>Power sold</b>	<b>35,3</b>	<b>4,9</b>	<b>37,2</b>