

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ELÉTRICA
ESPECIALIZAÇÃO EM ENERGIAS RENOVÁVEIS**

ISABELA EGGERS JORGE

**ESTUDO SOBRE A EXTRAÇÃO DE LIGNINA DO LICOR NEGRO,
SEU IMPACTO NO PROCESSO DE RECUPERAÇÃO E GERAÇÃO
DE ENERGIA E SEU POTENCIAL USO EM NOVAS APLICAÇÕES**

MONOGRAFIA DE ESPECIALIZAÇÃO

CURITIBA

2018

ISABELA EGGERS JORGE

**ESTUDO SOBRE A EXTRAÇÃO DE LIGNINA DO LICOR
NEGRO, SEU IMPACTO NO PROCESSO DE RECUPERAÇÃO
E GERAÇÃO DE ENERGIA E SEU POTENCIAL USO EM
NOVAS APLICAÇÕES**

Monografia de Especialização
apresentada ao Departamento
Acadêmico de Elétrica, da
Universidade Tecnológica Federal do
Paraná, campus Curitiba, como
requisito parcial para obtenção do
título de Especialista em Energias
Renováveis.

Orientadora: Profa. Dra. Maria de
Fátima dos Santos Ribeiro

CURITIBA

2018

TERMO DE APROVAÇÃO

ISABELA EGGERS JORGE

ESTUDO SOBRE A EXTRAÇÃO DE LIGNINA DO LICOR NEGRO, SEU IMPACTO NO PROCESSO DE RECUPERAÇÃO E GERAÇÃO DE ENERGIA E SEU POTENCIAL USO EM NOVAS APLICAÇÕES

Esta Monografia de Especialização foi apresentada no dia 29 de agosto de 2018, como requisito parcial para obtenção do título de Especialista em Energia Renováveis – Departamento Acadêmico de Eletrotécnica – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. A aluna foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Jair Urbanetz Junior
Coordenador de Curso de Especialização em Energias Renováveis

Prof. Me. Romildo Alves dos Prazeres
Chefe do Departamento Acadêmico de Eletrotécnica

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Maria de Fátima dos S. Ribeiro
Orientadora - UTFPR

Prof. Dr. Bill Jorge Costa
UTFPR

Prof. Dr. Jair Urbanetz Junior
UTFPR

| |
|---|
| O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do Curso |
|---|

RESUMO

JORGE, Isabela E. **Estudo sobre a extração de lignina do licor negro, seu impacto no processo de recuperação e geração de energia e seu potencial uso em novas aplicações.** 2018. 59 f. Monografia (Especialização em Energias Renováveis) – Programa de Pós-Graduação da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2018.

A competitividade global incentiva os mercados a buscar cada vez mais capacidade e eficiência em seus processos. A indústria de papel e celulose tem buscado a melhor eficiência energética e redução de custos em seus processos. Neste cenário, o processo *Kraft* de celulose tem sido desenvolvido para melhorar a rentabilidade das plantas através da recuperação de químicos. O processo de recuperação é feito a partir do licor negro que é um subproduto do processo de cozimento da madeira. O licor negro é utilizado para queima na caldeira de recuperação. Esta combustão, além de permitir a recuperação de químicos, gera vapor para produção de energia à indústria. As plantas de celulose hoje são autosuficientes na geração de energia, podendo até mesmo vender o excedente do que é consumido. No entanto, além do uso deste licor como combustível da caldeira, outra maneira de se explorar o excedente de energia e resíduos do processo em uma moderna fábrica de celulose, é extraíndo a lignina deste licor negro. Apesar do processo de extração e modificação da lignina ser relativamente recentes e em desenvolvimento, a lignina extraída pode ser utilizada como biocombustíveis, substituindo a necessidade de combustíveis fósseis em diversas indústrias, assim como matéria-prima para diversas outras aplicações. Este estudo descreve o processo de extração da lignina a partir do licor negro, sua implicação no processo de geração de energia e suas novas aplicações. Baseado neste aprendizado, este trabalho apresenta uma discussão sobre as oportunidades destas novas aplicações, bem as respectivas restrições quanto ao uso.

Palavras Chave: celulose, *Eucalyptus*, aplicações da lignina, *Kraft*.

ABSTRACT

JORGE, Isabela E. **Study on the extraction of lignin from black liquor, its impact on the process of recovery and generation of energy and its potential use in new applications.** 2018. 59 f. Monografia (Especialização em Energias Renováveis) – Programa de Pós-Graduação da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2018.

Global competitiveness encourages markets to seek more and more capacity and efficiency in their processes. The paper and pulp industry has sought the best energy efficiency and cost reduction in its processes. In this scenario, the Kraft pulp process has been developed to improve the profitability of plants through the recovery of chemicals. The recovery process is made from the black liquor which is a by-product of the wood cooking process. Black liquor is used for burning in the recovery boiler. This combustion, besides enabling the chemical recovery, also generates steam to produce energy to the industry. Cellulose plants today are self-sufficient in energy generation, and can even sell the surplus of what is consumed. However, in addition to using this liquor as boiler fuel, another way to exploit the surplus energy and process residues in a modern pulp mill is by extracting lignin from this black liquor. Although lignin extraction process and modification are relatively recent and in development, the extracted lignin can be used as biofuels, replacing the need for fossil fuels in various industries, as well as raw material for several other applications. This study describes the process of lignin extraction from black liquor, its implication in the energy generation process and its new applications. Based on this learning, this paper presents a discussion about the opportunities of these new applications, as well as the respective restrictions on their use.

Keywords: cellulose, eucalypt, lignin applications, Kraft.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Desenho esquemático de uma planta de celulose | 16 |
| Figura 2 - Unidade de operação de uma planta <i>Kraft</i> de celulose | 20 |
| Figura 3 - Processo <i>Kraft</i> de recuperação..... | 21 |
| Figura 4 - Corte de uma caldeira de leite fluidizado borbulhante..... | 23 |
| Figura 5 - Seção inferior da fornalha de uma caldeira de recuperação | 25 |
| Figura 6 - Característica da dilatação do licor negro durante a combustão | 26 |
| Figura 8 - Representação da introdução do processo <i>LignoBoost</i> numa planta de celulose | 31 |
| Figura 9 - Processo <i>LignoBoost</i> integrado com a Evaporação..... | 32 |
| Figura 10 - Diagrama do processo de extração da lignina <i>LignoBoost</i> (processos de pós- tratamento, secagem e pulverização não estão representados) | 33 |
| Figura 11 - Torta de Lignina..... | 33 |
| Figura 12 - Planta Sunila da Stora Enso, na Finlândia..... | 39 |
| Figura 13 - Exemplos de aplicações da Lignina..... | 40 |
| Figura 14 - Representação esquemática dos principais processos de extração de lignina e possíveis modificações químicas da lignina, conforme sua aplicação..... | 42 |
| Figura 15 - Processo de Manufatura de resinas com o uso da lignina | 48 |
| Figura 16 - Processo para Madeira Compensada..... | 48 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Composição típica da madeira de Eucalyptus e Pinus..... | 18 |
| Tabela 2 - Principais estágios na combustão do licor negro..... | 25 |
| Tabela 3 - Composição típica dos licores negros do processo <i>Kraft</i> | 27 |
| Tabela 4 - Valores calculados para diferentes taxas de extração da lignina. | 37 |
| Tabela 5 - Algumas propriedades físicas e aplicações da fibra de carbono | 44 |

SUMÁRIO

| | | |
|---------|---|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 9 |
| 1.1 | TEMA | 10 |
| 1.1.1 | DELIMITAÇÃO DO TEMA | 10 |
| 1.2 | PROBLEMAS E PREMISSAS | 10 |
| 1.3 | OBJETIVOS | 11 |
| 1.3.1 | OBJETIVO GERAL..... | 11 |
| 1.3.2 | OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 11 |
| 1.4 | JUSTIFICATIVA | 11 |
| 1.5 | PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS..... | 12 |
| 1.6 | ESTRUTURA DO TRABALHO | 13 |
| 2 | FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 15 |
| 2.1 | A INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE..... | 15 |
| 2.1.1 | O CRESCIMENTO DO SETOR | 15 |
| 2.1.2 | O PROCESSO DA INDÚSTRIA DE CELULOSE | 16 |
| 2.2 | O EUCALYPTOS..... | 17 |
| 2.3 | PROCESSO <i>KRAFT</i> DE CELULOSE | 19 |
| 2.4 | GERAÇÃO DE ENERGIA – CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO | 22 |
| 2.5 | LICOR NEGRO | 24 |
| 2.5.1 | COMPOSIÇÃO DO LICOR..... | 27 |
| 2.6 | LIGNINA..... | 29 |
| 2.6.1 | PODER CALORÍFICO | 30 |
| 2.6.2 | PROCESSO DE EXTRAÇÃO | 30 |
| 2.7 | APLICAÇÕES DA LIGNINA NO PROCESSO <i>KRAFT</i> | 34 |
| 2.7.1 | APLICAÇÃO DA LIGNINA AO FORNO DE CAL..... | 35 |
| 2.8 | IMPACTOS DA EXTRAÇÃO DA LIGNINA AO PROCESSO <i>KRAFT</i> DE CELULOSE | 36 |
| 2.9 | TECNOLOGIA EMPREGADAS..... | 38 |
| 2.9.1 | BÄCKHAMMAR – SUÉCIA | 38 |
| 2.9.2 | DOMTAR PLYMOUTH – ESTADOS UNIDOS | 38 |
| 2.9.3 | SUNILA – STORA ENSO – FINLÂNDIA..... | 39 |
| 2.10 | MATÉRIA-PRIMA PARA NOVOS MERCADOS | 40 |
| 2.10.1 | POLÍMEROS..... | 42 |
| 2.10.2 | FIBRAS DE CARBONO | 43 |
| 2.10.3 | CARBONO ATIVADO | 45 |
| 2.10.4 | BATERIAS | 46 |
| 2.10.5 | NEGRO DE FUMO | 46 |
| 2.10.6 | BORRACHA | 47 |
| 2.10.7 | ADESIVOS, RESINAS E FENÓIS..... | 47 |
| 2.10.8 | NANOTECNOLOGIA..... | 49 |
| 2.10.9 | DISPERSANTES | 49 |
| 2.10.10 | BIOCOMBUSTÍVEIS | 50 |
| 3 | DISCUSSÃO | 51 |
| 3.1 | OPORTUNIDADES | 52 |
| 3.2 | RESTRICÇÕES..... | 54 |
| 4 | CONCLUSÕES | 56 |
| 4.1 | RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 57 |
| | REFERÊNCIAS..... | 58 |

1 INTRODUÇÃO

Apesar da crescente busca por projetos de usinas eólica e solar no Brasil, a biomassa tem representado uma grande parcela de geração de energia entre as fontes renováveis, representado hoje 8,2% de toda energia gerada no país (EPE, 2017).

No ramo de papel e celulose, por exemplo, o processo de recuperação e consequente geração de energia tem representado um papel fundamental no setor, desde a década de 40.

As fábricas de celulose têm se tornado cada vez maiores. As caldeiras de recuperação agora recebem o título de maiores caldeiras de biomassa no mundo.

Nas últimas décadas, a indústria de papel e celulose apresentou grande expansão, boa parte em razão dos grandes avanços tecnológicos do setor, incluindo a geração ainda mais eficiente de bioeletricidade (BERNI, 2017).

O alto custo de energia atrelado à possibilidade de venda do excedente para o mercado externo é o grande motivador de desenvolvimento, pesquisas e investimentos nesta área de otimização dos recursos instalados e ganho de eficiência energética.

A maior parte da energia gerada de uma planta de papel e celulose é proveniente do vapor gerado pela queima do chamado licor negro em caldeiras de recuperação. O licor negro é um subproduto do processo *Kraft* de recuperação de celulose, obtido através do cozimento do cavaco com uso de químicos. Apesar da atual aplicação do licor negro como combustível de queima, outra maneira de se explorar o excedente de energia de uma moderna fábrica de celulose, é extraíndo a lignina deste licor negro.

A lignina extraída tem um futuro promissor em diversos novos mercados. É considerado um excelente biocombustível, com alto valor calorífico, podendo ser utilizado diretamente em caldeiras ou como combustível em fornos de cal (eliminando a necessidade de combustíveis fósseis). Além destas vantagens, seu principal potencial está em aplicações como: fibras de aço carbono, entre outros polímeros, podendo até mesmo ser utilizada na indústria automotiva.

1.1 TEMA

A extração da lignina do licor negro, seus impactos na geração de energia em empresas de papel e celulose e suas possíveis aplicações em novos mercados.

1.1.1 Delimitação do Tema

Este trabalho se limita ao estudo da extração da lignina do licor negro, proveniente do cozimento do cavaco de eucalipto através do processo *Kraft* de empresas de papel e celulose da América do Sul. Além do aprofundamento no processo de extração da lignina, também serão abordados os impactos da extração da lignina do licor negro nas plantas de papel e celulose, principalmente em caldeiras de recuperação, bem como o potencial uso da lignina extraída em novas aplicações.

O estudo terá como abrangência empresas ou instituições que possuem pesquisa, desenvolvimento ou aplicações no processo de extração da lignina, não cabendo no presente trabalho a avaliação de investimentos em empresas que ainda não tem interesse nesta tecnologia.

1.2 PROBLEMAS E PREMISSAS

Para se manterem competitivas no mercado, as empresas precisam estar sempre em busca de inovações tecnológicas e ganho de eficiências em seus processos. As tecnologias devem estar em constante desenvolvimento, buscando sempre sua viabilidade econômica. Em cada cenário analisado, sempre há espaço para melhorias e ganhos no processo.

Em alguns casos, para o aumento da produção em fábricas de celulose, a caldeira de recuperação é, muitas vezes, um gargalo. Diferentes tipos de soluções e novas tecnologias de alta performance são desenvolvidas e aplicadas, caso a caso, para redução de consumo e aumento na geração de energia da planta.

Como uma alternativa a esta abordagem convencional, a alimentação da caldeira pode ser mantida constante, extraindo a lignina do licor negro proporcional ao aumento de produção. Consequentemente, a lignina extraída pode ser utilizada para outras aplicações ou vendida como um biocombustível (AXELSSON, OLOSSON e BERNTSSON, 2006).

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo Geral

Descrever o processo de extração da lignina do licor negro, avaliando a consequência dessa extração na geração de energia na indústria de papel e celulose, além de avaliar o potencial uso alternativo da lignina extraída do processo *Kraft*.

1.3.2 Objetivos Específicos

- a) Descrever o processo *Kraft* de celulose;
- b) Descrever o processo de geração de energia a partir do licor negro;
- c) Descrever o processo de extração da lignina do licor negro;
- d) Descrever as tecnologias aplicadas e atual uso da lignina na indústria de papel e celulose;
- e) Analisar o impacto da extração da lignina no processo *Kraft* de celulose;
- f) Identificar as oportunidades e restrições às possíveis aplicações da lignina em novos mercados;

1.4 JUSTIFICATIVA

As empresas de papel e celulose somaram, em 2017, no Brasil uma Autoprodução de eletricidade de 14.408 GWh, onde 12.301 GWh destes são gerados a partir do chamado Licor Negro (lixívia) (EPE, 2017).

As fábricas de celulose e papel maximizam seu potencial de bioenergia e minimizam o consumo de eletricidade para produzir energia limpa que é vendida fora da usina. (VAKKILAINEN, 2009).

Apesar do contínuo desenvolvimento da eficiência do processo de recuperação das plantas de papel e celulose e consequente geração de energia, uma nova frente de pesquisa tem avançado com o foco na extração da lignina do subproduto licor negro.

Além da extração de lignina propiciar uma capacidade incremental na área de recuperação química da planta, de modo que ele pode ser usado para aliviar a quantidade de queima de licor na caldeira de recuperação, ou para evitar expansão da planta, quando a produção de polpa é aumentada (TOMANI, 2009), diversas pesquisas e investimentos têm sido feitos na aplicação da lignina extraída em novos mercados. Prevê-se que a lignina possa ser usada até mesmo na indústria automobilística, gerando possibilidades em diversas novas aplicações.

1.5 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

O presente trabalho baseia-se em pesquisas qualitativas bibliográficas, constituídas principalmente de livros, artigos científicos, anais de congressos e conferências.

Para alcançar o objetivo geral, é realizada uma análise, primeiramente, da evolução da indústria de papel e celulose, demonstrando o crescimento e sua importância dentro do ramo energético brasileiro.

Em seguida, a descrição dos processos foram incluídos nos objetivos específicos para dar uma melhor compreensão do processo *Kraft* de celulose, bem como o papel do licor negro como uma fonte de bioenergia. A ideia principal é formar uma base científica para aprofundar os conhecimentos no processo e geração de

energia de uma planta convencional de celulose.

Além disso, também é feita uma descrição detalhada sobre o processo de extração da lignina, bem como, são relatados os casos onde essas tecnologias já estão sendo empregadas. Com base nestas informações, pode-se compreender o atual uso e resultado da aplicação da lignina extraída quando incorporado à planta de celulose. Uma segunda análise também é feita com relação aos impactos na geração de energia a partir da queima do licor negro na caldeira de recuperação, uma vez que a lignina está sendo extraída do processo *Kraft* de celulose.

Por fim, tendo como base todo o processo de produção e extração da lignina, este trabalho busca avaliar novas alternativas do seu uso como fonte de recurso de matéria-prima para aplicação em novos produtos e com isso promover maior lucratividade do setor da indústria de papel e celulose.

Para tal, a descrição sobre diferentes possíveis aplicações da lignina em novos mercados dá-se através da análise de novas perspectivas, apoiada em artigos e estudos publicados sobre o assunto. As mesmas foram avaliadas conforme critérios de investimento, maturidade da tecnologia, mercados aplicados, propriedades do novo produto, fazendo uma análise comparativa com outros produtos estabelecidos no mercado, fabricados a partir de outra matéria-prima. Tais análises são baseadas em artigos científicos e publicações de empresas do ramo.

A discussão sobre o referencial descrito ao longo do trabalho é apresentada descrevendo as oportunidades observadas para as aplicações desse novo subproduto em confronto com as suas respectivas restrições quanto ao uso.

A conclusão do trabalho faz um resumo desta análise, expondo os principais argumentos fundamentados pela pesquisa bibliográfica.

1.6 ESTRUTURA DO TRABALHO

O presente trabalho é apresentado em quatro capítulos principais, sendo eles: Introdução, Fundamentação Teórica, Metodologia, Resultados e Conclusão.

No capítulo 1 é apresentada uma introdução sobre o assunto, a justificativa e premissas sobre o tema, além dos objetivos gerais e específicos do trabalho.

O capítulo subsequente trata da revisão da literatura sobre a indústria de papel e celulose, com foco no processo de recuperação *Kraft*, composição do licor negro, geração de energia e a extração da lignina propriamente dita. Neste capítulo também são expostos os estudos realizados sobre os impactos da extração da lignina no processo de geração de energia a partir da queima do licor negro. Para isso, faz-se uso da fundamentação teórica e análise das tecnologias empregadas.

Em seguida, são expostas as tecnologias de extração existentes e em uso na indústria de celulose, bem como a aplicação e impactos da lignina no seu processo. Tais informações são levantadas de publicações e artigos científicos.

Os dois últimos capítulos fazem uma compatibilização das principais vantagens e dificuldades quanto à nova tecnologia apresentada, com base no estudo realizado. As informações levantadas, análise aprofundada, assim como desafios encontrados durante a elaboração da tese, junto com recomendações para os trabalhos futuros, também são contemplados nesta seção. Por fim, apresenta-se uma breve conclusão sobre o assunto, seguido das referências bibliográficas utilizadas.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 A INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE

2.1.1 O crescimento do setor

De acordo com Plano Decenal de Energia (PDE/EPE) 2026, apesar de a maioria dos setores econômicos terem apresentado desempenho negativo no ano de 2016, alguns setores ligados ao agronegócio como, por exemplo, a indústria de celulose, apresentaram taxas positivas. Além disso, segundo este mesmo plano, as perspectivas para 2026 também são boas neste setor, esperando um crescimento de importância relativa, dentre outros combustíveis, da lixívia advinda do processo produtivo da celulose.

De acordo com Mauro Berni (2017), dos dez maiores empreendimentos de geração elétrica por meio de biomassa, sete estão diretamente relacionados à indústria de papel e celulose.

Além disso, conforme os dados do BIG/Aneel de 2016, esta geração compreende de 17 usinas com licor negro com potência instalada de 2.273 MW e 50 usinas com resíduos florestais com um total de 404,3 MW.

Hoje, devido a regulamentações ambientais mais rigorosas, a competitividade global e incertezas em torno do mercado de petróleo, as usinas são incentivadas a ir além da produção tradicional de celulose. Métodos para melhorar a rentabilidade através da substituição de combustíveis fósseis por renováveis além da implementação de biorrefinarias, promovem, portanto, uma oportunidade para mitigar as mudanças climáticas e atender às futuras demandas de energia, combustível e produtos químicos (HAMAGUCHI, 2013).

2.1.2 O processo da indústria de celulose

A Figura 1 mostra um desenho de uma planta de celulose. Em uma breve visão geral, pode-se resumir simplificada o processo da uma indústria de celulose da seguinte maneira.

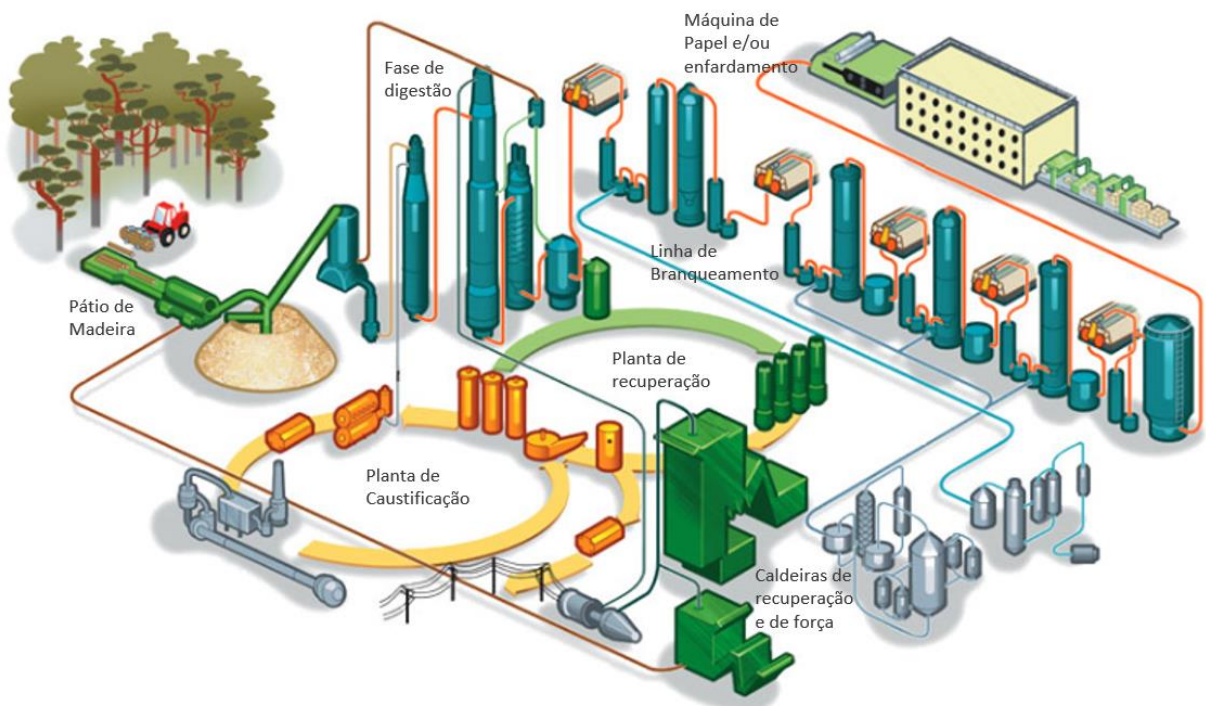


Figura 1 - Desenho esquemático de uma planta de celulose

Fonte: Adaptado de VALMET (2018).

Toras são transportados para a fábrica de celulose e seu pátio de madeira. As toras são descascadas e cortadas em pequenos pedaços, chamados de cavacos, antes de serem transportadas para a planta de cozimento.

Os cavacos de madeira então alimentam o digestor, onde são impregnados com licor de cozimento, que contém principalmente hidróxido de sódio e sulfeto de sódio. O sulfeto de sódio é adicionado ao digestor para melhorar o processo de dissociação da lignina das fibras da celulose, acelerando a operação de cozimento da madeira e aumentando a resistência da polpa (CARDOSO; DOMINGOS; PASSOS, 2008). Em temperaturas elevadas (150 a 170°C), os hidróxidos e íons sulfeto reagem com a lignina e os carboidratos presentes (principalmente glucomanas e xilanas). Como resultado disto, as fibras de celulose podem ser facilmente separadas (PAULA,

2010). Após isso, a polpa de celulose é lavada e peneirada.

Em seguida, a polpa é branqueada até o grau desejado ao longo de várias etapas de branqueamento, sendo depois bombeada para uma torre de armazenamento à frente da máquina de secagem de celulose. Neste ponto, a polpa pode ser usada para a produção de papel se for uma usina integrada, ou seja, se a usina tiver uma máquina de papel.

Caso contrário, a polpa é bombeada para a máquina de secagem, onde a água é removida e uma polpa seca é formada. Em seguida ela é cortada em folhas menores e enfardadas antes de serem transportadas para o cliente.

Após o processo de digestão, o líquido separado da polpa na lavagem chama-se “licor negro”. O mesmo consiste em material orgânico dissolvido, compostos inorgânicos e substâncias químicas usadas no cozimento. O licor negro tem sua concentração de sólidos secos aumentada através das diferentes etapas de evaporação e em seguida é transportado para a caldeira de recuperação para ser queimado, e seu vapor utilizado para gerar eletricidade.

O produto químico remanescente da queima, o *smelt*, é dissolvido em água e chamado de licor verde. O licor verde é então convertido em licor branco. O licor branco pode agora ser usado novamente no digestor.

2.2 O EUCALYPTOS

A celulose é obtida a partir das fibras da madeira que são diferenciadas em duas categorias: celulose de fibras curtas ou longas. O *Pinus* dá origem às fibras longas e são consideradas como as principais coníferas utilizadas mundialmente para a produção de celulose. Suas fibras longas conferem alta resistência mecânica ao papel (FORTUNATTO, 2014).

Já as árvores de eucaliptus, o qual gera as fibras curtas, apresentam uma menor resistência, porém, alta maciez e absorção. A Tabela 1 a seguir destaca a diferença na composição química destes dois tipos de madeira.

Tabela 1 - Composição típica da madeira de *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: FORTUNATTO, 2014.

Diferentes espécies de madeira requerem diferentes condições no processo de produção de celulose, resultando, portanto, em uma quantidade variável de licor negro e resíduos de madeira gerados por tonelada de celulose produzida.

Pode-se destacar que um maior rendimento de polpa celulósica resulta em menor carga de matéria orgânica para o processo de recuperação e maior consumo de madeira por tonelada de celulose produzida (HAMAGUCHI, 2013).

De acordo com Cardoso, Domingos e Passos (2008), as madeiras “*Hardwoods*” (duras) provenientes de árvores como, por exemplo, o *Eucalyptus*, se deslignificam mais facilmente durante as operações do processo de celulose pois sua estrutura interna apresenta um número maior de vazios, os quais aumentam a penetração e fluxo do licor no cavaco da madeira. Já nas madeiras “*Softwoods*” (mole) que podem ser obtidas do *Pinus*, esses vazios são resinosos e obstruídos, dificultando o mecanismo de remoção da lignina. Além dessa vantagem, as madeiras duras também têm um percentual maior de lignina na lamela média, promovendo, assim, a sua fácil remoção devido à localização externa.

No Brasil, Chile e demais países tropicais, o *Eucalyptus* é a madeira predominante no processo *Kraft*, no entanto, o processo *Kraft* é, em geral, igual aos demais (HAMAGUCHI, 2013). De acordo com Fortunatto (2014), no Brasil 100% da produção de celulose é proveniente das árvores de *Pinus* e *Eucalyptus*. Pode-se aferir, no entanto, que há maior difusão do *Eucalyptus* neste mercado em razão das suas vantagens competitivas na aplicação no processo *Kraft*, bem como às boas condições climáticas do país, o que permite um desenvolvimento mais rápido da cultura.

2.3 PROCESSO *KRAFT* DE CELULOSE

O uso de sulfeto como meio de acelerar a preparação da polpa alcalina foi patenteada em 1884 para o desenvolvimento da chamada celulose *Kraft*. (HAMAGUCHI, 2013). Neste processo, uma mistura de sulfeto de sódio e hidróxido de sódio é utilizada para se obter a polpa da madeira, proporcionando condições para produção de papel com características "*Kraft*".

Como a polpa *Kraft* mostrou-se adequada para muitas espécies de madeira, foi considerada como um grande potencial para a indústria de celulose. O desenvolvimento de um sistema de recuperação dos químicos utilizados foi então um grande avanço para tornar a tecnologia vantajosa e altamente competitiva (HAMAGUCHI, 2013).

Desde então, o processo *Kraft* vindo sendo aprimorado e desenvolvido para obter cada vez uma maior produtividade, redução de custos e rentabilidade do processo como um todo. Adicionalmente, geração de energia de uma planta de celulose passou a ter um papel importante no processo, uma vez que hoje as plantas podem ser tornar autosuficientes em consumo de energia, podendo até mesmo ser possível a comercialização do excedente para o mercado externo.

Existem diversas operações no processo *Kraft* de celulose (Figura 2).

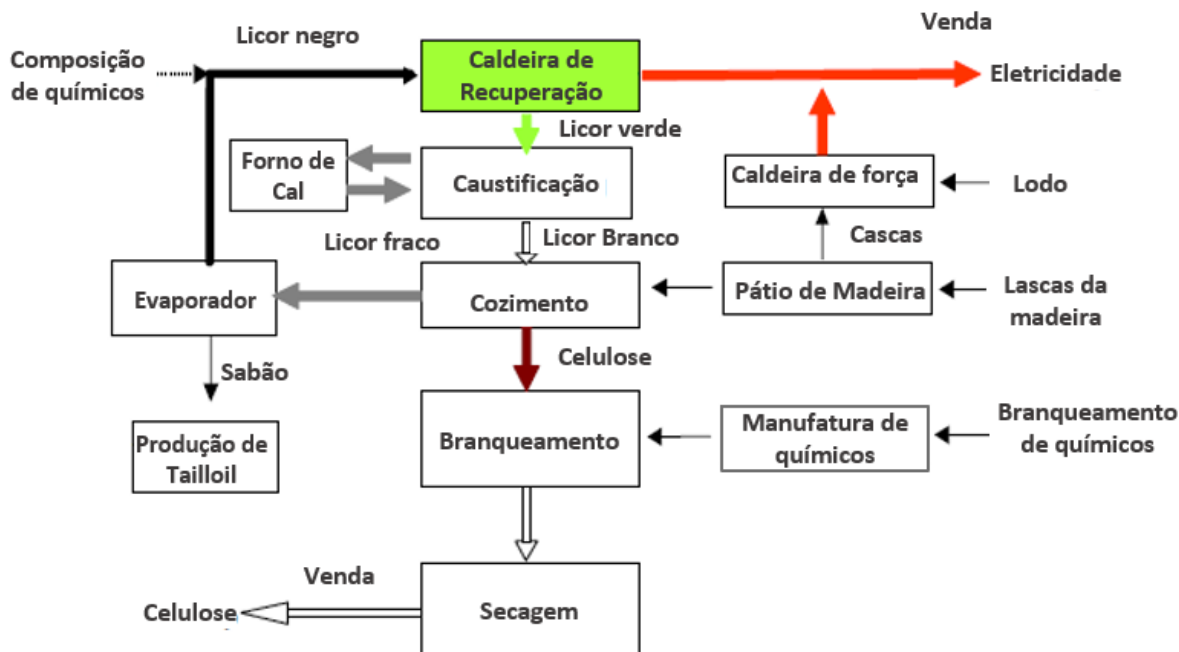


Figura 2 - Unidade de operação de uma planta *Kraft* de celulose

Fonte: Adaptado de VAKKILAINEN, 2004.

Numa visão macro, pode-se definir como as operações principais, as operações demonstradas no início do ciclo da Figura 2, conforme descritas abaixo:

- Evaporação do Licor Negro (“*Evaporator*”);
- Queima do Licor Negro na Caldeira de Recuperação (“*Recovery Boiler*”), incluindo a formação de sulfureto de sódio e carboneto de sódio;
- Linha de Caustificação (“*Causticizing*”), de carbonato de sódio para hidróxido de sódio;
- Regeneração da cal no forno de cal (“*Lime Kiln*”);

De acordo com Vakkilainen (2004), o processo *Kraft* de celulose tem como vantagem sobre os demais processos: fortes propriedades da polpa *Kraft*, a habilidade do processo em lidar com praticamente todos os tipos de madeiras (*Softwoods* e *Hardwoods*) e a economia favorável do processo devido à alta eficiência na recuperação de químicos (em torno de 97%).

Cerca de metade da madeira é dissolvida junto com químicos, formando um líquido chamado de licor negro. Este licor é lavado e separado da celulose e então enviado ao sistema de recuperação onde a parte inorgânica da celulose química será recuperado para reuso, enquanto os inorgânicos dissolvidos serão utilizados como

combustíveis para gerar vapor e energia. Para cada tonelada produzida de celulose, o processo *Kraft* produz aproximadamente 10 toneladas de licor negro fraco, o que equivale a 1,5 toneladas de licor negro DS (*Dry Solids*) que serão processados no ciclo de recuperação química (VAKKILAINEN, 2004).

O processo *Kraft* três objetivos principais:

- i) Minimizar os impactos ambientais com resíduos do processo de celulose;
- ii) Reciclagem de químicos;
- iii) Geração de vapor e energia.

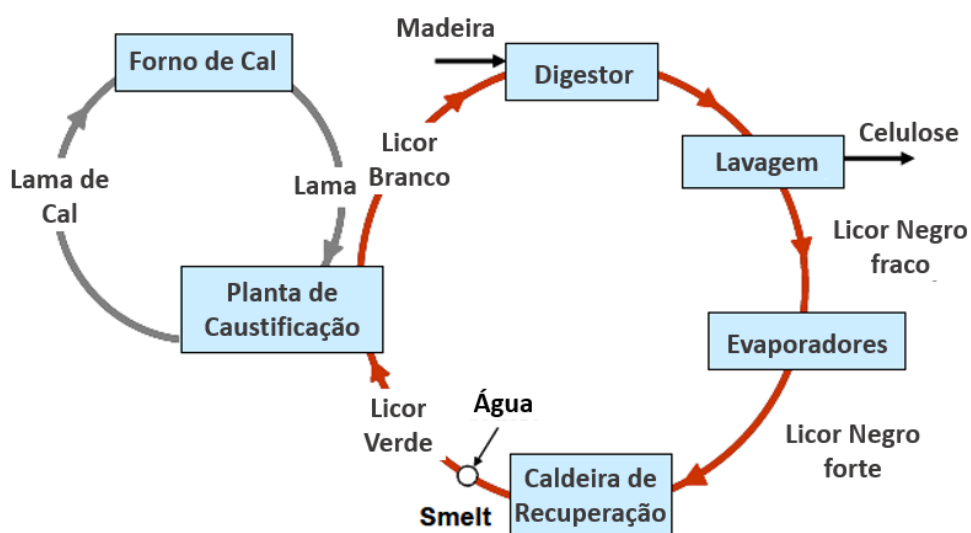


Figura 3 - Processo *Kraft* de recuperação

Fonte: Adaptado de VAKKILAINEN e HONGHI (2016)

Conforme mostrado na Figura 3, o licor negro é concentrado através de evaporadores de multi-efeitos e concentradores até um ponto onde possa ser queimado na caldeira (geralmente a partir de 65% de sólidos secos). O licor negro concentrado é injetado em forma de spray no nível inferior da caldeira, onde é queimado num ambiente com deficiência de oxigênio para que o Na_2S seja formado. O sódio inorgânico e o enxofre são recuperados como *smelt*, que consiste basicamente de Na_2S e carbonato de sódio (Na_2CO_3). O *smelt* é dissolvido então em água para o chamado licor verde. O licor verde é enviado para a planta de caustificação onde reage com CaO para converter o Na_2CO_3 em NaOH . O Na_2S passa pela caustificação sem sofrer alterações. O licor verde torna-se então licor branco que consiste basicamente de NaOH e Na_2S . O licor branco é retornado ao digestor para

ser reutilizado na produção de celulose. O precipitado da Caustificação (CaCO_3) é lavado e enviado ao forno de cal para queima e geração do CaO para reutilização no processo (VAKKILAINEN e HONGHI, 2016).

O processo de recuperação química é o que define a qualidade e a quantidade de licor branco gerado, o qual é o limitador de produção e dos ganhos na indústria de celulose (VAKKILAINEN e HONGHI, 2016).

Já o licor negro é utilizado com combustível para produção de vapor e hoje é visto como uma eficiente fonte de bioenergia (HAMAGUCHI, 2013).

Hoje, com a demanda crescente de energia e redução de custos, a necessidade de melhoria no processo de recuperação e geração de energia a partir do licor negro, se tornaram um fator econômico crítico para as plantas de celulose.

2.4 GERAÇÃO DE ENERGIA – CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO

A caldeira de recuperação funciona como um reator químico e uma caldeira a vapor. Na caldeira de recuperação, grande parte dos produtos químicos ativos que foram carregados no digestor é recuperada (reator químico). Já a energia nos componentes combustíveis do licor é utilizada na caldeira para produzir vapor para processos da fábrica.

A fim de que a caldeira de recuperação trabalhe tanto como um reator químico quanto uma caldeira a vapor, é importante que todos os processos na caldeira de recuperação estejam inter-relacionados. Portanto, é importante otimizar o primeiro passo, a formação de gotas de licor.

Para levar o carbono do licor negro até o leito, as gotas deste produto devem ser formadas, secas, pirolizadas e queimadas de maneira ideal. Ao mesmo tempo, tanto calor quanto possível deve ser recuperado desse licor queimado. Estas características são controladas pela entrada de licor e entradas de ar na caldeira. O suprimento correto de ar e licor resulta em uma ótima temperatura do forno para combustão. A Figura 4 abaixo mostra o corte de uma caldeira, seus diferentes componentes e a simulação da queima do licor negro dentro dela.

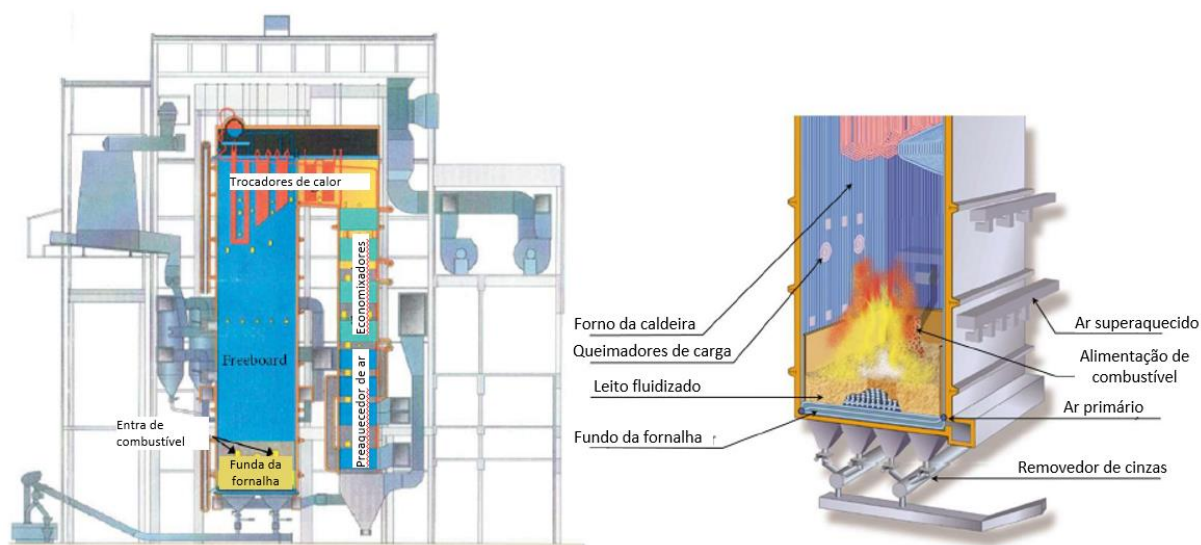


Figura 4 - Corte de uma caldeira de leito fluidizado borbulhante

Fonte: Adaptado de VALMET (2017)

As seguintes condições permitem a conversão do sulfato de sódio em sulfeto de sódio:

- O licor no fundo da fornalha;
- A temperatura do forno;
- Uma atmosfera redutora dentro e acima do leito da caldeira.

No entanto, isso não é suficiente para recuperar calor e converter os produtos químicos em sulfeto de sódio. Também é importante manter as melhores condições de fluxo de gás e o controle das cinzas. Por razões ambientais, também é importante minimizar as emissões de substâncias nocivas geradas no processo de queima na caldeira.

O calor gerado pela queima do licor negro na caldeira de recuperação é utilizado para gerar vapor, o qual gera energia através de uma turbina. A caldeira é projetada para recuperação máxima de sulfeto de sódio e a mais alta eficiência de geração de vapor.

A eficiência em conversão do combustível de licor negro (entre 13.000 e 15.000 kJ/kg) em vapor é, em geral, menor do que combustíveis fósseis em razão do calor utilizado para evaporação e o calor carregado com o *smelt* para o tanque de dissolução (VAKKILAINEN e HONGHI, 2016).

É gerado entre 2,5 kg e 3,8 kg de vapor para cada kg de sólidos de licor negro. Dependendo da qualidade do vapor e do tipo da turbina, uma planta de celulose

de produção de 1000 toneladas por dia, pode gerar entre 25 a 35 MW de eletricidade através da queima de 1.500 toneladas/dia de licor negro na caldeira de recuperação. O vapor de baixa pressão que sai da turbina é utilizado em diversos processos na planta (VAKKILAINEN e HONGHI, 2016).

Além da geração de energia, a caldeira de recuperação é composta por diversos processos, sendo eles:

- Combustão do Licor Negro para geração de vapor;
- Redução de componentes de enxofre inorgânico para sulfeto de sódio;
- Produção de fluxo de *smelt* para dissolução e posterior produção do licor verde a partir do licor branco;
- Recuperação de pó inorgânico proveniente dos gases de combustão para salvar químicos;
- Produção de fumos de sódio.

2.5 LICOR NEGRO

O licor negro é um produto residual do processo de cozimento. É o principal combustível para a caldeira de recuperação.

O licor negro é pulverizado para dentro da fornalha através de bicos de licor. O objetivo do bico de licor é de projetar o licor em gotículas muito pequenas a fim de maximizar a sua taxa de combustão (VAKKILAINEN, 2004). As gotas de licor têm, em média, um diâmetro de 2 a 3 mm e o material que não é queimado de imediato cai até atingir o leito do fundo da fornalha.

A Figura 5 representa o fundo típico de uma caldeira de recuperação. Nela estão destacados os três níveis de sistemas de entrada de ar, os bicos de licor, a dispersão das gotas de licor negro e a queima do material no fundo da fornalha, resultando no *smelt* que é drenado na sua parte inferior.

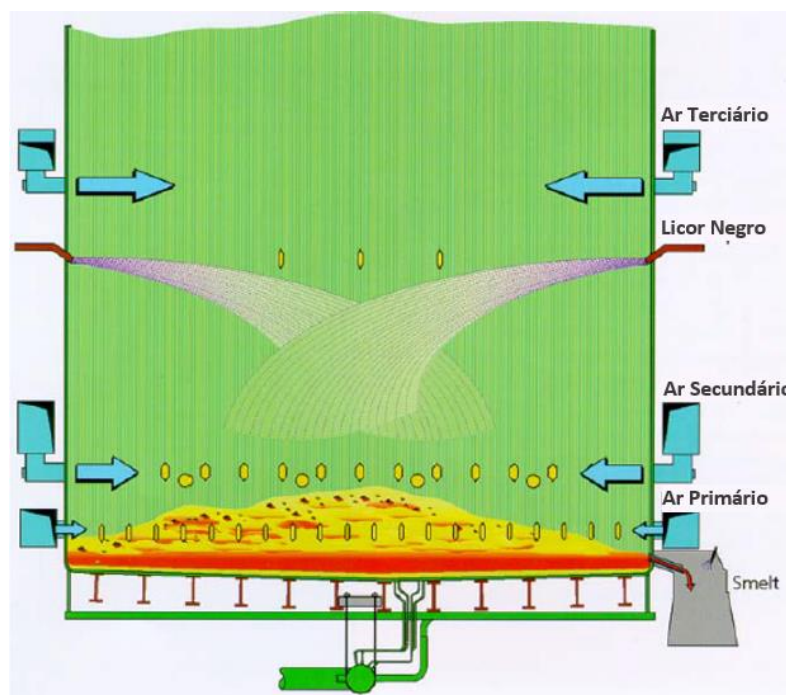


Figura 5 - Seção inferior da fornalha de uma caldeira de recuperação
 Fonte: VAKKILAINEN, 2004

De acordo com Vakkilainen (2004), a combustão do licor pode ser dividida em quatro estágios descritos na Tabela 2 semelhante a outros biocombustíveis.

Tabela 2 - Principais estágios na combustão do licor negro

| Estágio | Descrição característica | Tempo dentro da fornalha de uma gota de 2mm |
|--|--|---|
| Secagem | Evaporação da água Diâmetro constante | 0,1 a 0,2s |
| Devolatilização | Ignição, apresentação de chama Dilatação da gota Liberação de voláteis | 0,2 a 0,3s |
| Carbonização (Char <i>burning</i>) | Desaparecimento da chama Diminuição do diâmetro Redução das reações | 0,5 a 1s |
| <i>Smelt</i> | Diâmetro constante ou aumento Reoxidação | Período longo |

Fonte: VAKKILAINEN, 2004.

A dilatação do licor negro é demonstrada pela Figura 6, mostrando a sua

relação com os quatro estágios de combustão. Nenhum outro biocombustível industrial se dilata tanto quanto o licor negro durante a combustão.

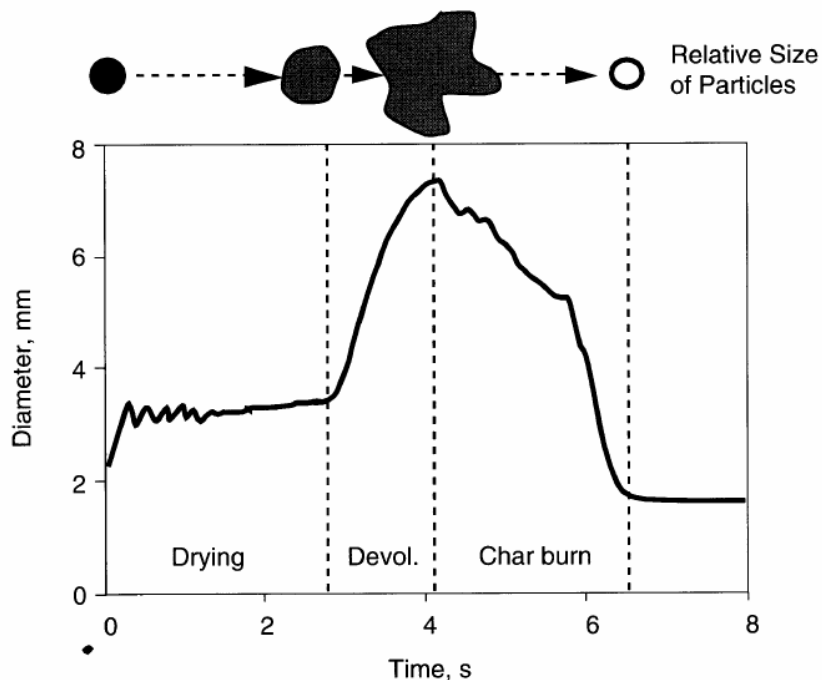


Figura 6 - Característica da dilatação do licor negro durante a combustão
Fonte: VAKKILAINEN, 2004.

As propriedades do licor negro, como por exemplo: o teor de sólidos secos, o valor de aquecimento e a sua composição, influenciam o tamanho e o funcionamento da caldeira de recuperação.

A constituição do licor negro depende de diversas variáveis que podem ir desde a matéria-prima utilizada e suas condições, bem como o processo e parâmetros utilizados para a confecção da celulose.

Diante destas variações, o licor negro do *Eucalyptus*, advindo das indústrias brasileiras, apresenta um comportamento bastante específico se comparado com licores provenientes de países do hemisfério norte, por exemplo. (FORTUNATTO, 2014).

2.5.1 Composição do licor

A composição química do licor negro depende do tipo de matéria-prima utilizada, podendo ser elas de madeira mole (como por exemplo o *Pinus*), ou duras (como *Eucalyptus*) ou plantas fibrosas (como o bambu), além das condições de operação. De qualquer forma, para qualquer tipo de madeira e condições operacionais, o licor negro pode ser considerado como uma solução aquosa complexa (CARDOSO, DOMINGOS e PASSOS, 2008).

O licor negro é composto de um grande número de componentes orgânicos e inorgânicos (VAKKILAINEN, 2004). A maioria dos componentes orgânicos dissolvidos durante o processo de cozimento são: a lignina, celulose, hemicelulose, polissacarídeos, ácidos carboxílicos e extrativos.

De acordo com Anzaldo (2007), o licor negro do processo *Kraft* contém entre 15 a 18% de sólidos dissolvidos em sua composição. Na Tabela 3 são apresentadas as composições típicas dos licores negros do processo *Kraft* de madeiras de folhosas e coníferas.

Tabela 3 - Composição típica dos licores negros do processo *Kraft*

| Componente | Composição (% em peso) | |
|-------------------------|------------------------|--------------------|
| | Madeira de conífera | Madeira de folhosa |
| Lignina | 45 | 38 |
| Ácidos Xilososacárico | 1 | 5 |
| Ácidos Glucosacárico | 14 | 4 |
| Hidroxiácidos | 7 | 15 |
| Ácido Fórmico | 6 | 6 |
| Ácido Acético | 4 | 14 |
| Resinas e Ácidos Graxos | 7 | 6 |
| Terebintina | 1 | - |
| Outros | 15 | 12 |

Fonte: ANZALDO, J. (2007, p 10).

É a lignina que dá ao licor uma cor escura distinta e, portanto, seu nome: licor negro. A lignina representa 35 a 40% dos sólidos secos (VAKKILAINEN, 2004).

As quantidades de celulose e hemicelulose variam dependendo de quanto

tempo o processo de cozimento ocorre. Normalmente eles compõem 25 a 30 % dos sólidos secos.

Resina e ácidos graxos são substâncias extrativas, também conhecidas como sabão. Eles constituem até 15% dos sólidos secos, dependendo das espécies de madeira.

A porção orgânica do licor negro é queimada na caldeira de recuperação, enquanto a parcela inorgânica é recuperada com o *smelt*.

A parte inorgânica do licor soma de 20 a 30 % dos sólidos secos. Ela consiste de: químicos utilizados no cozimento, componentes originários da madeira e cinzas recicladas da caldeira de recuperação. Os químicos utilizados no cozimento são compostos de sódio. Já os componentes originados da madeira contêm potássio, cloro e outros elementos de fora do processo. As cinzas são compostas principalmente de sulfato de sódio e carbonato de sódio.

Sendo assim, a composição de substâncias orgânicas e inorgânicas, juntamente com o teor de água, depende de uma série de variáveis, tais como:

- Espécie florestal;
- Licor de cozimento;
- Rendimento de cozimento alcançado;
- Capacidade dos evaporadores;
- Eficiência de re-caustificação;
- Eficiência de redução.

De acordo com Cardoso, Domingos e Passos (2008), um licor com alta concentração de lignina e polissacarídeos tende a ter uma alta viscosidade, isso porque esses dois compostos podem se agrupar em moléculas amorfas e volumosas de alta massa molar.

A análise da composição do licor, juntamente com a avaliação do poder calorífico superior, concentração de sólidos secos e avaliação da quantidade de materiais não reativos (componentes inertes ou cinzas) permite avaliar a inflamabilidade do licor e, portanto, determinar a eficiência energética de uma planta de celulose (VAKKILAINEN, 2004).

Em resumo, para uma análise precisa desta eficiência, é necessário obter as seguintes informações do licor negro:

- Poder calorífico;
- Composição;
- Densidade;
- Ponto de Ebulição;
- Condutividade Térmica;
- Viscosidade;
- Tensão superficial.

Em razão da grande parcela inorgânica, alta concentração de água, baixo poder calorífico e alta quantidade de cinzas, faz do licor negro um dos combustíveis com menor poder calorífico do setor industrial (VAKKILAINEN, 2004).

2.6 LIGNINA

A lignina é a segunda molécula mais abundante na terra, ficando atrás apenas da celulose e hemicelulose (PAULA, 2010). A lignina tem um papel fundamental na vida das plantas. Distribuída entre as suas células, tem a função de manter as fibras “coladas” umas às outras. Em razão disso, é a lignina que dá a rigidez e resistência mecânica à madeira.

Além desta função, ela também atua no transporte interno de água, nutrientes e metabólitos. Por fim, a lignina também é responsável por deixar a madeira mais resistente a ataques biológicos ao obstruir a penetração de micro-organismos.

De acordo com Cardoso, Domingos e Passos (2008), a lignina é um polímero formado por estruturas de fenil-propano, a qual, durante as operações do processo de celulose, é fragmentada tendo seus carboidratos dissolvidos e convertidos em ácidos de baixa massa molar.

Uma das maneiras de se explorar o excedente de energia de uma moderna fábrica de celulose *Kraft* é extraíndo a lignina do licor negro. Além de fornecer uma capacidade incremental na área de recuperação química, reduzindo a carga na caldeira de recuperação, a extração da lignina possibilita a fábrica de celulose comercializar este subproduto (lignina), gerando uma nova fonte de receita, ou até mesmo de reaproveita-lo em seu processo, reduzindo assim os custos de produção

(TOMANI, 2009).

O conceito do processo *Kraft* de extração da lignina, precipitada do licor negro, para produzir um biocombustível com alta densidade de energia e baixo teor de cinzas ficou denominado como *Lignoboost* (TOMANI, 2009).

2.6.1 Poder Calorífico

A lignina proveniente do processo *Kraft* contém maior teor de carbono e também maior poder calorífico, se comparado com a maioria dos outros biocombustíveis. O poder calorífico superior da lignina seca é em média 26,7MJ/kg. Este valor pode ser comparado com 18 a 22 MJ/kg de sólidos secos da madeira ou cascas (TOMANI, 2009).

O pó de lignina é extremamente reativo, devido às suas pequenas partículas. O equipamento envolvido no processo deve ser preparado para minimizar riscos de explosão (TOMANI, 2009).

2.6.2 Processo de Extração

A extração de lignina da biomassa lignocelulósica é realizada de tal forma que a lignina é gradualmente decomposta em produtos com baixo peso molecular (FIGUEIREDO, 2014). Tanto a metodologia de extração quanto a fonte de lignina influenciarão as propriedades físico-químicas do produto isolado. De acordo com Figueiro (2018) os seguintes fatores são os que mais afetam o processo de extração da lignina:

- Temperatura;
- pH e pressão do sistema;
- Capacidade do solvente de participar do processo de fragmentação da lignina e evitar a recondensação;
- Capacidade do solvente de dissolver moléculas de lignina.

No processo *Kraft*, a lignina tem sido extraída através da tecnologia

chamada “*LignoBoost*”. Nesta, o licor negro é retirado da planta de evaporação onde seu pH é reduzido com CO_2 . A lignina precipitada é então desidratada usando um filtro prensa. Em seguida a lignina é redissolvida em água de lavagem e ácido. A lama resultante é novamente desidratada e lavada, com água de lavagem acidificada, para produzir tortas de pura lignina. O licor negro reduzido de lignina retorna ao ciclo de licor. Similarmente à Figura 1, a Figura 7 indica uma planta de celulose, dessa vez destacando o local de introdução do processo *LignoBoost*.

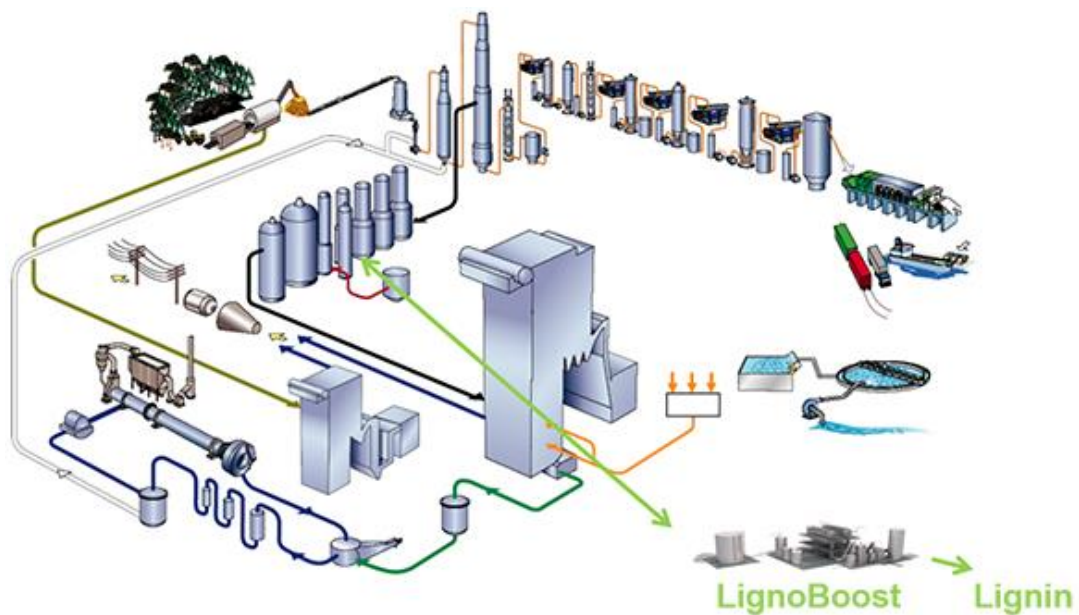


Figura 7 - Representação da introdução do processo *LignoBoost* numa planta de celulose
Fonte: Valmet (2019)

A Figura 8 mostra uma solução da Valmet com o processo *LignoBoost* integrado com a planta de Evaporação.

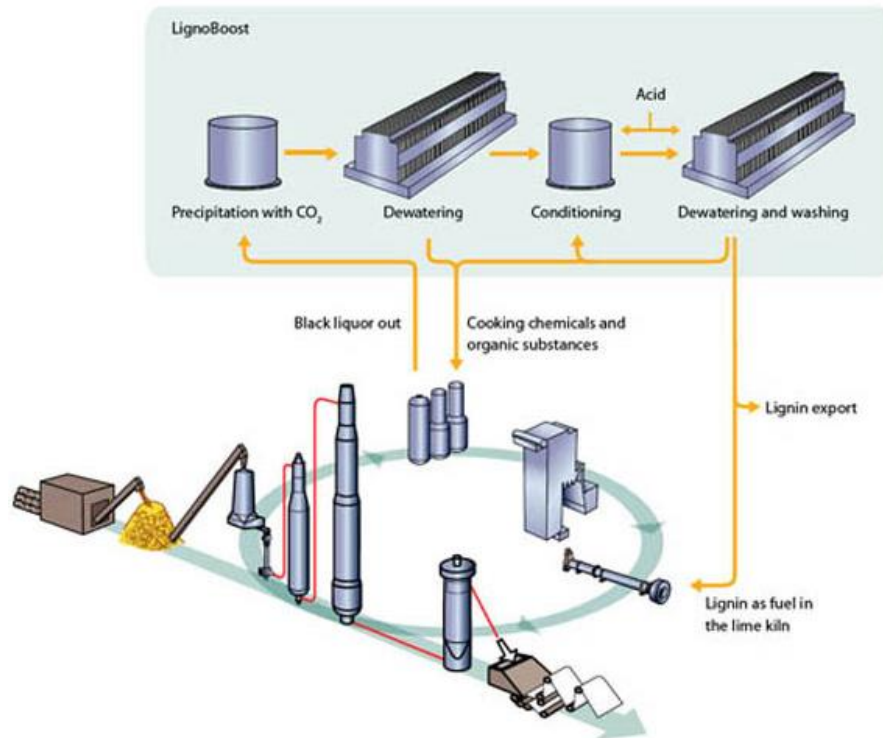


Figura 8 - Processo *LignoBoost* integrado com a Evaporação
 Fonte: VALMET (2018)

Tomani (2009) descreve o processo conforme detalhado na Figura 9. No processo *LignoBoost*, um percentual de licor negro é retirado da linha de evaporação do licor negro Figura 9, então a lignina é precipitada por acidificação (o ácido comumente utilizado é o CO_2) e filtrada através do filtro de prensa da câmara 1 ("chamber pressfilter 1" indicada na Figura). Em vez de lavar a lignina imediatamente após a filtração, como nos processos tradicionais, a torta de lignina (Figura 10) é novamente suspensa e acidificada ("cake re-slurry"). A pasta resultante é então filtrada e lavada na segunda câmara do filtro de prensa ("chamber pressfilter 2") (TOMANI, 2009).

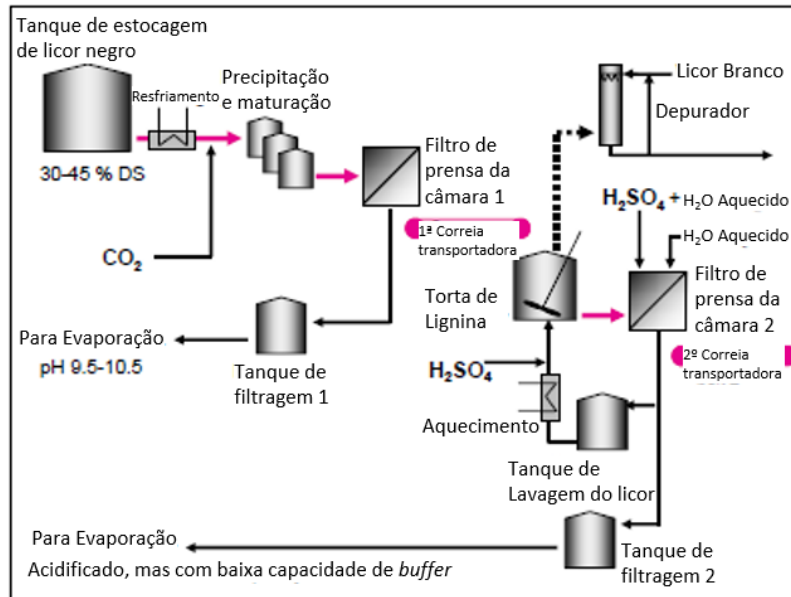


Figura 9 - Diagrama do processo de extração da lignina *LignoBoost* (processos de pós-tratamento, secagem e pulverização não estão representados)

Fonte: The *LignoBoost* process – TOMANI (2009).

Quando a torta filtrada é re-suspensa num líquido, em níveis de pH e valores de temperatura aproximadamente iguais aos do licor de lavagem final, os gradientes de concentração durante o estágio de lavagem serão baixos. A mudança no nível de pH, sendo a maior parte da mudança relacionada à força iônica e qualquer alteração na solubilidade da lignina, ocorrerão então na pasta e não no condensado filtrado ou no meio filtrante durante a lavagem (TOMANI, 2009).



Figura 10 - Torta de Lignina

Fonte: TOMANI (2009).

Pode-se notar também na Figura 10 que a torta de lignina do filtro de prensa da câmara 1 (fase de filtração e desidratação) será reciclada para a planta de evaporação de licor negro, após o estágio em que o licor negro é alimentado para o

processo de extração da lignina. Isso deve evitar qualquer diminuição na concentração de lignina no fluxo de alimentação para a operação *LignoBoost* (TOMANI, 2009).

A torta do filtro de pressão da câmara 2 (fases de filtração, lavagem e desidratação) deve ser reciclado para o licor negro fraco. Em alguns casos, este filtrado também pode ser usado para lavar a polpa descalcificada ou a polpa deslignificada com oxigênio. O processo *LignoBoost*, portanto, permite extrair eficientemente a lignina do licor negro em plantas *Kraft* de celulose (TOMANI, 2009).

Para utilização da lignina como biocombustível, é fundamental o seu processo de secagem e pulverização. A demanda energética teórica para obter a lignina completamente seca está entre 0,3 e 0,4kWh/kg de sólidos secos da lignina, dependendo se a operação de secagem tem início em 70% ou 65% de sólidos secos (TOMANI, 2009). Pode-se utilizar o calor dos gases produzidos no forno de cal como aquecimento médio e secagem da lignina, reduzindo ainda os custos deste processo.

O *LignoBoost* é uma solução completa para extração da lignina, no qual, somando todos os equipamentos necessários, têm-se uma área de aproximadamente 25x20x14 metros. O processo de *LignoBoost* é considerado um passo importante para o desenvolvimento das plantas modernas *Kraft* de celulose para biorrefinarias e produtores de novos produtos valiosos ao mercado (LIEDBERG e GERDIN; 2011).

2.7 APLICAÇÕES DA LIGNINA NO PROCESSO *KRAFT*

A missão das biorrefinarias de celulose é encontrar maneiras novas e inovadoras de utilizar a valiosa matéria-prima, a madeira, e, ao mesmo tempo, administrar os negócios existentes de polpa e subprodutos da maneira mais eficiente possível.

Conforme visto anteriormente, as indústrias de celulose estão investindo no processo de extração da lignina em razão do seu grande potencial calorífico. Existem inúmeras aplicações e vantagens deste subproduto dentro do processo *Kraft*.

O forno de cal é o maior consumidor de combustíveis fósseis na planta de celulose. Com o aumento dos custos destes combustíveis, tem-se buscado alternativas viáveis para o uso de outros combustíveis no forno de cal (VAKKILAINEN,

2016). Sendo assim, uma opção é aplicar o pó seco de lignina como biocombustível no forno de cal, substituindo assim os combustíveis fósseis utilizados.

Outra aplicação pode ser a utilização de lignina em outros queimadores ou caldeiras, onde o combustível fóssil é normalmente usado, caldeiras onde a corrosão por cloretos é um problema ou, usualmente, em caldeiras de leito fluidizado frequentemente usadas para combustão de biomassa (TOMANI, 2009).

A lignina também pode ser misturada com combustíveis líquidos como, por exemplo, óleo de combustíveis fósseis. Não há limitações para o percentual de mistura, mas utilizando equipamentos atuais simples, foi possível misturar até 45% de lignina com um combustível fóssil (LIEDBERG e GERDIN, 2011).

Muitas plantas já vendem o seu excedente de energia para o mercado externo. A venda desta lignina como biocombustível seria uma outra expansão do mercado.

Além destas possibilidades, vale ressaltar que a vazão de combustível de uma caldeira de recuperação é considerada com frequência um gargalo para a produção de celulose. Sendo assim, outra vantagem de se retirar um percentual de lignina do licor negro, seria o aumento da capacidade da caldeira, uma vez que o poder calorífico foi diminuído com a retirada de lignina do licor negro (HAMAGUCHI, 2013).

Quando uma caldeira de recuperação é o fator limitante para aumentar a capacidade de produção de celulose, o *LignoBoost* pode ser uma solução para o problema. Com base em dados e estudos da Valmet (2018), se 25% da lignina no licor negro for removida, a capacidade da caldeira pode ser aumentada para permitir 20 a 25% a mais de produção.

2.7.1 Aplicação da lignina ao forno de cal

Enquanto o emprego da lignina externo ao mercado de celulose não se mostra viável em larga escala, grande parte das indústrias que estão extraíndo a lignina do seu licor negro, aplicam a mesma ao processo de queima no forno de Cal.

A economia potencial do uso de lignina no forno de cal é de até 50 litros (13 galões) de óleo combustível por tonelada de celulose. Para uma usina com uma

produção anual de 200.000 toneladas de celulose, o potencial de economia é de 10.000 m³ (2,6 milhões de galões) de óleo (VALMET, 2018).

Em uma planta na Suécia, por exemplo, nos primeiros testes em escala real, foram queimados no forno de cal 37 toneladas de lignina, sendo que durante um período a lignina era o único biocombustível utilizado. Em outro caso, também na Suécia, foram utilizadas 4000 toneladas ao longo 13 semanas. Durante 8 destas 13 semanas 8 a 15 % da energia gerada eram provenientes da lignina ao invés do carvão (normalmente utilizado). Com base nestes estudos, estima-se que é possível utilizar mais de 30% de lignina em processos otimizados. (LIEDBERG e GERDIN, 2011).

Com base nisso, argumentam Liedberg e Gerdin (2011), o estudo de viabilidade do processo de extração da lignina, pode ser feito considerando a substituição dos combustíveis fósseis no forno de cal, a fim de se justificar o investimento.

2.8 IMPACTOS DA EXTRAÇÃO DA LIGNINA AO PROCESSO *KRAFT* DE CELULOSE

Apesar dos ganhos apresentados pelo uso da lignina, o percentual de extração da lignina do licor negro é limitado pela redução do poder calorífico do licor negro, necessário para a queima na caldeira de recuperação e consequente geração de energia da planta.

Na Tabela 4 a seguir, Marcelo Hamaguchi (2013) utilizou de balanços energéticos para avaliar os impactos da extração de celulose na carga das caldeiras de recuperação e no balanço energético da usina.

Tabela 4 - Valores calculados para diferentes taxas de extração da lignina.

| Variável | Unidade | 0% | 10% | 30% |
|--|---------------------|-------|-------|-------|
| Sólidos secos no licor negro após remoção da lignina | kg/ADt ¹ | 1359 | 1312 | 1219 |
| Lignina no Licor Negro | kg/ADt | 469 | 422 | 328 |
| Lignina/Total sólidos secos no licor negro | wt-% ² | 36.3 | 33.9 | 28.5 |
| Poder Calorífico Máximo do licor negro | MJ/kg | 14.1 | 13.7 | 12.8 |
| Carga térmica para a caldeira de recuperação | MW | 948 | 889 | 772 |
| Taxa de liberação de calor | kW/m ² | 3445 | 3233 | 2809 |
| Taxa de fluxo do licor negro | tDS/d | 5825 | 5624 | 5223 |
| Lignina removida | tDS/d | 0 | 201 | 603 |
| Taxa de fluxo de ar (úmido), em uma proporção de 1,15 | Nm ³ /s | 232.6 | 216.8 | 185.1 |
| Taxa de fluxo de gás de combustão na caldeira de recuperação | Nm ³ /s | 288.9 | 270.8 | 234.6 |
| Produção de vapor na caldeira de recuperação | MW | 890 | 825 | 696 |
| Geração de Energia | MW | 192.9 | 174.9 | 137.5 |

Fonte: Adaptado de HAMAGUCHI (2013)

Para esta análise foi considerado uma planta comum de celulose de *Eucalyptus* de 1,5M ADt/a na América do Sul.

No estudo de caso de Hamaguchi (2013), pode-se perceber que a geração de energia diminui cerca de 29% quando 30% da lignina é removida do licor negro. Consequentemente, menos eletricidade excedente está disponível para venda.

Hamaguchi descreve que em uma planta de celulose de *Eucalyptus*, ainda é possível gerar eletricidade excedente após a remoção de 30% da lignina do licor negro. Mas que para isso, uma caldeira de biomassa torna-se indispensável no processo. Os balanços energéticos também mostram que, sem a operação de tal caldeira, a taxa de remoção de lignina é limitada a aproximadamente 20%. Qualquer valor maior do que isso resultaria na demanda de vapor do processo maior do que o vapor gerado pela caldeira de recuperação.

Toda a eficiência energética do processo também depende da estratégia definida pela fábrica de celulose. Os custos operacionais, por exemplo, variam de acordo com o número de efeitos na planta de evaporação ou na configuração do sistema de pré-aquecimento de água de alimentação (HAMAGUCHI, 2013).

As melhorias e aplicações de novas tecnologias mais favoráveis àquela ou esta indústria de celulose dependem do seu cenário e situação atual e cada caso deve

¹ ADt: Air Dry tonne

² wt-%: Weight percent

ser analisado individualmente.

Além disso, a aplicação do processo de extração da lignina numa planta de celulose deve considerar o local para estocagem da lignina, a alimentação de entrada e saída deste silo de estocagem, o processo de secagem do produto e a gestão do risco de explosões da lignina (LIEDBERG e GERDIN, 2011).

2.9 TECNOLOGIA EMPREGADAS

Algumas plantas já possuem tecnologias de extração da lignina empregadas em seu processo. A Valmet, por exemplo, já possui plantas em operação com a aplicação do processo *LignoBoost*.

2.9.1 Bäckhammar – Suécia

A planta tem capacidade de 8.000 toneladas de lignina à 65% DS desde 2006.

2.9.2 Domtar Plymouth – Estados Unidos

Esta planta instalou seu processo de extração de lignina em 2013. Desde então, tem capacidade de 25.000 toneladas de lignina (65% DS), o qual é vendido como um produto BioChoice™. Além disso, a planta aumentou sua capacidade produtiva em 5%, ao aumentar sua eficiência na caldeira de recuperação, após reduzida a carga da caldeira.

2.9.3 Sunila – Stora Enso – Finlândia

A planta de Sunila da Stora Enso, na Finlândia, foi a primeira a dar o primeiro passo rumo à biorrefinarias e hoje é a maior planta integrada de extração de lignina do mundo produzindo lignina *Kraft* seca (STORA ENSO, 2018).

Antes de investir 32 milhões de euros, a Stora Enso pesquisou com cautela, por mais de uma década, os processos de extração de lignina que se mostrariam rentáveis ao investimento. Sunila é a primeira planta da Stora Enso a ter o investimento focado em biorefinaria, mas não deve ser a última (STORA ENSO, 2018).



Figura 11 - Planta Sunila da Stora Enso, na Finlândia.

Fonte: STORA ENSO (2018).

Desde 2015, a planta é maior produtora de lignina *Kraft* seca do mundo, com uma capacidade de 50.000 toneladas de lignina por ano (95% DS). Além de ter reduzido o seu consumo de combustíveis fósseis, Sunila vende sua lignina ao novo mercado de biomateriais.

2.10 MATÉRIA-PRIMA PARA NOVOS MERCADOS

A lignina é um material renovável com enorme potencial de desenvolvimento e aplicações no futuro. No curto prazo a lignina deve ser utilizada principalmente como biocombustível, substituindo a necessidade por combustíveis fósseis em alguns processos. Numa visão de mais longo prazo, a aplicação da lignina apresenta um futuro promissor, podendo ser explorado como matéria-prima para produtos como fibras ou materiais em carbono, fenóis, adesivos, dispersantes entre outros descritos na sequencia deste trabalho.



Figura 12 - Exemplos de aplicações da Lignina

Fonte: VALMET (2018).

Em razão de todas estas aplicações, a lignina mostra-se um produto valioso e tem sido objeto extensivo de estudo, com número de pedidos de patentes envolvendo a lignina aumentando rapidamente.

A *UPM Biochemicals*, por exemplo, desenvolveu diversos produtos a partir da lignina do processo *Kraft*. Dentre eles estão:

- Produtos de borracha;
- Alimentação animal;
- Fibras de carbono;

- Materiais de construção e compósitos à base de madeira e madeira compensada;
- Adesivos e resinas;
- Espumas de polímero;
- Produtos químicos.

Além destes, a empresa também já disponibiliza a venda de pó de lignina em diferentes teores de sólidos secos de pH, provenientes a partir do processo *Kraft*.

- UPM BioPiva™ 100: Pó de lignina do processo *Kraft* purificada de madeira macia.
- UPM BioPiva™ 190: Lignina *Kraft* de fibra longa seca, teor de sólidos de 90%.
- UPM BioPiva™ 199: Lignina *Kraft* de fibra longa seca, teor de sólidos de 99%.

De acordo com FIGUEIREDO (2018), a lignina pode ser utilizada com ou sem modificações químicas. Para o desenvolvimento de novos materiais em diferentes aplicações, a lignina pode ser modificada através de diferentes métodos, como mostrado na representação esquemática a seguir:

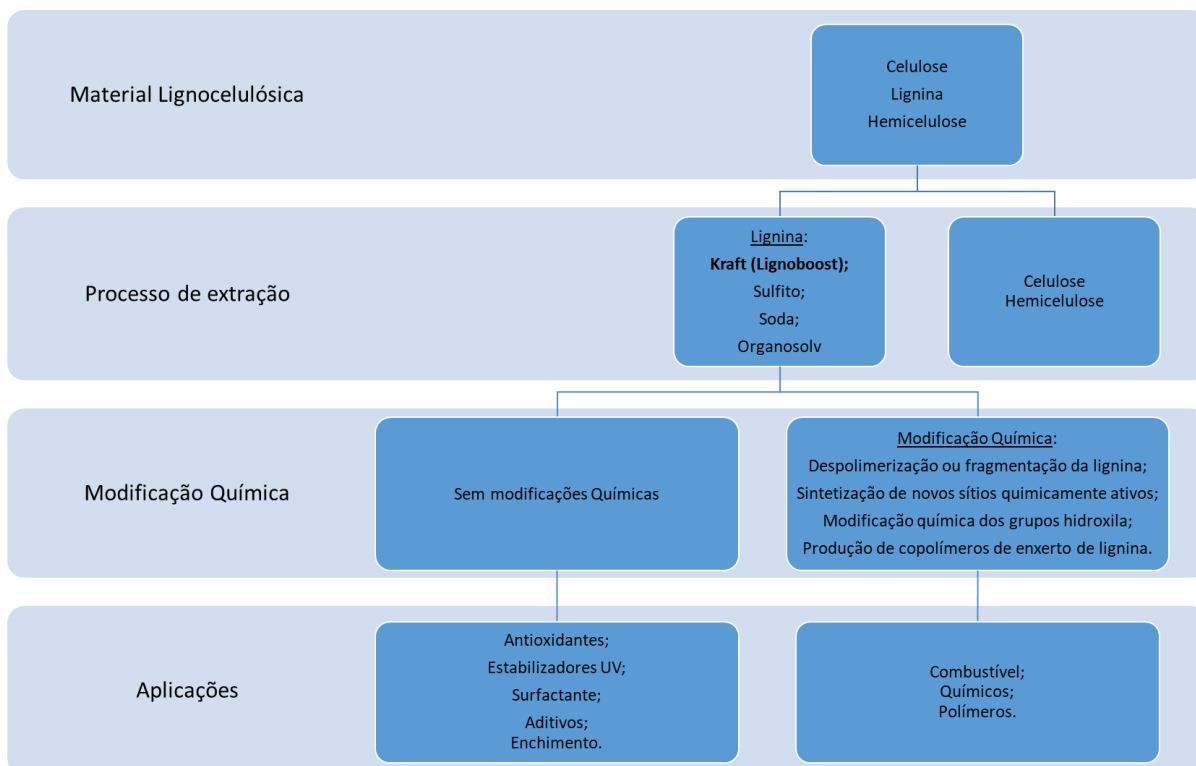


Figura 13 - Representação esquemática dos principais processos de extração de lignina e possíveis modificações químicas da lignina, conforme sua aplicação.

Fonte: Adaptado de FIGUEIREDO, 2018

De acordo com Bacovsky et al (2013), devido à alta reatividade e capacidade de ligação, a lignina pode ser amplamente utilizada para misturar Polímeros (naturais ou não), podendo ser modificada para melhorar suas propriedades. De acordo com Bacovsky (2013), a lignina pode ser utilizada como matéria-prima de mistura para diferentes casos, como mostrado a seguir.

2.10.1 Polímeros

A indústria plástica é um mercado enorme a ser explorado onde a lignina pode ser utilizada como base química. Um exemplo desta aplicação são os fenóis que hoje são gerados a partir de substâncias fósseis (LIEDBERG; GERDIN; 2011). Outro exemplo seria a produção de polímeros PET (VALMET, 2018).

De acordo com Bacovsky et al (2013), a lignina misturada com polímeros aumenta a resistência mecânica, estabilidade térmica e resistência à radiação

ultravioleta, que é uma aplicação promissora, principalmente para a indústria plástica.

No caso de resinas à base de PVC (policloreto de vinila) e formaldeído e materiais plásticos misturados com lignina mostrarem menor toxicidade, característica muito apreciada na indústria de alimentos e empresas farmacêuticas (BACOVSKY et al, 2013).

No entanto, conforme relata Christopher (2012), em diversos testes realizados com diferentes ligninas e extraídas de diferentes processos, os mesmos demonstraram que para se obter, por exemplo, poliuretanos com boas propriedades mecânicas, é necessário um fracionamento da lignina original para se obter um faixa de peso molecular aceitável. Em razão disso, e de um limitante de adição de lignina, o processo de purificação (fracionamento) ainda precisa ser melhor desenvolvido para atender a viabilidade do processo.

a. Polipropileno

Em um estudo sobre as tendências da lignina, Dias et al (2017) fazem uma análise comparativa da aplicação da lignina em diferentes compósitos termoplásticos. Em seu trabalho, Dias et al (2017) relatam que a adição de lignina dentro da matriz de polipropileno confere melhor resistência à flexão e mantém a tenacidade quando comparada com o mesmo puro. Portanto, algumas propriedades dos compósitos de polipropileno à base de lignina, em geral, dependem da concentração de lignina, bem como a adição de um agente de acoplamento para garantir melhor interação entre a lignina e a matriz.

2.10.2 Fibras de Carbono

A lignina já foi transformada em fibras de carbono de baixo custo, o qual tem um grande potencial de crescimento na indústria automotiva, uma vez que os veículos precisam se tornar mais leves para consumir menos combustível (LIEDBERG; GERDIN; 2011).

Em seu estudo sobre fibras de carbono geradas a partir da lignina, Souto, Calado e Pereira (2015) explicam que apesar da fibra de carbono originada a partir da lignina apresentar propriedades inferiores à fibra de carbono produzida a partir de PAN (Poliacrilonitrila), seu custo de fabricação é inferior ao objeto de comparação.

Segundo a estimativa do *Oak Ridge National Laboratory* (ORNL), a pesquisa do uso da lignina como precursor da fibra de carbono tem apontado a matéria-prima como recurso mais barato para o custo do processo, seja por precursor, equipamentos ou operação. Uma comparação estimativa prevê um custo de 21,7 US\$/kg para fibra obtida pela PAN e 6,2 US\$/kg para fibra oriunda da lignina (SOUTO, F.; CALADO, V.; PEREIRA JR. 2015, p 8).

Além disso, existem diversas aplicações destas propriedades em diversos setores que podem incentivar a sua produção. A Tabela 5 mostra uma relação entre as propriedades mecânicas da fibra de carbono e sua aplicabilidade nos diferentes mercados.

Tabela 5 - Algumas propriedades físicas e aplicações da fibra de carbono

| Propriedades Físicas | Aplicação |
|--|--|
| Força, resistência específica, peso leve | Aeronáutica: asas, superfícies de controle; automotivo: molas, cabos de pneus; artigos esportivos: esquis, raquetes de tênis |
| Elevada estabilidade dimensional, baixo coeficiente de expansão térmica, e baixa abrasão | Mísseis, freios de aeronaves, aeroespacial antena e estruturas de apoio, telescópios grandes, bancos ópticos, guias de onda para estável de alta frequência (GHz) quadros de medição de precisão |
| Bom amortecimento de vibrações, força e tenacidade | Equipamentos de áudio, alto-falantes, bobinas, braços de coleta, instrumentos musicais, braços robóticos |
| Condutividade elétrica | Capuzes de automóveis, carcaças e bases para equipamentos eletrônicos, pincéis, papéis e plásticos condutores, eletrodos, elementos de aquecimento, cabos supercondutores |
| Filtros biológicos | Filtros de sangue, dispositivos protéticos, cirúrgicos e equipamentos de raios X, implantes, tendão/ligamento reparação |
| Resistência à fadiga, autolubrificação, alto amortecimento | Máquinas têxteis, engenharia geral, os rolamentos de alta tensão, os volantes |
| Inércia química, resistência à corrosão | Indústria química; campo nuclear; válvulas, selos, juntas e componentes de bombas em plantas de processos |
| Propriedades eletromagnéticas | Anéis geradores de contenção grandes, equipamentos radiológicos |

Fonte: SOUTO, CALADO e PEREIRA JR. (2015, p 2).

Para os autores, além do fato de que não é tão complexo o processo de produção da fibra de carbono a partir da lignina do licor negro (se comparado a outros processos), não há dúvidas quanto aos resultados promissores do desenvolvimento e pesquisa neste campo.

A pesquisa tem futuro promissor, desvinculando do petróleo a produção de fibras de carbono, barateando assim custos e aproveitando rejeitos industriais, transformando-os em produtos de alto valor agregado com amplo campo de aplicações. Essa proposta vai ao encontro do conceito de biorrefinaria, que está em pleno desenvolvimento em suas pesquisas e aplicações no contexto global. Sua integração alicerça e impulsiona o projeto fornecendo apoio em suas diretrizes e disponibilizando a matéria-prima para sua execução (SOUTO, F.; CALADO, V.; PEREIRA JR. 2015, p 12).

Os autores concluem que algumas pesquisas e parâmetros ainda precisam ser estudados com maior aprofundamento, uma vez que as propriedades da lignina variam em função de diversos fatores ao longo do seu processo de extração. E que, embora as propriedades da lignina estudada ainda não apresentem as mesmas vantagens da Poliacrilonitrila (PAN), largamente utilizada em produção comercial, ainda há diversas áreas de aplicações em diversos setores que poderiam incentivar a sua produção.

Ragauskas (2014) vai de encontro a esta mesma conclusão, através da análise de que a lignina tem um potencial promissor na indústria automotiva quando da confecção de veículos leves. Aprofundando sua análise, ele relata que entre 40 a 50% da massa estrutural de um veículo pode ser substituído por materiais compósitos de fibras de carbono. No entanto, para que isto seja possível, é necessário que sejam produzidas fibras de carbono a um baixo custo de manufatura em escala comercial. O que ainda não se mostra viável se comparado a fibras de carbono derivadas da Poliacrilonitrila (PAN).

2.10.3 Carbono Ativado

O carbono ativado é um material de carbono altamente poroso e amplamente utilizado em ambientes industriais para catálise, purificação, descoloração, desodorização e separação, devido a sua excelente propriedade de absorção. A maioria dos carbonos ativados é produzida a partir de recursos como carvão e madeira (HAO, 2016). Com um alto teor de carbono, o uso da lignina para produção de carbono ativado tem sido amplamente estudado.

Os requisitos restritos de emissão de materiais pesados na atmosfera vão

aumentar a demanda por carbono ativado (LIEDBERG; GERDIN; 2011). De acordo com Hao et al, em 2014, a produção de Carbono Ativado foi estimada em 1,4 milhão de toneladas e o valor de mercado deverá continuar aumentando nos próximos anos. O aumento é, em parte, resultado de regulamentações mais rigorosas sobre as emissões de mercúrio da indústria e vários contaminantes aquosos.

2.10.4 Baterias

A lignina pode melhorar o desempenho de dispositivos de armazenamento de energia, como as baterias de íons de sódio, que foram exaustivamente exploradas como dispositivos de armazenamento de energia elétrica para aplicações de armazenamento de energia sustentável em larga escala. Neste caso, materiais à base de lignina foram produzidos para serem usados como precursores na fabricação de materiais de eletrodo de carbono de baixo custo e alto desempenho para baterias de íons de sódio (FIGUEIREDO, et al JIN, J. 2018).

2.10.5 Negro de fumo

O chamado “negro de fumo” (“*carbon black*”) é um enchimento de reforço usado em produtos de borracha. Sua produção mundial é de vários milhões de toneladas por ano. Diversos tipos de negro de fumo podem ser feitos a partir da lignina usando um processo de carbonização a alta temperatura. O “carbono verde” resultante pode se tornar uma alternativa nova e sustentável com um mercado mundial (VALMET, 2018).

De acordo com Figueiredo (et al CHEN, T. 2018), um teste revestindo um substrato de cobre com a mistura de nanopartículas de silício e lignina (substituto do um aglutinante convencional e do chamado negro de fumo) e depois tratado termicamente para formar um eletrodo compósito. O mesmo produziu um eletrodo negativo à base de nanopartículas de silicone de alto desempenho eletroquímico e durável.

2.10.6 Borracha

A borracha é um produto amplamente utilizado em diversas aplicações. Ela apresenta excelentes propriedades e eventualmente são adicionados outros materiais em seu filamento para melhorar sua resistência, dureza e reduzir custo de material (DIAS et al, 2017). Sílica e lignina podem ser utilizados como enchimento deste filamento. De acordo com pesquisadores, a lignina adicionada à matriz de borracha melhora a sua resistência à tração. Além disso, a adição de sílica e lignina na matriz da borracha pode melhorar a processabilidade, resistência antienvelhecimento e a quebra dos compósitos. Utilizando uma proporção de 1:1,5 de lignina/sílica, o material apresenta ótimas propriedades mecânicas, como alta propriedade de aderência em piso molhado e baixa resistência ao rolamento, o que torna o composto promissor para os produtos de pneus sustentáveis. Em outro estudo Dias et al (2017), produziram uma variedade de materiais de borracha com alto alongamento e resistência a tração quando utilizado lignina de madeira dura (*Hardwood*). Dias et al (2017) destacam ainda novas oportunidades para o uso da lignina não apenas como preenchimento, mas como uma fase polimérica independente.

2.10.7 Adesivos, Resinas e Fenóis

De acordo com Christopher (2012), em resinas de fenol formaldeído, assim como em outras resinas a base de fenol, a lignina pode servir como matéria-prima substituta.

Dentre os produtos químicos ofertados pela *UPM Chemicals* (*UPM Chemicals*, 2018), pode-se destacar o fenol. De acordo com a empresa, existem diversas vantagens para substituir o fenol à base de fósseis para a lignina de base biológica. Dentre elas estão: alternativa renovável e sustentável, alto desempenho técnico, economias de custo significativas, ambiente de trabalho mais seguro com ingredientes não tóxicos, além do potencial ilimitado em várias áreas de aplicação.

Após intensa pesquisa e desenvolvimento, a lignina de base de celulose, por exemplo, substitui parcialmente o fenol à base de fósseis na WISA Plywood, principal fornecedor de compensados de madeira na Europa (UPM Chemicals, 2018).

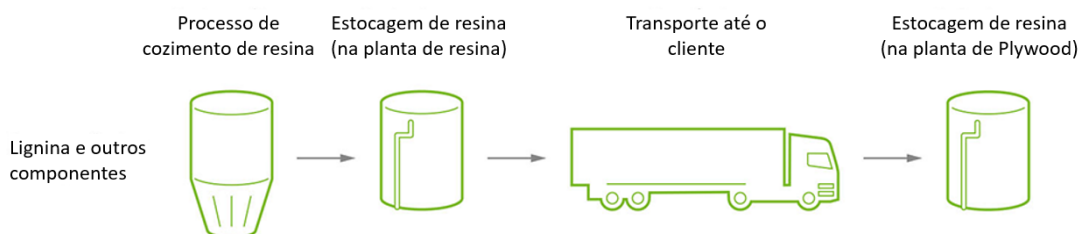


Figura 14 - Processo de Manufatura de resinas com o uso da lignina

Fonte: Adaptado de *UPM Chemicals, 2018*

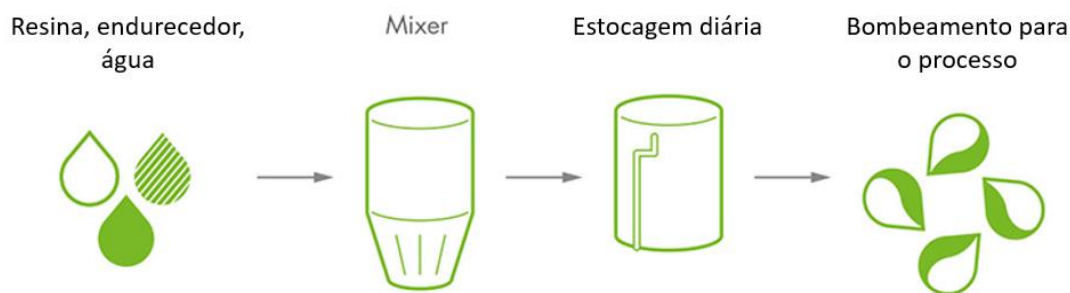


Figura 15 - Processo para Madeira Compensada

Fonte: Adaptado de *UPM Chemicals, 2018*

Assim como a planta de Plywood, outras empresas estão empregando resinas de fenol formaldeído de lignina como, por exemplo, ligantes e revestimentos de barreira de água para substratos de papelão e como espumas para isolamento térmico.

Algumas propriedades da lignina fenol formaldeído dependem de algumas variáveis do processo de extração da lignina original. De qualquer maneira, como expõem Figueiredo (2018), as resinas convencionais de fenol-formaldeído são tóxicas, enquanto a substituição de fenol por lignina é ecologicamente correta e menos dispendiosa do que o fenol mais convencionalmente usado.

O tipo de lignina utilizado e os parâmetros do processo de extração da mesma influenciam nas propriedades finais das resinas epóxi. De qualquer maneira, conforme Figueiredo (2018 et al pág. 18) uma das vantagens das resinas epóxi à base de lignina é a boa estabilidade quando utilizadas em placas de circuitos elétricos.

Ainda com base no estudo publicado por Figueiredo (2018), estudos

relatam que em alguns casos, a incorporação de lignina na síntese de espumas de poliuretano apresenta características (propriedades mecânicas, a estabilidade térmica entre outros) compatíveis ou até melhores que os poliuretanos convencionais.

A lignina *Kraft* da planta em Sunila da Stora Enso mencionada anteriormente neste trabalho é utilizada como substituto de fenol em resinas fenólicas industriais, utilizada na fabricação de painéis de madeira, laminação de papel e material de isolamento (Stora Enso, 2018).

2.10.8 Nanotecnologia

Conforme explicado anteriormente, a aplicação da lignina é limitada pela sua estrutura macromolecular complexa, a qual é influenciada pela origem da madeira e seu método de extração. Uma maneira de contornar esta limitação é transformando a lignina extraída em nanopartículas para uniformizar sua forma e tamanho. O desenvolvimento de nanopartículas de lignina apresenta vantagens importantes, tais como melhorar as propriedades de misturas de polímeros e maior atividade antioxidante, devido à alta razão entre área superficial e volume (FIGUEIREDO, 2018).

As nanopartículas à base de lignina apresentam um potencial uso em revestimentos superficiais funcionais (por exemplo, nanocompósitos), e também em aplicações da biomedicina, relacionadas à remédios e genes (FIGUEIREDO, 2018).

2.10.9 Dispersantes

Um novo processo disponível da Valmet permite a produção de uma lignina *LignoBoost* sulfonada muito pura que se dissolve bem em água e possui alto grau de conteúdo ativo. Isso permite um uso econômico em uma ampla variedade de aplicações de dispersantes (VALMET, 2018).

2.10.10 Biocombustíveis

Os principais processos para obter biocombustíveis a partir da biomassa começam com a pirólise, seguida pelo processo catalítico dos materiais resultantes. Esta decomposição da biomassa produz um grande número de substâncias químicas que podem ser usadas como substitutos dos combustíveis convencionais (FIGUEIREDO, 2018). Dentre estas substâncias, pode-se citar o carvão, gás de síntese (*syngas*), hidrogênio e hidrocarbonetos aromáticos. O carvão formado por pirólise lenta pode ser queimado para produzir calor, que é o principal uso para a lignina isolada.

O hidrogênio tem sido usado como alternativa aos combustíveis convencionais, a fim de reduzir a dependência de combustíveis fósseis, enquanto o gás de síntese é importante para a indústria petroquímica. O gás de síntese pode ser queimado para gerar calor e eletricidade. O hidrogênio puro também pode ser obtido do *syngas*. O hidrogênio resultante pode ser utilizado como veículo de energia limpa sobre os combustíveis de petróleo e biorefinaria (FIGUEIREDO, 2018).

A lignina também tem sido usada como matéria-prima para produtos como fenol, benzeno e tolueno. Estes óleos são separados do bio-óleo obtido pela pirólise da lignina é também chamado lignina pirolítica (FIGUEIREDO, et al PERES, A. P. G.). Certas propriedades do bio-óleo, como seu baixo valor de aquecimento, volatilidade incompleta, acidez, instabilidade e incompatibilidade com combustíveis fósseis comercializados, restringem sua aplicação. No entanto, um processo catalítico da lignina pirolítica pode ser executado para melhorar as propriedades destes produtos (FIGUEIREDO, 2018).

3 DISCUSSÃO

A competitividade global incentiva os mercados a irem além dos conceitos tradicionais de produção. As fábricas de celulose vêm identificando novos caminhos para ir além da produção de celulose e eletricidade. Seus métodos vêm sendo desenvolvidos para melhorar a rentabilidade do processo, substituindo a utilização de combustíveis fósseis por recursos renováveis, além de atender às futuras demandas de energia.

Analisando pelo apelo da sustentabilidade, a utilização de biomassa como fonte de combustíveis e químicos já tem uma grande vantagem sobre os processos petroquímicos.

Uma abordagem amplamente discutida é a integração de biorrefinarias, as quais proporcionam uma oportunidade de contribuir para as demandas futuras de energia, combustíveis e produtos químicos. O potencial é vasto, uma vez que as fábricas de celulose têm a competência de processar seus resíduos de forma muito eficaz. Por outro lado, alcançar um crescimento lucrativo através da introdução de novos produtos vendidos pode ser um desafio e deve ser cuidadosamente avaliado.

Conforme visto no presente trabalho, a influência das indústrias de papel e celulose na matriz energética brasileira é bastante considerável e as perspectivas para os próximos 10 anos também são boas com o crescimento do setor.

No Brasil, é predominante o uso do *Eucalyptus* nestas indústrias. E conforme estudado, além destas madeiras chamadas “Hardwood” possuírem um maior percentual de lignina, as mesmas também se deslignificam com mais facilidade, simplificando o processo de remoção da lignina da sua estrutura, tornando as empresas brasileiras do ramo mais competitivas no mercado, quando comparado a outros países.

O desenvolvimento do setor tem evoluído muito ao longo dos anos. Além do investimento no aumento da capacidade de produção de celulose, a evolução do processo *Kraft* faz do processo um ciclo altamente eficiente, não somente do ponto de vista de recuperação de químicos (cerca de 97% dos químicos são recuperados), mas também no conceito de geração de energia. Para uma planta de celulose que produz 1.000 toneladas/dia, são gerados até 35 MW de energia através da queima do licor negro (cerca de 1.500 toneladas) na caldeira de recuperação. Muitas das

empresas já ultrapassaram a barreira de 1000 toneladas por dia e, portanto, geram mais energia ao longo do processo.

Apesar de grande parte das indústrias do ramo já aproveitar a geração de energia da sua planta como uma segunda fonte de renda, através da venda do excedente ao mercado externo, pôde-se verificar neste trabalho que a caldeira de recuperação se torna um fator limitante para o aumento da capacidade de produção de celulose.

Com base nisso, uma das novas oportunidades do setor que tem se demonstrado muito promissor nos últimos anos, é a extração da lignina do licor negro. Cerca de 40% dos sólidos secos do licor negro é composto de lignina, a qual tem um alto poder calorífico, grande responsável pela eficiente queima do licor na caldeira de recuperação. Por esta razão, conforme visto, a extração da lignina do licor negro, possibilita uma capacidade incremental na recuperação de químicos, uma vez que é reduzida a carga na caldeira.

No entanto, o maior interesse em investimentos de tecnologia de extração da lignina, muito embora já tenha sido desenvolvido e relativamente materializado, se dá na comercialização deste novo subproduto em inúmeros mercados e aplicações, gerando uma nova fonte de receita tanto para os empresários do ramo, quanto para novos investidores.

De acordo com Christopher (2012), a produção anual mundial de celulose (de *Hardwood* e *Softwood*) do processo *Kraft* está na ordem de 130 milhões de toneladas. Isso equivale a aproximadamente 55 milhões de toneladas de lignina.

Tem-se, portanto, uma nova tecnologia revitalizando as indústrias de celulose, atraindo investidores para estes novos mercados e oportunidades.

3.1 OPORTUNIDADES

Os benefícios da lignina já são palpáveis. O *LignoBoost* tem se mostrado uma solução completa para extração da lignina e é considerado um passo importante para o desenvolvimento das plantas modernas *Kraft* de celulose para biorefinarias.

Conforme evidenciado, algumas plantas como a de Bäckhammar, Domtar e Sunila já incorporaram a tecnologia aos seus processos e vêm gerando novas

receitas no mercado de biomateriais, além de possibilitar o aumento de sua capacidade produtiva. Com base nas referências citadas, quando uma caldeira de recuperação é o fator limitante para aumentar a capacidade de produção de celulose, se 25% da lignina no licor negro for removida, a capacidade da caldeira pode ser aumentada para permitir 20 até 25% a mais de produção.

Grande parte das indústrias que estão extraindo a lignina do seu licor negro, estão utilizando a mesma como combustíveis no forno de cal ou até mesmo em outros queimadores e caldeiras. Como o forno de cal é o maior consumidor de combustíveis fósseis na planta de celulose, com a aplicação do pó seco de lignina como biocombustível, obtém-se uma economia de despesa com combustíveis fósseis, além de contribuir com o meio ambiente, utilizando recurso de fonte renovável.

Em outros casos a indústria de celulose, que vende excedente de energia para o mercado externo, agora também pode comercializar esta lignina como biocombustível em outra expansão do mercado.

A lignina, sem qualquer modificação química, é um polímero atraente para reduzir a dependência de recursos fósseis além de outras aplicações, como fonte de carbono para as fibras de carbono, bem como aditivo, enchimento, antioxidantes e estabilizador em misturas de polímeros.

A lignina também pode ser misturada com combustíveis líquidos, como por exemplo óleo de combustíveis fósseis, ou pode ser modificada através de diferentes métodos a fim de melhorar suas propriedades, frente às inúmeras aplicações desejadas.

A lignina incorporada na indústria de polímeros, por exemplo, aumenta a resistência mecânica, a estabilidade térmica e a resistência à radiação ultravioleta. Para resinas a base de PVC e formaldeído, a lignina misturada na matriz diminui a toxicidade, o que é uma característica muito valiosa na indústria farmacêutica.

Uma das maiores apostas do mercado é quanto a utilização da lignina para confecção de fibras de carbono devido a seu grande potencial na indústria automotiva. Conforme discriminado na revisão bibliográfica, o processo de produção de fibras de carbono a partir da lignina do licor negro não é um processo complexo. E em razão disso, hoje já é possível fabricar fibras de carbono de baixo custo se comparado com o mercado atual.

Outro produto amplamente visado é o carbono ativado produzido a partir da lignina. Uma vez que a restrição de emissão de materiais irá aumentar a demanda

pelo carbono ativado e, que devido a seu alto teor de carbono, a lignina se posiciona como um dos recursos favoritos para a confecção de carbono ativado.

O chamado “negro de fumo” teve testes de carbonização da lignina a alta temperatura, mostrando resultados de alto desempenho eletroquímico e boa duração. A produção mundial de “negro de fumo” é de vários milhões de toneladas por ano, o que incentiva o desenvolvimento de materiais alternativos em larga escala.

Assim como o plástico, a borracha é um produto amplamente utilizado em diversos mercados. A lignina pode ser utilizada como enchimento do seu filamento a fim de melhorar a sua resistência e dureza, além de reduzir custos de material. Pesquisadores registraram ainda que ela pode melhorar a processabilidade do material, resistência antienvelhecimento e a quebra dos compósitos.

Outro enorme potencial é o mercado de adesivos, resinas e fenóis. Dentre as inúmeras vantagens, a que mais se destaca é que o produto a base de lignina não é tóxico como as resinas convencionais de fenol-formaldeído, por exemplo.

Uma das últimas inovações tecnológicas é a transformação da lignina em nanopartículas. Tal modificação permite melhorar as propriedades de mistura de polímeros e aumentar a atividade antioxidante, o que apresenta grandes vantagens para aplicações na biomedicina e revestimentos superficiais.

Podem ser citadas ainda demais oportunidade de aplicações de materiais a base de lignina como, por exemplo, baterias e dispersantes, cada qual com a sua vantagem e potencial no mercado.

Em resumo, são inúmeras as aplicações da lignina em diferentes mercados, uma vez que seu uso pode ser feito sem ou com modificação química, dependendo do resultado que se espera.

3.2 RESTRIÇÕES

Conforme evidenciado, a extração da lignina do licor negro tem sido aplicada, além de outros fins, para reduzir a carga da caldeira e assim possibilitar o aumento da produção. No entanto, existem limitantes para o percentual de extração da lignina do licor negro, uma vez que este composto é quem dá o alto poder calorífico a este combustível da caldeira, responsável pela eficiente queima e geração de

energia.

Conforme demonstrado por Hagamuchi (2013) cerca de 29% de geração de energia é reduzida quando 30% da lignina é removida do licor negro.

Além da diminuição de venda da energia excedente, para tais níveis de extração de lignina, são necessários outras modificações no processo, como por exemplo o uso de uma caldeira de biomassa. Hamaguchi (2013) resume em seu estudo que, sem grandes alterações no processo, o percentual de extração da lignina do licor negro se limita a aproximadamente 20%.

Para aplicações mais amplas em novos mercados, o uso da lignina pode enfrentar alguns desafios, devido à sua estrutura química altamente variável que depende do método de extração e da fonte de lignina. Nestes casos, conforme já mencionado, além do processo de extração, a lignina ainda precisa passar por modificações químicas, o que pode onerar o custo do investimento.

Para as aplicações citadas no presente estudo, podemos considerar algumas restrições às produções em larga escala de alguns produtos à base de lignina. Inicialmente pode-se citar o processo de transformação da lignina em fibras de carbono, o qual, até o momento, não apresenta as mesmas vantagens mecânicas quando comparadas com o produto já em uso no mercado automotivo (PAN), principalmente devido à porosidade da fibra e à falta de estrutura gráfica orientada.

Os polímeros, por exemplo, apesar de apresentarem boas propriedades mecânicas, conforme citado, o processo de fracionamento ainda precisa de desenvolvimento para se mostrar viável em larga escala.

Por fim, pode-se resumir que a atratividade do investimento dependerá de fatores críticos, como a possibilidade de investir, a taxa de retorno, a maturidade do processo e, principalmente, o desenvolvimento do mercado para os novos produtos. (HAMAGUCHI, 2013).

4 CONCLUSÕES

A estratégia adotada para verificação da situação atual do setor industrial de celulose, em conjunto com a investigação de novas possibilidades de aplicações da lignina, forneceu uma visão mais abrangente sobre o tema, seus aspectos energéticos e impactos sobre novos mercados em desenvolvimento.

A extração da lignina, apesar de ainda ser recente e em grande desenvolvimento, já é um produto em comercialização com aplicações práticas atuais, apresentando dados que reforçam seus benefícios na utilização da lignina em emprego como o forno de cal, pelo seu alto poder calorífico e pela geração de produtos de alto valor agregado.

Pelos estudos expostos, ficou claro que a lignina extraída pode apresentar os seguintes benefícios:

- Aumento da produção de celulose, pois a extração da lignina do licor negro desafoga a operação da caldeira de recuperação, muitas vezes considerada um gargalo no processo;
- Economia em combustíveis, uma vez que os combustíveis fósseis utilizados no forno de cal podem ser substituídos pela lignina extraída;
- Aplicações em novos mercados, devido ao alto valor agregado em produtos gerados a partir da lignina.

Deste modo, o resultado desta reflexão e análise comparativa pode fornecer uma melhor compreensão sobre o grande potencial de aplicação deste novo subproduto, os quais servem de estímulo para novos investimentos, aumento da competitividade e até mesmo atendimento de demandas geradas pelo crescimento da população mundial.

No entanto, deve-se ressaltar que, para cada tipo de aplicação, o estudo do processo de extração e modificação química da lignina (esterificação, filtragem, mistura com ácidos) deve ser levado em consideração, uma vez que estes fatores podem dificultar a produção em escala comercial. Além disso, os parâmetros do processo *Kraft* e, principalmente, o tipo de madeira influenciam nas propriedades da lignina extraída.

Por isso, para todo investimento e pesquisa nesta linha, é necessário avaliar em detalhe a viabilidade das alterações no processo em estudo, comparando

a exploração e desenvolvimento do mercado para novas aplicações.

O desenvolvimento de métodos eficientes para uma produção em larga escala, além da criação de novos produtos à base de lignina, facilita o emprego em novas aplicações, além da produção de energia.

Se o setor se mantiver em crescimento, o mesmo deve ser acompanhado do aumento do emprego das tecnologias de extração da lignina ao processo *Kraft*. Com isso, cresce também o aumento de oferta de lignina no mercado, conseqüentemente, acarreta no impulsionamento do desenvolvimento e consumo de materiais a base de lignina.

Sendo assim, a pesquisa mostra um futuro promissor, desvinculando a necessidade de uso de derivados do petróleo, além de aproveitar resíduos do próprio processo *Kraft*, também se utiliza dos mesmos para transformar em produtos de alto valor agregado, com inúmeros campos de aplicações, além de ser benéfico e sustentável para a sociedade, agregando valor a um recurso renovável.

4.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para estabelecer a lignina *Kraft* como uma nova matéria-prima, necessita-se de uma pesquisa mais aprofundada, assim como mais aplicada. Até agora, muitas pesquisas foram desenvolvidas, mas principalmente a caráter de testes e validação das teorias. Novas tecnologias e equipamentos mais avançados constituem o próximo salto necessário para o desenvolvimento de materiais a base de lignina, que contenham propriedades tão boas quanto ou melhores que os produtos em vigor no mercado, e que viabilizem a sua produção em larga escala.

Para futuros trabalhos, com o desenvolvimento das aplicações, recomenda-se estudos de viabilidade técnica e financeira, se possível com estudo de casos, da aplicação da lignina em mercados alternativos, fora da indústria de celulose, a fim de averiguar a exequibilidade deste subproduto em novos mercados conforme foi explicitado no presente trabalho.

REFERÊNCIAS

- ANZALDO, José.; **Lignina organosolv de *Eucalyptus dunniimaiden*, alternativa para a síntese de adesivos de poliuretano para madeira.** Tese (Conclusão do programa de Pós-graduação em Engenharia Florestal) da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.
- AXELSSON, Erik; OLOSSON, Marcus R.; BERNTSSON, Thore. ***Increased capacity in Kraft pulp mills: Lignin separation and reduced steam demand compared with recovery boiler upgrade.*** Nordic Pulp and Paper Research Journal, Gothenburg, Vol 21, p.485–492, 2006.
- BACOVSKY, Dina; LUDWICZEK, Nikolaus; OGNISSANTO, Monica; WÖRGETTER, Manfred. ***Status of Advanced Biofuels Demonstration Facilities.*** Relatório para IEA Bioenergy Task 39, pág 29-30, 2013.
- BAKER, D. A.; RIALS, T. G.; ***Recent advances in low-cost carbon fiber manufacture from lignin.*** Journal of Applied Polymer Science, p. 713–728, 2013.
- BERNI, Mauro D. **BIG/ANEEL E A GERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA COM FONTES RENOVÁVEIS NÃO CONVENCIONAIS.** COLUNA BIOMASSA E ENERGIA RENOVÁVEL. Revista O Papel, p. 79, dez. 2017.
- BERNI, Mauro D. **Eficiência Energética – Produção de celulose na diversificação da matriz elétrica brasileira.** Disponível em: <https://www.celuloseonline.com.br/eficiencia-energetica-mauro-berni/> > acesso em 14/12/2017.
- CARDOSO, Marcelo A.; DOMINGOS, Éder de O. A.; PASSOS, Maria Laura. ***Chemical composition and physical properties of black liquors and their effects on liquor recovery operation in Brazilian pulp mills.*** Editora Elsevier, 2008.
- CHRISTOPHER, Lew; ***Integrated Forest Biorefineries: Challenges and Opportunities. Chapter 8: Lignin Recovery and Lignin-Based Products.*** Royal Society of Chemistry, Sweden, 2012.
- DIAS, Otavio A. T. et al; ***Recent approaches and future trends for lignin-based materials.*** Molecular Crystals and Liquid Crystals, pag 204-223, 2017
- EPE, Empresa de Pesquisa Energética, **Balanco Energético Nacional 2017: Ano base 2016.** Rio de Janeiro: EPE, 2017. 296 p.
- FIGUEIREDO, Patrícia. et al. ***Properties and chemical modifications of lignin: Towards lignin-based nanomaterials for biomedical applications.*** Editora Elsevier. Progress in Materials Science. Vol 93, pag 233-269, 2018.
- FORTUNATTO, Ana Carla. **Alternativas para o aproveitamento do licor negro na 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.

GELLERSTEDT, Göran. **Softwood Kraft lignin: Raw material for the future**. Editora Elsevier, Industrial Crops and Products. Vol 77, pag 845-854, 2015.

HAO, Wenming et al; **High-performance magnetic activated carbon from solid waste from lignin conversion processes. Part I: Their use as adsorbents for CO₂**. Editora Elsevier. 13th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Lausanne, Switzerland, 2016.

HAMAGUCHI, Marcelo. **ADDITIONAL REVENUE OPPORTUNITIES IN PULP MILLS AND THEIR IMPACTS ON THE KRAFT PROCESS**. Tese de Doutorado. Lappeenranta University of Technology, Lappeenranta, Finland, 2013.

LIEDBERG, Andreas; GERDIN, Susanne. **Increased production and new revenue streams**. Products & Solutions, Karin Gustafsson, 2011.

MANSIKKASALO, Jarmo et al. **High Power Generation from Recovery Boilers, What Are The Limits?** 2015.

MEDINA, Jesus D. C; **EVALUATION OF THE PRODUCTION OF BIOFUELS AND CHEMICALS FROM OIL PALM EMPTY FRUIT BUNCHES (OPEFB): A BIOREFINERY APPROACH**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

PAULA, Sara C. da S. **Precipitation of lignin from Kraft black liquor**. Tese de Mestrado, FEUP, 2010.

RAGAUSKAS, Arthur. J.; **Lignin Valorization: Improving Lignin Processing in the Biorefinery**. American Association for the Advancement of Science, Vol. 344, Issue 6185, 2014.

SOUTO, F.; CALADO, V.; PEREIRA JR., N. **Fibras de carbono a partir de lignina: uma revisão da literatura**. Revista Matéria, v.20, n.1, pp. 100 – 114, 2015.

Stora Enso Site. **Lignin extraction at Sunila mill**. Disponível em: <http://biomaterials.storaenso.com/news/lignin-extraction-at-sunila> > acesso em 12/07/2018.

Stora Enso Site. **About lignin**. Disponível em: <http://biomaterials.storaenso.com/ProductsServices-Site/Pages/Lignin.aspx> > acesso em 12/07/2018

TOMANI, Per. **The Lignoboost Process**. Cellulose Chemistry and Technology, Sweden, 2009.

TOMANI, Per, et al. **Lignin Removal From Different Black Liquors**. TAPI PEERS CONFERENCE, Savannah, Georgia, USA. (Session 30), 2012.

UFPR - UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ. **Manual de Normalização de Documentos Científicos: de acordo com as normas da ABNT**. Curitiba: Editora

UFPR, 2015.

UPM Chemicals site. ***Lignin-based solutions – for a more sustainable future.*** Disponível em: <<http://www.upmbiochemicals.com/lignin/lignin-solutions/Pages/Default.aspx>> acesso em 04/08/2018.

VAKKILAINEN, Esa K. ***Kraft Recovery Boilers – Principle and Practices.*** 2004.

VAKKILAINEN, Esa K; ***Boundaries of Recovery Boiler Development.*** Lappeenranta University of Technology 10. INTERNATIONAL RECOVERY BOILER CONFERENCE, Finland, 2009.

VAKKILAINEN, Esa K; HONGHI, Tran. ***The Kraft Chemical Recovery Process. 2016.***

Valmet Site. ***Lignin – an excellent renewable fuel.*** Disponível em: <https://www.valmet.com/pulp/chemical-recovery/lignin-separation/lignin-renewable-fuel/>> acesso em 03/04/2018.

Valmet Site. ***New lignin qualities with LignoBoost.*** Disponível em: <https://www.valmet.com/pulp/chemical-recovery/lignin-separation/new-lignin-qualities-with-lignoboost/> > acesso em 03/04/2018.

Valmet Site. ***LignoBoost process.*** Disponível em: <https://www.valmet.com/pulp/chemical-recovery/lignin-separation/lignoboost-process/>> acesso em 03/04/2018.