

AMANDA CAMPANHÃ MARTINEZ
INGRID LARISSA AKI NAKAMURA

**Estudo da Integração de uma Biorrefinaria Florestal em uma Indústria de
Celulose**

São Paulo

2014

AMANDA CAMPANHÃ MARTINEZ
INGRID LARISSA AKI NAKAMURA

Estudo da Integração de uma Biorrefinaria Florestal em uma Indústria de Celulose

**Trabalho de conclusão de curso
apresentado à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para
obtenção de título em graduando em
Engenharia Química**

**Área de concentração: Engenharia
química**

**Orientador: Prof. Doutor Song Won
Park**

São Paulo

2014

AGRADECIMENTOS

Agradecemos aos nossos pais, pois sem eles não teríamos concluído mais essa etapa em nossas vidas. Nossa formação como engenheiras químicas está muito longe de ser uma conquista individual de cada uma de nós, mas sobretudo, é uma conquista que teve seu alicerce na educação que eles nos proporcionaram.

Agradecemos ao nosso orientador, Professor Doutor Song Won Park, que tem nos acompanhado e orientado desde nosso terceiro ano, quando de fato integramos no Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP. Agradecemos não só pelo ensino acadêmico, mas principalmente pelo seu carinho e paciência em sempre nos ouvir e aconselhar com bom humor e entusiasmo. Nunca nos esqueceremos de nossas conversas e risadas enquanto saboreávamos um delicioso rodízio ou um simples café nas dependências do B21.

Agradecemos a nossos amigos queridos: os politécnicos, que nos acompanharam em cada passo dessa jornada de seis anos, cinco de graduação e um de intercâmbio, e que tivemos a oportunidade e a felicidade de nos encontrar e dividir também nossas experiências no exterior; e os não-politécnicos, aqueles com quem compartilhamos nossas vidas pessoais e acadêmicas de uma maneira um pouco diferente. Amigos, estes, sem os quais essa jornada acadêmica não teria sido a mesma.

Agradecemos por fim, à Universidade de São Paulo, que nos proporcionou a oportunidade de uma formação sólida, nos fornecendo as ferramentas necessárias para enfrentar os futuros desafios em nossas vidas profissionais.

RESUMO

Este trabalho compreende o estudo da integração de uma unidade de conversão de material lignocelulósico a uma unidade já existente de produção de polpa de celulose.

Durante a etapa de recuperação dos reagentes utilizados na digestão da celulose, o licor negro é queimado na caldeira de recuperação. Os reagentes são recuperados na corrente de fundido e geram uma grande quantidade de vapor para o processo, a partir da queima dos orgânicos nele contidos. A oportunidade nessa etapa está no fato da quantidade de vapor gerado ser maior que a quantidade necessária na planta. Assim, parte dos orgânicos do licor negro, mais especificamente parte da lignina contida nele, pode ser retirada do processo, no lugar de ser queimada, para a utilização como matéria-prima em uma biorrefinaria.

A lignina pode ser extraída por meio de precipitação ácida com a utilização de CO₂ da própria unidade industrial. Em seguida ela é filtrada e lavada com água e ácido sulfúrico.

No estudo realizado, balanços de massa e energia foram calculados para a avaliação da quantidade de lignina a ser extraída, sem afetar a demanda de vapor na planta. Foi possível extrair uma quantidade de lignina seca de lignina seca de 24,60 t/dia e ainda obter um excesso de vapor na planta de 165,43 t/dia.

O conceito de biorrefinaria oferece às indústrias de produtos florestais uma oportunidade de aumentar as receitas e melhorar o desempenho ambiental. Ela permite a manufatura de químicos de alto valor agregado, combustíveis e energia, além dos produtos convencionais de uma indústria de papel. Possibilita, também, a oferta de matéria-prima à indústria química, no lugar das fontes fósseis tradicionais.

Palavras chave: biorrefinaria integrada, lignina Kraft, precipitação ácida

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Sequência geral, da matéria-prima até o produto final de uma biorrefinaria (Gravitis, et al., 2013).....	11
Figura 2 – Representação esquemática de uma Biorrefinaria Integrada Florestal baseada em uma planta de polpa Kraft (Marinova, et al., 2009).....	21
Figura 3: Fluxograma atual de produção de polpa não branqueada	23
Figura 4 – Fluxograma da etapa de preparação de madeira	25
Figura 5 – Fluxograma da etapa de cozimento	30
Figura 6 – Fluxograma da etapa de lavagem e depuração	32
Figura 7 – Fluxograma da etapa de branqueamento	37
Figura 8 – Fluxograma da etapa de recuperação do licor negro	39
Figura 9: Produtos derivados da lignina (de Jong, et al., 2012)	40
Figura 10: Seção de recuperação de lignina	41
Figura 11 – Esquema de integração energética em uma planta celulósica Kraft (MATEOS-ESPEJEL, et al., 2011).....	43
Figura 12 – Correntes de entrada e saída da caldeira de recuperação	46
Figura 13: Aplicações para a lignina de acordo com o volume de produção e o valor agregado. (Gosselink, 2011)	60
Figura 14: Estimativa do potencial de preço para diferentes qualidades de lignina e suas aplicações. (Gosselink, 2011)	61
Figura 15: Dados corrigidos da literatura (Adams, 1997) para cálculo do PCI do licor negro no caso de estudo	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Matérias-primas em biorrefinarias (Ghatak, 2011).....	14
Tabela 2 – Opções de tecnologias principais utilizadas em biorrefinarias (Towers <i>et al.</i> , 2007).....	18
Tabela 3 – Produtos de uma biorrefinaria (Ghatak, 2011).....	19
Tabela 4: Características das correntes envolvendo a caldeira de recuperação antes da alteração no teor de sólidos.....	46
Tabela 5 – Resultados dos balanços de massa e de energia na caldeira para a etapa 0.....	47
Tabela 6 – Dados da demanda de vapor da planta.....	48
Tabela 7 – Resultados obtidos da estimativa da quantidade de orgânicos retirados do licor negro para a biorrefinaria.....	49
Tabela 8 – Dados para precipitação ácida da lignina.....	50
Tabela 9 – Valores das principais variáveis na seção de Precipitação Ácida (PA).....	51
Tabela 10 – Dados da corrente de licor negro que entra na seção de evaporação com a biorrefinaria integrada.....	53
Tabela 11 – Resultados obtidos dos balanços de massa e energia nos evaporadores considerando com a biorrefinaria integrada.....	53
Tabela 12 – Características do licor negro que sai da seção de evaporação (com a integração).....	55
Tabela 13 – Características da corrente de licor negro que entra no concentrador.....	56
Tabela 14 – Quantidade disponível de calor para gerar vapor após a integração da biorrefinaria.....	57
Tabela 15: Estimativas de custo para os filtros, tanque de mistura, reator e tanque de lavagem. (Aden, et al., 2002) (Turton, 2008). Cálculo detalhado no anexo 8.10.....	58
Tabela 16: Ganhos com a venda da lignina produzida.....	61
Tabela 17 – Lista de dados utilizados nos balanços da caldeira de recuperação para o caso original.....	68
Tabela 18 – Variáveis a serem obtidas pelos balanços na caldeira de recuperação (caso original).....	69
Tabela 19 - Resultados obtidos pelos balanços na caldeira de recuperação (caso original)	76
Tabela 20 - Lista de variáveis utilizadas nos do item 8.3:	77
Tabela 21 – Resultados dos cálculos do item 8.3.....	79
Tabela 22 – Dados para balanços da seção de precipitação ácida.....	80

Tabela 23 – Resultados dos balanços para a seção de precipitação ácida	83
Tabela 24 – Dados para balanço de massa no tanque de mistura pré-evaporador.....	83
Tabela 25 – Dados da seção de evaporação para o caso integrado.....	84
Tabela 26 – Resultados dos balanços de massa e energia na seção de evaporação	90
Tabela 27 – Dados para balanço de massa no tanque de mistura pré-concentrador	91
Tabela 28 – Dados para balanço para balanços no concentrador.....	92
Tabela 29 – Dados para recalcular os balanços na caldeira de recuperação.....	93
Tabela 30 – Resultados dos balanços na caldeira de recuperação integrada.....	94
Tabela 31 – Dados para os balanços para verificação do vapor necessário na planta após integração.....	95
Tabela 32 – Resultados obtidos para a verificação no vapor	96
Tabela 33: Custos de equipamentos similares e suas respectivas capacidades	97
Tabela 34: Cálculo da vazão volumétrica para a estimativa de custo dos equipamentos	98
Tabela 35: Resultados da estimativa de custo dos equipamentos	98
Tabela 36: Correntes planta original	99
Tabela 37: Correntes planta integrada.....	102

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
1.1 BIORREFINARIAS: PANORAMA GERAL.....	10
1.1.1 Biorrefinaria: conceito	11
1.1.2 Matéria-prima	12
1.1.3 Tipos de processos em uma biorrefinaria.....	15
1.1.4 Produtos.....	19
1.2 BIORREFINARIAS LIGNOCELULÓSICAS	20
1.2.1 Oportunidades em uma biorrefinaria lignocelulósica	20
2. DESCRIÇÃO DO PROCESSO CONVENCIONAL DE PRODUÇÃO DE POLPA CELULÓSICA	22
2.1 PREPARAÇÃO DA MADEIRA	23
2.2 PROCESSO DE POLPAÇÃO (COZIMENTO).....	26
2.3 LAVAGEM E DEPURAÇÃO	31
2.4 BRANQUEAMENTO	32
2.5 RECUPERAÇÃO DO LICOR NEGRO	37
3 ESCOLHA DO TIPO DE BIORREFINARIA	40
4 INTEGRAÇÃO DA BIORREFINARIA.....	44
4.1 ETAPA 0 – CASO BASE	45
4.2 ETAPA 1: ESTIMATIVA INICIAL DA QUANTIDADE DE LIGNINA A SER EXTRAÍDA	47
4.3 ETAPA 3: ANÁLISE DAS MUDANÇAS NAS PRINCIPAIS SEÇÕES DE RECUPERAÇÃO EM TERMOS DE VAZÕES E CAPACIDADES: EVAPORADORES E CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO	52
4.3.1 Balanço de massa para o tanque de mistura antes da seção de evaporação	52
4.3.2 Balanço de massa e energia para a seção de evaporação.....	53
4.3.3 Balanço de massa e energia para o concentrador	55
4.3.4 Balanço de massa e energia para a caldeira de recuperação	56

5.	CONSIDERAÇÕES ECONÔMICAS	58
5.1.	PRECIFICAÇÃO DOS EQUIPAMENTOS DA BIORREFINARIA	58
5.2.	POTENCIAL ECONÔMICO DA LIGNINA	59
5.3.	GANHOS POTENCIAIS COM O PROCESSO ESTUDADO.....	61
6.	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	63
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64
8.	ANEXOS	67
8.1.	GRÁFICO PCI LICOR NEGRO EM FUNÇÃO DO TEOR DE ORGÂNICOS	67
8.2.	BALANÇOS DE MASSA E ENERGIA NA CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO (CASO ORIGINAL)	67
8.3.	ETAPA 1 – CÁLCULO DA QUANTIDADE DE LIGNINA A SER EXTRAÍDA	77
8.4.	ETAPA 2 – PRECIPITAÇÃO ÁCIDA (PA) DA LIGNINA (INTEGRAÇÃO DA BIORREFINARIA)	79
8.5.	ETAPA 3 – TANQUE DE MISTURA PRÉ-EVAPORAÇÃO	83
8.6.	ETAPA 3 – SEÇÃO DE EVAPORAÇÃO INTEGRADA	84
8.7.	ETAPA 3 – BALANÇOS DO TANQUE DE MISTURA PRÉ-CONCENTRADOR E DO CONCENTRADOR.....	91
8.8.	ETAPA 3 – CALDEIRA INTEGRADA.....	93
8.9.	ETAPA 4 – VERIFICAÇÃO DO VAPOR NECESSÁRIO NA PLANTA	95
8.10.	ESTIMATIVAS DE PREÇO COM EQUIPAMENTOS.....	96
8.11.	FLUXOGRAMA DO PROCESSO E DESCRIÇÃO DAS CORRENTES PARA PLANTA ORIGINAL E PLANTA INTEGRADA	99

1. INTRODUÇÃO

A indústria de celulose e papel vem sofrendo alta pressão, pois vem se configurando como uma alternativa menos rentável se comparado a antigamente, devido a fatores como: intensa competição no mercado; desenvolvimento tecnológico, com produção de espécies de árvores com taxa de crescimento rápida; a contínua redução de demanda por papéis de impressão e pasta celulósica; e o elevado custo da energia. Além disso, a redução da disponibilidade de recursos fósseis e seu alto custo tornam interessantes alternativas a eles, já que, atualmente, estes recursos são a principal matéria-prima para indústrias químicas (Marinova et al., 2009).

O conceito de biorrefinaria integrada florestal (BRIF) oferece às indústrias de produtos florestais uma oportunidade de aumentar as receitas e melhorar o desempenho ambiental. Ela permite a manufatura de químicos de alto valor agregado, combustíveis e energia, além dos produtos convencionais de uma indústria de papel. Possibilita, também, a oferta de matéria-prima à indústria química, no lugar das fontes fósseis tradicionais (Marinova et al., 2009).

A oferta de biomassa vinda de resíduos florestais e da agricultura é grande, porém o uso desses resíduos para biorrefino é menos atraente, pois os gastos com recolhimento e transporte de matéria-prima não tornariam o processo viável, atualmente. Nesse contexto, a integração de uma biorrefinaria em uma planta de papel e celulose já existente é uma alternativa interessante, já que não haveria custo com transporte e recolhimento de biomassa, que é gerada pelo próprio processo de produção de pasta de celulose (Huang et al., 2010).

1.1 BIORREFINARIAS: PANORAMA GERAL

Nesta seção, pretende-se apresentar os aspectos gerais de biorrefinaria, não se atendo somente às biorrefinarias aplicáveis ao processo de produção de celulose e papel.

1.1.1 Biorrefinaria: conceito

Uma biorrefinaria integrada florestal consiste na incorporação de uma unidade de conversão de material lignocelulósico a uma unidade pré-existente de produção de fibras celulósicas. O modelo de biorrefinaria é similar ao modelo de uma refinaria de petróleo, mas contrastando com esta, a biorrefinaria utiliza fontes renováveis como matéria-prima (Marinova et al., 2009). A vantagem é a possibilidade de utilização da infraestrutura pré-existente, como laboratórios, unidades de processamentos industriais, água e energia, mão-de-obra e contratos com fornecedores e clientes. (Moshkelani et al., 2013)

A Figura 1 mostra um esquema da dinâmica de uma biorrefinaria. Uma sequência geral, da matéria-prima até o produto final, inclui sete estágios: Biomassa » precursores » plataformas » *building blocks* » químicos secundários » intermediários » produtos/úsos. (Gravitis et al., 2013)

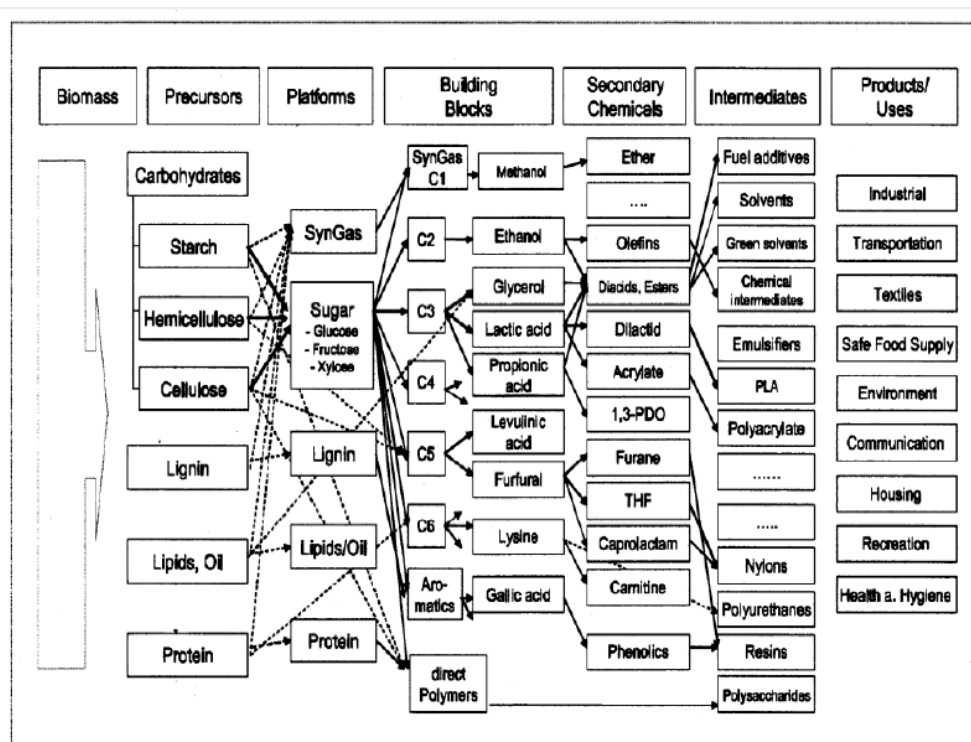


Figura 1: Sequência geral, da matéria-prima até o produto final de uma biorrefinaria (Gravitis et al., 2013)

As biorrefinarias são classificadas com base nos seus componentes de sistema, a saber: plataformas, produtos, matérias-primas e processos de conversão. Plataformas referem-se a intermediários conectando sistemas de biorrefinarias e seus processos. Quanto maior o número de plataformas, mais complexo é o sistema. Temos como exemplo açúcares C5/C6, *syngas*, e biogás. Produtos são tanto produtos bioenergéticos como bioetanol e biodiesel, como produtos materiais, como químicos. Matérias-primas podem vir de culturas energéticas agrícolas (cana-de-açúcar, milho), resíduos agrícolas, resíduos florestais, e resíduos industriais (palha, casca da madeira, óleos alimentares usados, licor negro da indústria de papel, etc.). Atualmente, quatro grupos de processos de conversão majoritários estão envolvidos nos sistemas de biorrefinaria: o bioquímico (fermentação); o termoquímico (pirólise); o químico (esterificação); e o mecânico (redução de tamanho). (Ghatak, 2011)

1.1.2 Matéria-prima

As candidatas a matérias-primas para uma biorrefinaria devem ter muitas das características favoráveis do petróleo, se não todas. Um dos maiores benefícios do petróleo como matéria-prima de refino é o fato de que ele não tem nenhuma utilidade além de ser refinado. A biomassa, no entanto, pode ser usada para outros propósitos, podendo gerar um conflito de interesses. Por ser um material renovável, a biomassa apresenta vantagens sustentáveis, mas a sua produção está condicionada à capacidade produtiva primária da biosfera. Para ser uma alternativa viável às refinarias de petróleo, as biorrefinarias devem possuir um suprimento de matéria-prima confiável por toda a sua vida útil, que pode ser de 10-30 anos ou mais. A matéria-prima representa de 40-60% dos custos operacionais em uma biorrefinaria típica. A escolha da matéria-prima a ser utilizada em uma biorrefinaria depende de vários fatores como condições climáticas, localização, questões socioeconômicas e políticas governamentais (Ghatak, 2011). Uma opção interessante é a localização de biorrefinarias próximas à sua matéria-prima, o que eliminaria custos de transporte. Se a matéria-prima é uma corrente de rejeito vinda

de um processo já existente, o seu custo será próximo à zero. No caso particular de uma fábrica de celulose Kraft, praticamente metade da matéria-prima que entra é incinerada para gerar vapor. No entanto, existem oportunidades mais atraentes para esses os rejeitos gerados no processo. (Towers et al., 2007). Como a força motriz para o estabelecimento de uma biorrefinaria é a sustentabilidade, os suprimentos de matéria-prima devem estar conforme seus parâmetros. Uma biorrefinaria seria mais sustentável se tivesse um portfólio diversificado de matérias-primas, diminuindo as incertezas de suprimento. (Ghatak, 2011)

Os chamados biocombustíveis de primeira geração provêm de culturas dedicadas tradicionalmente utilizadas como alimento. Na América do Norte, o milho é uma das principais matérias-primas para produção de bioetanol, e a soja, a principal fonte para produção de biodiesel. No Brasil temos a cana-de-açúcar para produção de bioetanol. Na China, 80% do etanol combustível produzido vem do milho. Na Índia, produz-se bioetanol principalmente do melaço que sobra da produção de açúcar. (Ghatak, 2011).

Resíduos agrícolas, por sua vez, apresentam a vantagem de não serem competitivos com a produção de alimentos. Eles constituem uma importante categoria de potenciais matérias-primas para biorrefinarias. Estes materiais lignocelulósicos tem três constituintes básicos: celulose, hemicelulose e lignina, podendo ser transformados em uma multiplicidade de produtos. Uma composição típica de resíduos agrícolas é 40-50% de celulose, 25-35% de hemicelulose e 15-20% de lignina. A sua disponibilidade e custo baixo torna o uso de resíduos agrícolas uma alternativa atrativa. Em escala mundial, a disponibilidade de resíduos agrícolas está avaliada em 10^{10} Mt, correspondendo a uma quantidade energética de 45EJ. (Ghatak, 2011)

A biomassa de madeira também é uma importante fonte de matéria-prima para biorrefinarias. Esses materiais lignocelulósicos tem uma composição similar a resíduos agrícolas, mas geralmente com maior teor de lignina. Biomassa derivada de madeira florestal é menos sensível a alterações sazonais do que resíduos agrícolas. Mas a sustentabilidade econômica e ambiental é largamente dependente do local e tipo de floresta. Países da América do Norte e norteda Europa já possuem

indústrias florestais estabelecidas que podem ser expandidas para biorrefinarias. Normalmente os custos de transporte para biomassa florestal são menores do que para resíduos agrícolas. (Ghatak, 2011)

Existe ainda a possibilidade de se estabelecer biorrefinarias que utilizam biomassa aquática, com a principal vantagem de que ela não compete com *commodities* agrícolas. Comparativamente, para uma mesma quantidade de produção de biomassa, algas ocupam menos espaço para seu crescimento do que biomassa terrestre, além de poderem crescer em condições brandas, oferecendo uma eficiência energética (solar) muito maior do que plantas terrestres. (Ghatak, 2011)

A Tabela 1 a seguir resume as matérias-primas atraentes para uma biorrefinaria.

Tabela 1 – Matérias-primas em biorrefinarias (Ghatak, 2011)

Biorefinery feedstocks.			Remarks
Feedstock			
Dedicated crops	Oil crops	Soybean	<ul style="list-style-type: none"> • Possible alternative use as human feed or animal fodder • Pressure on arable land • Availability dependent on priorities of farming communities
		Sunflower	
	Rape		
	Palm		
	Jatropha		
	Sugar crops	Sugarcane	
		Beet	
	Starch crops	Corn	
		Potato	
		Wheat	
Cassava			
Sorghum			
Woody plantations	Hardwoods		
	Softwoods		
Grasses & herbs	Switch grass		
	Alfalfa		
Residues/wastes	Lignocellulosic	Black liquor	<ul style="list-style-type: none"> • Availability and characteristics depend on <ul style="list-style-type: none"> ○ Choice of technology ○ Scale of operation ○ Administrative policies
		Paper mill waste sludge	
		Timberhouse waste	
		Saw mill waste	
		Wheat straw	
		Rice straw	
	Bagasse		
	Oils and fats	Fat from slaughterhouse	
		Waste cooking oils	
	Others	Slaughterhouse trimmings and bones	
		Vegetables and fruit processing wastes	
		Pith	
		Poultry litter	
Animal farm wastes			
Molasses			
Municipal wastes			

1.1.3 Tipos de processos em uma biorrefinaria

Os processos de biorrefinaria podem ser termoquímicos, bioquímicos, químicos ou uma combinação destes. O entendimento do potencial de utilização de qualquer biomassa requer, na maioria das vezes, um conjunto complexo de operações. Além das etapas de transformações químicas, uma grande gama de processos físicos estão envolvidos no pré-tratamento da matéria-prima e também nas etapas de separação dos produtos intermediários. (Ghatak, 2011)

A rota bioquímica lida com conversões químicas e biológicas de açúcares derivados da fração de carboidratos da biomassa para produzir precursores moleculares que poderão ser convertidos em químicos ou materiais de alto valor agregado. Processos de transformação de açúcar para etanol, valorização da lignina e extração de esteróis de vegetais são exemplos de rotas bioquímicas. Na rota termoquímica, a biomassa é transformada em químicos intermediários líquidos ou gasosos que podem ser transformados em calor, energia, combustíveis para transporte ou químicos *commodities* (Marinova et al., 2009). Gaseificação de biomassa, gaseificação de licor negro, pirólise da biomassa ou liquefação são exemplos de rotas termoquímicas. (Mendes et al., 2009). Para a obtenção de produtos secundários de maior valor agregado, utilizam-se rotas de conversão química, térmica ou biológica em série ou em paralelo com as etapas de processamento pré-existentes.

A gaseificação de biomassa é uma opção promissora. Ela pode gerar intermediários que posteriormente podem ser transformados em produtos de valor agregado, tanto como produtos energéticos quanto como biomateriais. A gaseificação de biomassa em cogeração pode gerar simultaneamente biocombustíveis líquidos, eletricidade e calor, sendo possível uma eficiência de conversão energética maior do que processos baseados na combustão. A lignina, disponível principalmente no licor negro de fábricas de celulose e papel, é um candidato com potencial para gaseificação e processamento posterior, se a sua purificação e valorização não é uma alternativa imediata no horizonte de negócios. A produção média anual de licor negro no mundo é de aproximadamente 500 milhões de toneladas, das quais

estima-se 50 milhões de toneladas de lignina disponível. Além disso, a lignina é muito valiosa como matéria-prima para a produção de químicos especiais. Aplicando medidas de economia de energia em fábricas de celulose e papel, é possível separar uma parte do licor negro (usado para geração de energia) para recuperação da lignina. Isso requer o isolamento da lignina do licor negro. No momento, o processo mais utilizado para separação é a precipitação ácida. Técnicas associadas à utilização de membranas mostram um pequeno sucesso, mas ainda não apresentam um bom custo-benefício e também possuem problemas operacionais. A eletrólise também tem se mostrado uma alternativa de remoção parcial da lignina do licor negro. Uma tecnologia melhorada para isolamento da lignina do licor negro e avanços na química industrial na tecnologia química para extrair produtos de alto valor da lignina podem transformar as biorrefinarias florestais em alternativas altamente rentáveis. (Ghatak, 2011)

Dos processos bioquímicos, a fermentação de açúcares para bioetanol é um processo bastante conhecido. Tanto amido quanto celulose podem ser convertidos em açúcares fermentáveis por hidrólise enzimática. A conversão bioquímica de celulose em bioetanol envolve uma etapa inicial de despolimerização enzimática da celulose em monômeros de glicose seguida pela usual fermentação. A fermentação de hemicelulose e celulose é mais difícil que a fermentação do amido. Essa etapa é geralmente confrontada por uma série de dificuldades levando a uma multiplicidade de parâmetros. A fermentação do hidrolisado resultante também é difícil devido à presença de açúcares misturados e substâncias inibitórias. A dificuldade de degradação biológica da lignocelulose é um desafio tecnológico a ser superado para aplicação em larga escala deste tipo de processo. Além disso, a fermentação em si é um processo bastante ineficiente, necessitando de uma quantidade significativa de substrato/reagente para energia, crescimento e produção de outros produtos das células. Outro bioprocessos importante no contexto de biorrefinarias é a digestão anaeróbica. Este pode ser um importante processo de geração de biogás a partir da vinhaça resultante da produção de etanol. A digestão anaeróbica também é viável para efluentes contendo lignina e correntes de processo, e também para outros resíduos biomássicos. (Ghatak, 2011)

Além dos processos termoquímicos e bioquímicos, existe um número de etapas de processos químicos que podem estar envolvidos em um processo de biorrefinaria. Elas podem ser etapas de pré-tratamento ou modificações nas correntes de saída. A hidrólise ácida é importante para conversão de hemicelulose, e até mesmo celulose, em monômeros de açúcar. (Ghatak, 2011). A hemicelulose é composta de uma quantidade significativa de pentoses, que não são tão prontamente fermentadas como hexoses, por isso, requer rotas de conversão não-tradicionais. A extração de hemicelulose pode resultar em uma carga térmica reduzida indo para a caldeira de recuperação o que pode obrigar a fábrica reduzir o uso de vapor ou a aumentar a produção de vapor de outras caldeiras da fábrica, aumentando os custos. Isso poderia ser compensado reduzindo-se o consumo de químicos e de causticantes. (Towers *et al.*, 2007). Em condições controladas, um tratamento ácido brando das lignoceluloses hidrolizam a fração de hemicelulose, especialmente a xilana para xilose, com as porções de celulose e lignina permanecendo intactas. A hidrólise de celulose para açúcares constituintes requer condições ácidas fortes. Outra transformação química importante é a síntese catalítica de Fischer-Tropsch de hidrocarbonetos líquidos a partir do *syngas* (Ghatak, 2011).

Quando o produto almejado já se encontra presente na fábrica, são utilizados processos de separação. Um exemplo é a destilação de condensados contaminados para separação do metanol. (Towers *et al.*, 2007)

Para a escolha de uma tecnologia são levados em conta fatores como custo de equipamentos, manutenção, operação, rendimento do produto, escala de produção, infraestrutura necessária, subprodutos e rejeitos gerados. As fábricas de papel e celulose oferecem uma infraestrutura boa em termos de disponibilidade de vapor, transporte, tratamento de efluentes, além da própria matéria-prima vinda dos rejeitos do processo. Essas características favorecem a integração de uma biorrefinaria em uma planta de celulose. (Towers *et al.*, 2007)

Na Tabela 2 a seguir, podem ser encontradas opções de tecnologias a serem utilizadas em uma biorrefinaria.

Tabela 2 – Opções de tecnologias principais utilizadas em biorrefinarias (Towers *et al.*, 2007)

Separation	Thermochemical	Chemical and Biological
Distillation	Gasification	Hemicellulose extraction & conversion
Membrane	Pyrolysis	Cellulose hydrolysis & conversion
Filtration	Hydrothermal	Esterification of tall oil and fatty acids
Solvent extraction Resin exchange		Anaerobic digestion

Além das técnicas convencionais, existem outros processos interessantes para futuras biorrefinarias, como por exemplo, o pré-tratamento por *Steam Explosion* (SEA) e o sistema consolidado de bioprocessamento (CBP – Consolidated Bioprocessing). (Gravitis *et al.*, 2013).

O SEA facilita a separação física da biomassa lignocelulósica em uma única ação. A técnica consiste em tratar a biomassa (material florestal, resíduos agrícolas ou florestais, etc.) com vapor saturado, usualmente a pressões acima de 40 atm. O tempo de tratamento varia entre alguns segundos a minutos. Após o tratamento, a biomassa é despressurizada em um curto espaço de tempo (explosão) para a pressão ambiente. Os dois processos químicos e físicos mais importantes no tratamento SEA são a formação de moléculas ácidas a partir de grupos funcionais que se separam agindo como catalisadores da hidrólise do material tratado (auto-hidrólise); e o desfibramento da madeira ou de outro tipo de biomassa como resultado da explosão do material pela diferença de pressão nos tecidos e na atmosfera circundante após a despressurização abrupta no final do tratamento SEA. Como o material lignocelulósico, em condições de *steam explosion*, pode dispor de maneira auto-suficiente transformações química e físicas, ambos os processos (hidrólise e desfibramento) são alcançados sem a adição de nenhum outro componente, além do vapor, se o processo continuar com hidrólise a quente. O fracionamento adicional dos produtos derivados da biomassa após o tratamento SEA é mais simples. (Gravitis *et al.*, 2013)

No sistema consolidado de bioprocessamento (CBP - Consolidated Bioprocessing), a produção de celulose, hidrólise de substrato e fermentação são feitos em uma única

etapa por microorganismos celulolíticos. A CBP oferece potencial para diminuir os custos de produção de biocombustíveis devido a um processamento mais simples da matéria-prima, insumos energéticos mais baixos, e eficiências de conversão mais altas comparando com processos separados de hidrólise e fermentação, sendo uma meta economicamente atrativa para a produção de biocombustíveis de terceira geração. (Gravitis *et al.*, 2013).

1.1.4 Produtos

Os produtos que podem ser obtidos a partir de biorrefinarias se dividem em duas categorias: produtos energéticos e biomateriais. Os principais exemplos de produtos energéticos provenientes de biorrefinarias são o etanol e o biodiesel, ambos importantes para o setor de transportes. As biorrefinarias também podem proporcionar uma gama de químicos como adesivos, componentes de limpeza, detergentes, fluidos dielétricos, corantes, fluidos hidráulicos, tintas, lubrificantes, materiais para embalagem, revestimentos, enchimentos de plástico, polímeros, solventes e adsorventes. (Ghatak, 2011)

A Tabela 3 apresenta um resumo dos principais produtos que podem ser obtidos em uma biorrefinaria.

Tabela 3 – Produtos de uma biorrefinaria (Ghatak, 2011)

Biorefinery products.			Remarks	
Energy products	Biochemical	Methanol Ethanol Higher alcohols Biogas	<ul style="list-style-type: none"> Alcohols and heat are traditional products from biomass Biomass derived energy often suited to decentralized applications Electricity from waste biomass may be economically competitive with that from fossils Products like DME, FT diesel, SNG, and hydrogen still to find wide acceptance 	
	Chemical	Biodiesel DME FT diesel Biocrude		
	Thermochemical	Heat Electricity Syngas SNG Hydrogen Methane		
Biomaterials	Cellulose based	Paper and paperboard Rayon		<ul style="list-style-type: none"> Cellulose based products have well established markets Development and utilization of lignin based products outside of energy realm is still not so widespread
	Hemicellulose based	Cellophane Adsorbents Furfural		
	Lignin based	Adhesives Dispersants Emulsifiers Adsorbents Vanillin		
	Miscellaneous	Soil conditioners Particle board Carbon products Animal feed		

1.2 BIORREFINARIAS LIGNOCELULÓSICAS

No presente trabalho, será tratada a integração de uma unidade de biorrefinaria em um processo pré-existente de produção de celulose Kraft. O tipo de biorrefinaria escolhido será apresentado com mais detalhes no capítulo 3. Nesta seção, pretende-se apresentar as principais características de biorrefinarias aplicáveis ao processo de produção de celulose Kraft.

1.2.1 Oportunidades em uma biorrefinaria lignocelulósica

Uma planta lignocelulósica apresenta diversas oportunidades de implementação de uma biorrefinaria. Um exemplo são as hemiceluloses extraídas da madeira na etapa de pré-tratamento em processo Kraft para produção de xilanas, xilitóis, furfurais, ácidos orgânicos e intermediários químicos. Em uma indústria de celulose Kraft, a maior parte da hemicelulose juntamente com a lignina está dissolvida no licor negro durante o processo alcalino de produção de pasta. O licor negro contendo açúcares de hemicelulose é queimado para produção de vapor e eletricidade. No entanto, a hemicelulose apresenta poder calorífico muito inferior em relação ao da lignina aromática, fazendo com que a eficácia de geração de energia seja menor. Uma oportunidade economicamente interessante para o setor de papel e celulose seria a pré-extração da hemicelulose antes da produção de polpa e conversão desta em outros produtos ao invés de queimá-la juntamente com o licor negro (Huang *et al.*, 2010).

Ligninas extraídas diretamente da polpação *organossolve* e/ou do licor negro do processo Kraft podem ser tratadas por etapas de purificação e modificação/funcionalização e comercializadas. A sua estrutura sugere que ela pode desempenhar um importante papel como fonte de matéria-prima química, principalmente na formação de materiais supramoleculares e químicos aromáticos (Marinova *et al.*, 2009).

A Figura 2 apresenta um exemplo de implementação do conceito de biorrefinaria em uma planta de polpa Kraft. As oportunidades estão principalmente na utilização da

lignina, das hemiceluloses ou de resíduos florestais para produção alternativa de outros tipos de produtos, além da polpa e do papel.

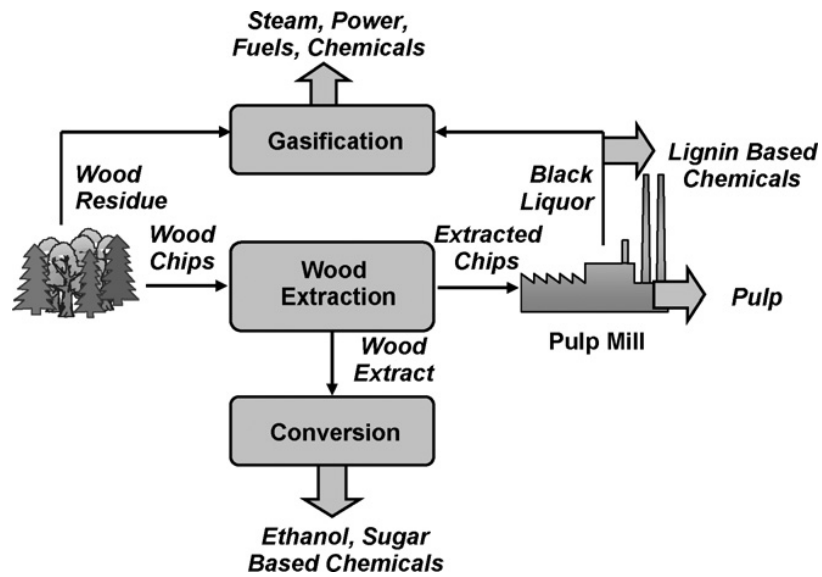


Figura 2 – Representação esquemática de uma Biorrefinaria Integrada Florestal baseada em uma planta de polpa Kraft (Marinova, et al., 2009)

2. DESCRIÇÃO DO PROCESSO CONVENCIONAL DE PRODUÇÃO DE POLPA CELULÓSICA

O processo de polpação consiste na liberação de fibras da madeira. Essa liberação pode ser atingida de duas maneiras, mecanicamente ou quimicamente. Métodos mecânicos demandam usualmente muita energia elétrica, mas apresentam um alto rendimento com uso quase total da madeira. No método químico, apenas metade da madeira é aproveitada para a polpa, a outra parte é dissolvida. Porém, numa planta moderna utilizando o processo químico, não há demanda de energia externa, pois o processo é composto num sistema de recuperação eficiente. Nesse capítulo será descrito apenas o processo de polpação química, conhecido como processo Kraft.

O Processo Kraft é o método químico mais usado globalmente. Ele consiste no processo de cozimento à temperatura de 140°C a 170°C e pressão de 7 a 12 bar utilizando hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S). As espécies ativas no cozimento são OH⁻ e HS⁻. O sulfeto de hidrogênio é o principal agente “deslignificante” e o hidróxido mantém os fragmentos de lignina em solução.

O processo de cozimento pode ser contínuo ou em batelada. Um processo de deslignificação pode ser aplicado depois do cozimento para a produção da polpa branqueada. Nesse estágio a quantidade de lignina é eliminada para o estágio final de branqueamento da polpa.

O fluxograma representado na Figura 3 a seguir detalha as operações realizadas em uma planta comum de papel e celulose desde a extração de madeira até a produção da polpa de celulose não branqueada. Os cavacos de madeira são pré-aquecidos em um vaporizador e são enviados para um digestor, onde reagem com o licor branco que consiste em uma solução aquosa contendo principalmente NaOH e Na₂S sob alta temperatura e pressão. Após o processo de digestão, a polpa será lavada e enviada para o resto da planta para branqueamento ou usada na sua forma não branqueada. A fase extraída da etapa de digestão, o “licor negro diluído”, contendo orgânicos dissolvidos vai para um evaporador para concentração do licor. O licor negro concentrado que sai dessa etapa é enviado para uma caldeira de recuperação

de calor e inorgânicos (Na_2SO_3 e Na_2S). Essa etapa é seguida por um processo de produção de NaOH a partir dos inorgânicos e de cal ($\text{Huang et al., 2010}$).

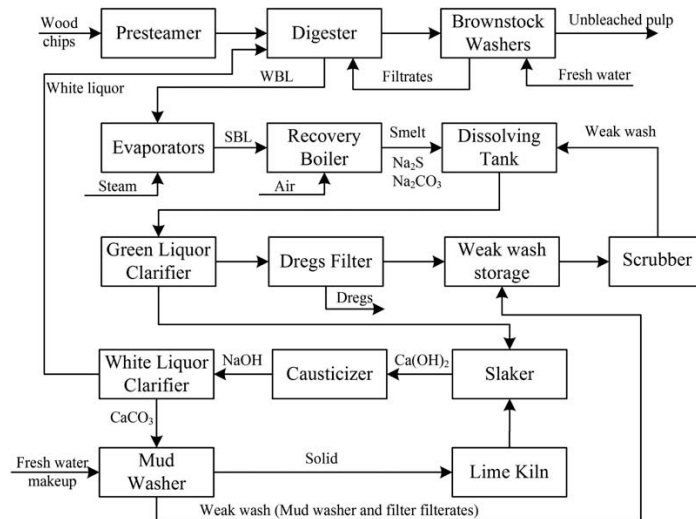


Figura 3: Fluxograma atual de produção de polpa não branqueada (Huang et al., 2010)

O processo de produção de polpa Kraft pode ser dividido nas seguintes etapas:

- Preparação da madeira;
- Polpação;
- Lavagem e depuração;
- Branqueamento;
- Sistema de recuperação;

O presente capítulo visa apresentar as principais características do processo convencional de produção de polpa celulósica utilizando o processo Kraft. Para isso, foi utilizada uma planta já existente como modelo (Bonomi et al., 1985). O fluxograma completo, bem como os dados de cada corrente encontram-se no anexo 8.11. As seções 2.1 a 2.5 visam fornecer um panorama geral de uma planta de produção de polpa celulósica.

2.1 PREPARAÇÃO DA MADEIRA

A primeira operação de uma fábrica de celulose consiste no recebimento das toras, medição de seu volume, do peso e do teor de umidade. Após o recebimento as toras

podem ser armazenadas para estocagem no pátio de madeira ou mandadas diretamente para o processamento. No caso das toras já virem descascadas dos campos, elas são mandadas diretamente para os picadores. Toras com casca são enviadas para o processo de descascamento. O processo de descasque é de fundamental importância para o rendimento do processo Kraft pois na casca existe compostos que consomem um elevado nível de reagentes no processo de polpação e também compostos resiníferos que podem dar origem a contaminações na polpa branqueada. (Silva Júnior, *et al.*, 2008)

Quando não descascado, já com debaste da árvore, a operação de descascamento o equipamento mais utilizado é o tambor descascador, cujo princípio de funcionamento baseia-se no atrito entre as toras e com as paredes do tambor, removendo a casca. As cascas saem pelas frestas existentes no tambor e são encaminhadas para a pilha de biomassa, que posteriormente será queimada em caldeiras para produção de energia.

Após o descascamento, lavam-se as toras para remoção de partículas contaminantes como areia e fragmentos de casca. Após a lavagem, as toras são enviadas para os picadores, cujo modelo mais usado é o de picadores de disco. As toras, após o processo de picagem, transformam-se em pequenos pedaços de madeira denominados cavacos. Após a picagem, os cavacos são encaminhados para a pilha de cavacos ou para o processo de classificação.

Durante o processo de picagem são gerados cavacos de grandes dimensões (grossos) e pequenos fragmentos de madeira e serragem (finos). Cavacos grossos, se submetidos ao processo de polpação, apresentam problemas de impregnação dos reagentes do cozimento, gerando uma deslignificação deficiente e formação de rejeitos devido ao sub-cozimento. Já as partículas pequenas são super-cozidas, praticamente sendo totalmente dissovidas pelo licor de cozimento, contribuindo para a diminuição do rendimento e aumento do teor de sólidos destinados à queima nas caldeiras de recuperação. O processo de classificação visa separar os cavacos aceites dos rejeitos. Essa classificação é realizada por peneiras de furos com dimensões pré-determinadas ou até mesmo peneiras que classificam os cavacos por sua espessura, já que essa é a dimensão mais crítica para o processo.

Os cavacos aceites são enviados para a pilha de cavacos para posterior polpação. Os rejeitos grossos podem ser reenviados aos picadores ou encaminhados para a pilha de biomassa. O dimensionamento da pilha de cavacos considera a disponibilidade de abastecimento da fábrica por toras e a capacidade de produção de polpa da unidade de polpação. É importante o manejo das pilhas de cavacos para que estes mantenham a qualidade, tanto em termos de umidade quanto em termos de degradação. Sendo geralmente alimentadas pelo topo, as pilhas podem ter os cavacos retirados tanto pelas laterais, quanto por roscas posicionadas sob as pilhas. Caso a retirada dos cavacos seja por vias laterais, é necessário que haja uma constante movimentação da pilha por meios mecânicos como tratores basculantes para que não haja zonas da pilha de cavacos que permaneçam um grande tempo armazenadas. No caso de roscas não se apresenta essa preocupação, pois os cavacos são renovados constantemente.

A Figura 4 seguir apresenta um fluxograma simplificado das etapas envolvidas na preparação da madeira.

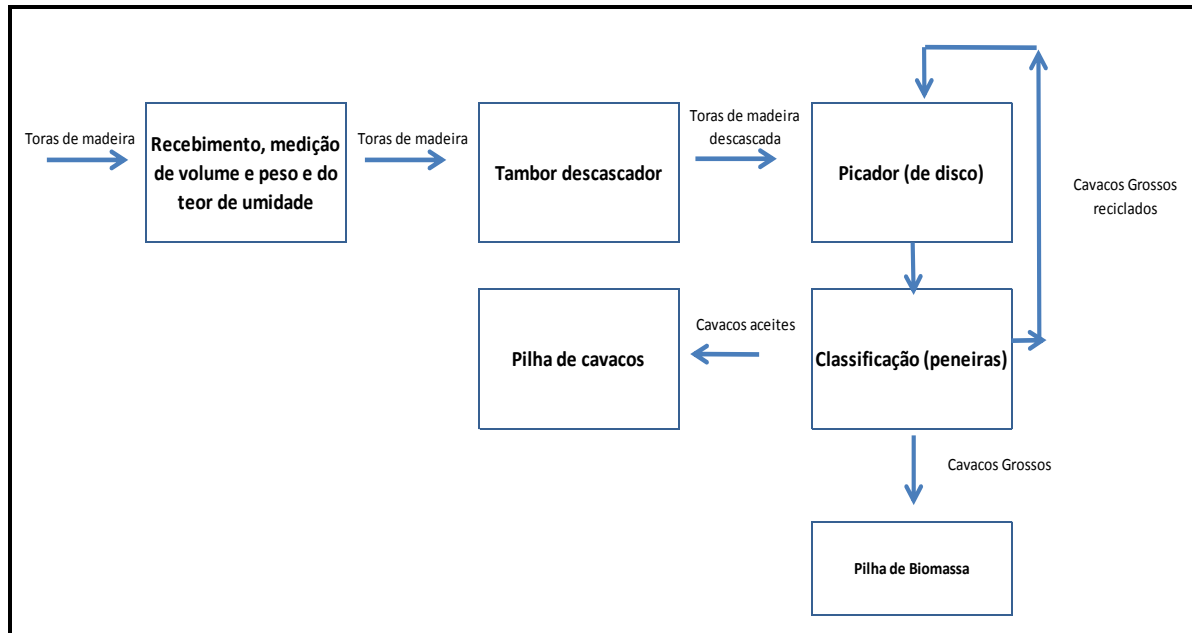


Figura 4 – Fluxograma da etapa de preparação de madeira

Finaliza-se aqui a etapa de preparação da madeira, necessária para adequação da matéria-prima visando a obtenção de maior eficiência no processo de polpação.

2.2 PROCESSO DE POLPAÇÃO (COZIMENTO)

O processo de polpação acontece em reatores denominados digestores. Eles são divididos em dois tipos: contínuos e descontínuos. (Silva Júnior et al., 2008)(Ek et al., 2009)

Os digestores descontínuos (*batch*) são alimentados com cavacos e licor branco (licor de cozimento); o aquecimento pode ser de forma direta, por injeção de vapor direto no reator, ou de forma indireta, com a retirada do licor e aquecimento em trocadores de calor, retornando então ao reator. A retirada dos cavacos cozidos acontecem utilizando a própria pressão do reator. O tipo mais comum de digestor batch em uso é o cilindro vertical estacionário com fundo cônico ou esférico.

Uma planta de celulose usual será equipada de quatro ou mais digestores, com um tamanho de 150-400 m³ cada. O cozimento em batelada apresenta as seguintes vantagens:

- Produção confiável
- Produção mais flexível – fácil de começar,
- Possibilidade de rápidas trocas de produto,
- Qualidades diferentes de polpa – coníferas e folhosas

O sistema convencional em batelada está atualmente em desuso, mas variações otimizadas desse sistema foram desenvolvidas. Digestores batelada modernos envolvem um número de operações com o objetivo de obter alta qualidade na polpa e boa eficiência energética. A ideia é reutilizar o licor de cozimento, chamado licor negro, após sua primeira utilização, retornando químicos ativos e energia para o próximo digestor. As etapas são descritas a seguir:

Alimentação do cavaco: Ar é removido do digestor com o auxílio de vapor. Os cavacos selecionados são alimentados no topo do digestor. Para um melhor grau de empacotamento, podem ser usados dispersores, injeção de vapor no fundo do digestor ou um preenchimento com licor e recirculação durante a carga de cavacos.

Impregnação do licor: O preenchimento com licor negro aquecido, o licor de impregnação, começa quando uma quantidade pré-determinada de cavacos é carregada no digestor. A alimentação de cavacos continua enquanto licor negro aquecido é bombeado pelo fundo do digestor. Quando a alimentação é completa, o sistema de controle pára a alimentação, e o digestor é tampado. O digestor é então completamente preenchido com licor. Para a remoção do ar remanescente, o sistema é levemente pressurizado.

Alimentação de licor quente: Imediatamente após a impregnação, mais licor negro é bombeado pelo fundo do digestor, em seguida o digestor é preenchido com uma mistura de licores negro e branco quentes ou apenas com licor branco, deslocando o licor de impregnação para o topo do digestor. A temperatura do conteúdo do digestor fica próxima da temperatura de cozimento. O licor de impregnação que sai do digestor segue para o sistema de recuperação.

Aquecimento e cozimento: No fim da etapa anterior, o conteúdo do digestor quase chega à temperatura de cozimento, então apenas uma pequena quantidade de vapor é necessária para se atingir a temperatura de cozimento. Para a geração desse vapor, podem ser usados um aquecedor compacto **de vapor direto** ou um trocador de calor usando **vapor indireto**. O vapor é injetado em uma corrente de licor que em seguida entra pelo meio do digestor.

Retirada do licor quente: Quando o grau de deslignificação desejado é alcançado, a circulação é interrompida. Licor frio é injetado no fundo do digestor para deslocar o licor quente utilizado para fora do digestor. Esse deslocamento abaixa a temperatura do digestor para menos de 100°C, assegurando o fim do processo de deslignificação e evitando a vaporização da fase líquida (o que prejudicaria a qualidade das fibras).

Descarga: O digestor é esvaziado por meio de diluição da polpa com licor de deslocamento e descarregamento por bomba centrífuga. Nas outras versões, descarrega-se usualmente em *blow-tank* devido à despressurização.

Digestores contínuos são reatores no qual são realizadas todas as etapas do cozimento de forma contínua. É necessário um sistema de alimentação de cavacos

e de circulação e troca de licores ao longo do digestor. A operação de digestores contínuos envolve controle de bombas de licor branco e negro, alimentador de cavacos e trocadores de calor. Terminado o cozimento, faz-se a descarga dos digestores para um tanque de descarga (“blow tank”). Nessa descarga os cavacos são separados do licor negro, sendo este enviado para o sistema de recuperação.

A maioria dos digestores contínuos são altos e estreitos, com fluxo na vertical. O arranjo é composto por um ou dois tanques, dependendo se a etapa de impregnação dos químicos do cozimento nos cavacos é feito em um tanque separado ou na primeira parte do tanque de digestão.

Os cavacos são transportados por uma correia transportadora para a moega. Em seguida uma corrente de vapor vinda do tanque flash é levada até a moega para contato com os cavacos. Após a moega, os cavacos entram num equipamento para controle de produção que regula todos os fluxos na linha de polpação. Com a rotação do equipamento, há uma descarga de cavacos no alimentador de baixa pressão. Esse equipamento é dividido em seções, e atua como um selo entre a pressão atmosférica na moega e a pressão no resto do processo.

Em seguida, vapor de baixa pressão, aproximadamente a 1-1,5 bar é injetado para remoção do ar remanescente nos cavacos. O objetivo dos dois estágios de injeção de vapor é a remoção de ar e de compostos voláteis de dentro dos cavacos e aumentar a temperatura deles. O parafuso de alimentação transporta os cavacos pelo vaso de vapor até eles caírem na rampa e entrarem em contato com o licor.

No alto da rampa, os cavacos entram no alimentador rotativo de alta pressão que também atua como um selo entre duas pressões. O alimentador de alta pressão é equipado com vários canais de passagem por onde circulam os cavacos. A pressão do tubo de circulação é a mesma do digestor, aproximadamente 10 bar. O licor, seja para impregnação ou digestão, entra no canal e transporta os cavacos até o topo do vaso de impregnação ou do vaso de digestão.

Os cavacos entram primeiramente no vaso de impregnação, onde o licor penetra e se difunde dentro deles. O vaso de pré-impregnação oferece um tempo mais longo para penetração e difusão em uma temperatura menor que a de cozimento, em que

as reações químicas são limitadas. As configurações com impregnação e cozimento no mesmo vaso são usadas em cavacos mais facilmente impregnados na etapa de transferência para o digestor.

O separador do topo pode ter diferentes configurações. A configuração mais comum inclui um parafuso em movimento, outros mais simples apresentam apenas uma tela. O objetivo é separar os cavacos do licor em excesso. Esse licor retorna ao alimentador de alta pressão constituindo um ciclo. Os cavacos que estão no digestor chegam em uma coluna e descem pelo digestor.

A temperatura na zona de cozimento é de 160 - 170°C no caso de coníferas e de 150 - 160°C para folhosas nos cozimentos de batelada convencional, reduzindo para 120 °C nas atuais. A principal deslignificação é atingida nessa zona. Peneiras são colocados em torno do digestor no final da zona de cozimento.

Após a zona de cozimento, os cavacos entram na zona de lavagem. Nela, encontra-se o licor de lavagem, movendo-se em contracorrente em relação ao fluxo da coluna de cavacos. O licor de lavagem é introduzido no fundo do digestor para resfriar a polpa e removido do digestor pelos pratos perfurados localizados na parte de baixo do digestor. Ele então passa por um trocador de calor antes de entrar novamente no digestor. No digestor, ele se move para cima na direção oposta da coluna de cavacos, removendo substâncias orgânicas dissolvidas e os químicos utilizados no cozimento. Com isso, ele se torna o licor negro, que é extraído por filtros e transferido para uma etapa de recuperação. A polpa sai pelo topo do digestor.

Após o processo de polpação são avaliados alguns parâmetros da polpa:

- **Rendimento:** corresponde à relação percentual entre o peso absolutamente seco de polpa celulósica e o peso absolutamente seco de madeira utilizada no processo de polpação. Caso a polpa tenha sido submetida ao processo de depuração, tem-se o rendimento depurado; caso contrário, tem-se o rendimento bruto. A avaliação do rendimento tem fortes implicações nas características da matéria-prima e nas variáveis do processo, além de ter influência determinante sobre os aspectos econômicos envolvidos no processo de produção.

- Grau de deslignificação:** após o processo de polpação a polpa ainda apresenta lignina residual. Determinar esse teor de lignina residual é de fundamental importância para o controle do processo de branqueamento. Além de apresentar correlação inversa com o rendimento do processo, o teor de lignina residual é determinado por características da matéria-prima e do processo de polpação. O número *kappa* é o método indireto mais utilizado para a determinação do teor de lignina. Ele é definido como sendo o volume (em ml) de uma solução 0.1N de permanganato de potássio consumido por 1 grama absolutamente seco de polpa celulósica corrigido para 50% do consumo do permanganato.
- Viscosidade da polpa celulósica:** o processo de polpação kraft apresenta pouca seletividade, ou seja, degrada tanto os carboidratos da madeira quanto a lignina. A degradação dos carboidratos, além de contribuir para a diminuição do rendimento, também é responsável pela perda das propriedades físico-mecânicas da polpa devido à quebra das cadeias poliméricas da celulose, reduzindo seu grau de polimerização. A determinação desse grau de degradação é feita de modo indireto através da medida da viscosidade. Essa medição consiste em determinar a viscosidade de uma solução de 0.5% de polpa celulósica dissolvida em cuproetilenodiamina.

A Figura 5 a seguir apresenta um fluxograma do processo de polpação da madeira.

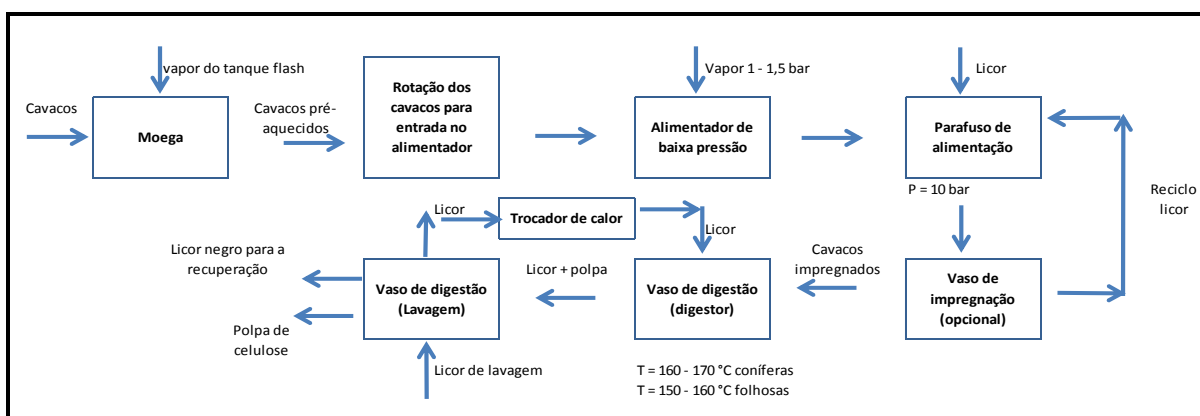


Figura 5 – Fluxograma da etapa de cozimento

2.3 LAVAGEM E DEPURAÇÃO

Após o cozimento, ocorrem as etapas de lavagem e depuração. A lavagem tem como objetivo remover materiais orgânicos e inorgânicos solúveis da polpa, com consumo mínimo de água. Além disso, o processo de lavagem permite a recuperação dos reagentes utilizados no processo de cozimento. A presença de sólidos dissolvidos prejudica as etapas de braqueamento e também o desempenho das máquinas de papel. (Silva Júnior, et al., 2008)

As variáveis controladas do processo de lavagem são: a consistência da polpa de entrada; a consistência na polpa de saída; e o volume de água utilizado na lavagem. Estes fatores são resumidos no fator de diluição dos lavadores.

Os equipamentos mais utilizados para a lavagem da polpa são os filtros lavadores, que podem ser pressurizados ou não. Utilizam-se baterias de filtros lavadores em série e em contra-corrente para uma lavagem mais eficiente, com menor consumo de água.

Os filtros lavadores consistem de um cilindro rotativo recoberto com tela em cujo interior se aplica vácuo, imerso em uma tina com suspensão de polpa celulósica. A rotação do cilindro aliada à aplicação de vácuo permite a formação de uma manta através da retirada de água: utilizam-se chuveiros para melhorar a eficiência de lavagem.

A depuração destina-se à remoção de partículas de madeira não totalmente cozidas no processo de cozimento – denominadas rejeitos. A depuração é normalmente realizada em duas etapas: a depuração grosseira ou de nós e a depuração fina. A depuração grosseira é realizada antes da etapa de lavagem. Os nós são partículas retidas em peneiras com perfurações de 3/8". Esses rejeitos ou são descartados ou retornam para o processo de cozimento.

A depuração fina é feita em depuradores pressurizados. Esses equipamentos consistem de uma peneira cilíndrica na qual a polpa é forçada e os rejeitos ficam retidos na superfície externa. Um rotor presente no interior do equipamento provoca um diferencial de pressão que facilita o fluxo da polpa e mantém a peneira limpa.

A porcentagem de rejeitos é um importante parâmetro de processo. O elevamento deste nível pode indicar heterogeneidades no processo de polpação, indicando a necessidade de reavaliação dos parâmetros de controle dessa operação.

A Figura 6 a seguir apresenta um fluxograma da etapa de lavagem e depuração da polpa cozida.

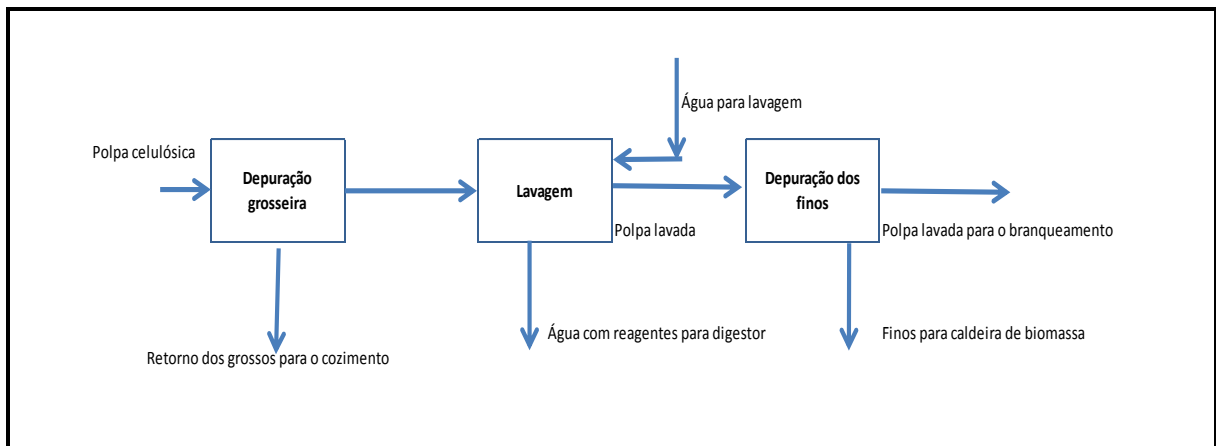


Figura 6 – Fluxograma da etapa de lavagem e depuração

2.4 BRANQUEAMENTO

O branqueamento é um processo químico aplicado a polpas químicas e mecânicas com o objetivo principal de aumentar o seu grau de alvura. O termo “alvura” é usado amplamente para indicar a capacidade da polpa para refletir a luz monocromática (medida do fator de reflectância difusa no azul, segundo a Norma ISO 2479) comparada à correspondente ao óxido de magnésio (98 – 99% de reflectância absoluta). As polpas químicas alcalinas cruas apresentam faixa de grau de alvura ISO entre 15-30%. A maioria das polpas celulósicas obtidas são demasiadamente escuras para serem utilizadas em produtos que requerem um elevado grau de alvura (por exemplo, papel para impressão ou *tissues*). (Hortal, et al., 2008)

A absorvância da luz visível na polpa (a cor) está associada principalmente com estruturas cromofóricas, principalmente componentes derivados da lignina e extrativos remanescentes do vegetal original. A celulose e hemicelulose são inerentemente brancas e não contribuem para a cor, logo, não é necessário que

sejam eliminadas no branqueamento. Logo, para alcançar um nível aceitável de alvura, o branqueamento deve ser realizado eliminando ou modificando (para diminuir suas características de absorção de luz) as substâncias constituintes da polpa crua responsáveis pela cor. Tanto para a eliminação, quanto para a modificação, o pré-requisito óbvio é que não se tenham perdas significativas da resistência da polpa.

No branqueamento de polpas químicas, na produção de polpas de alta qualidade e estáveis, devem ser utilizados métodos que deslignifiquem a polpa. Por razões técnicas e econômicas, a lignina residual (da ordem de 2-5%, dependendo da espécie e do processo de cozimento utilizado) é quase completamente eliminada em um processo de branqueamento contínuo que utiliza diferentes etapas simples em sequencia, com lavagens intermediárias e recirculação de filtrado dentro da sequencia. Cada uma das etapas utiliza diferentes produtos químicos e condições de processo e tem uma função específica. As primeiras etapas podem ser consideradas como uma continuação da deslignificação iniciada no cozimento. As últimas etapas oxidativas destroem e eliminam os grupos cromóforos (a cor residual). Apenas depois dos estágios oxidativos é que se alcança uma alta alvura.

O processo em múltiplas etapas é necessário porque nenhum sistema reativo único ou multirreativo aplicado a uma etapa simples pode produzir polpas de elevada alvura (87-90% ISO). Foi observado que se pode conseguir uma maior alvura com menor degradação da celulose se aplicadas quantidades pequenas de agentes de branqueio em etapas sucessivas com lavagem entre elas. Ao utilizar uma grande quantidade de agentes de branqueio, ocorre um alto nível de degradação da polpa e muito do agente químico não é consumido. Geralmente se considera que a eliminação dos produtos oxidados por intermédio da lavagem expõe a superfície que não foi reagida a uma nova oxidação, eliminando mais lignina e diminuindo o requerimento total de produtos químicos.

A utilização de várias etapas tem suas desvantagens, sendo que a principal delas é o alto custo das torres de branqueamento, dos equipamentos auxiliares, dos filtros lavadores e dos edifícios. Outro problema é a perda de fibras que são levadas junto

com a lavagem da polpa e o incremento do custo de manutenção da planta de branqueamento.

Uma etapa de branqueamento se inicia quando se adiciona o reagente químico à polpa e se finaliza com a sua lavagem. Deve-se alcançar um certo nível de branqueio que não comprometa a resistência da polpa. Durante uma etapa de branqueamento deve-se controlar uma série de variáveis de processo para assegurar um resultado satisfatório:

- Carga de reagente químico;
- Consumo do reagente químico;
- Consistência da polpa;
- Tempo de reação;
- pH.

O branqueamento das polpas químicas passou por muitas mudanças nos últimos anos devido a pressões ambientais. Uma consequência disso foi o incremento considerável no número de sequências de branqueamento que são usadas atualmente. Cada fábrica representa um caso particular. Alguns dos elementos que determinam qual tipo de sequência será utilizada são:

- Custo do branqueamento;
- Rendimento da polpa;
- Carga contaminante (DBO, DQO, AOX, toxicidade) e uso de água;
- Melhor qualidade da polpa (resistência, alvura, estabilidade da alvura, limpeza e opacidade);
- Seletividade da sequência (grau de polimerização x índice kappa);
- Flexibilidade e facilidade de controle para assegurar a produção de uma polpa com qualidade constante;
- Compatibilidade com mudanças futuras;
- Simplificação do processo (por exemplo, manter um nível uniforme de temperatura ou pH na sequência);
- Circunstâncias específicas da fábrica.

Como exemplo, uma sequência típica de branqueamento é a sequência $OD_0E_P D_1$, que utilizam os seguintes reagentes:

- O: oxigênio
- D_0 : dióxido de cloro
- E_P : Extração alcalina reforçada com peróxido de hidrogênio
- D_1 : dióxido de cloro

A primeira etapa consiste na deslignificação com oxigênio. O oxigênio foi o primeiro reagente não clorado utilizado no pré-branqueio das polpas químicas. O tratamento com oxigênio apresenta o grande interesse do seu efluente não conter clorados e, por conseguinte, não apresentar problemas de corrosão em relação a sua possível incorporação nos circuitos de recuperação da fábrica.

O oxigênio não é um agente de branqueamento seletivo se comparado ao Cl_2 ou ao ClO_2 (ou uma combinação de ambos). Estes podem eliminar aproximadamente 90% da lignina, medida após a extração alcalina. Usualmente o oxigênio só pode eliminar em torno de 50% da lignina antes que a degradação de carboidratos seja extensiva.

Segue-se a etapa com dióxido de cloro D_0 . A grande vantagem da utilização de ClO_2 como agente de branqueio é a sua aplicabilidade em quase todos os tipos de polpa, conseguindo uma elevada alvura, com boa estabilidade e com uma diminuição insignificante da resistência da polpa. Como desvantagens tem-se que ele é um gás tóxico, corrosivo, necessita de altas temperaturas para sua aplicação e deve ser gerado na planta.

O dióxido de cloro é um agente de branqueamento mais aceitável ambientalmente do que o Cl_2 , além disso, ele tem um potencial oxidativo 2.5 vezes maior, sobre uma base molar. O dióxido de cloro produz uma quantidade muito menor de organoclorados. Nas reações que ocorrem durante o branqueamento se formam clorito, clorato e hipoclorito, sendo que as proporções desses elementos dependem do pH e da quantidade de lignina na polpa.

Em meio alcalino, o dióxido de cloro é reduzido principalmente a clorito e oxidado a clorato, que são inativos a esse pH. Essa reação torna-se mais rápida com o aumento do pH.

O clorato é inativo na deslignificação com dióxido de cloro, logo sua formação representa uma perda da capacidade de branqueamento. A alvura ótima é obtida quando a soma de clorato e clorito é mínima (pH ácido).

A próxima etapa consiste da extração alcalina na presença de peróxido de hidrogênio. A extração alcalina visa remover os agentes cromóforos da polpa parcialmente branqueada, solubilizando-os em álcali após o tratamento oxidativo. Eleva-se o grau de branqueio com a remoção da lignina clorada e oxidada.

O peróxido de hidrogênio atua como um agente de branqueio não deslignificante, melhorando a alvura das polpas com uma perda insignificante do rendimento. Ele aumenta o grau de alvura final, confere uma maior estabilidade e menor degradação da polpa.

O efeito branqueador do peróxido é atribuído à ação oxidativa do íon perhidroxila, que reage com os grupos carbonílicos conjugados para produzir aldeídos e ácidos carboxílicos incolores.

Apesar da dissociação aumentar com a temperatura, a concentração de perhidroxila depende sobretudo da alcalinidade da solução, logo o branqueamento com peróxido deve ser realizado em condições alcalinas. Por outro lado, o peróxido de hidrogênio pode se decompor em oxigênio e água, decomposição essa que é catalisada por certos íons metálicos e tende a aumentar com o incremento da alcalinidade. O oxigênio liberado, apesar de ter ação branqueadora, pode resultar prejudicial para os componentes celulósicos da polpa e paralelamente, pode formar ou estabilizar componentes cromóforos em polpas altamente lignificadas. Sempre que se pretende assegurar um branqueamento ótimo, deve-se minimizar a decomposição do peróxido de hidrogênio mantendo o pH da solução dentro de certos níveis e estabilizando o íon perhidroxila.

Deve-se minimizar a presença de íons de metais de transição para que não ocorra a formação de radicais hidroxila, um forte agente deslignificante mais com baixa seletividade. Para isso, utiliza-se estabilizadores sequestrantes de metais, como sais de magnésio e/ou silicatos.

Após a etapa de extração alcalina, segue-se mais uma etapa de branqueamento com dióxido de cloro (D_1), similar à etapa D_0 já descrita.

A polpa branqueada pode então ser enviada para a máquina de papel ou secadas para sua comercialização em forma de polpa celulósica.

A Figura 7 a seguir apresenta o fluxograma da etapa de branqueamento com a sequência $OD_0E_P D_1$.

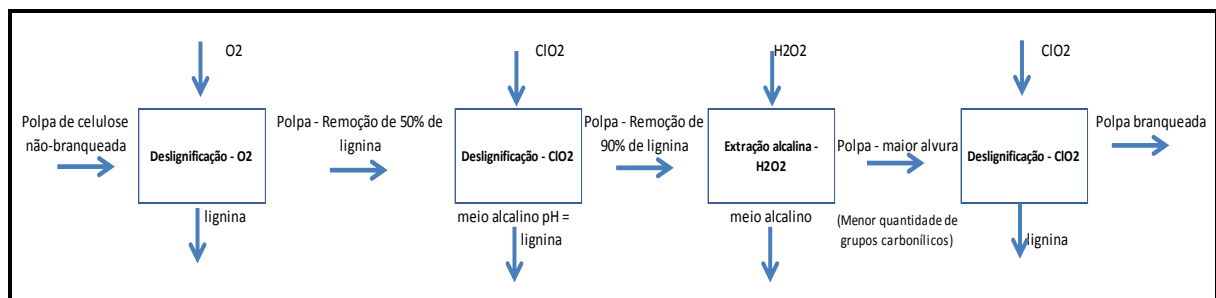


Figura 7 – Fluxograma da etapa de branqueamento

2.5 RECUPERAÇÃO DO LICOR NEGRO

No processo Kraft é possível recuperar economicamente os produtos químicos do licor de cozimento, evitando o desperdício dos agentes de deslignificação, tornando possível a recuperação de energia liberada na queima da matéria orgânica contida no licor e reduzindo o efeito poluente de cursos d'água a que são lançados os efluentes da fábrica. (Silva Júnior, et al., 2008)

Após as etapas de cozimento e lavagem é obtido um líquido com aproximadamente 15% de sólidos totais, rico em compostos de sódio e matéria orgânica, denominado licor negro. Parte deste licor retorna ao digestor para completar o volume de cozimento e parte é encaminhado para a recuperação.

A recuperação inicia-se com a etapa de evaporação, etapa necessária para que o licor entre na caldeira de recuperação em condições que possibilitem sua combustão, com o objetivo de concentrar o licor negro. O licor com cerca de 14-16% é evaporado em evaporadores de múltiplo efeito, saindo com um teor de sólidos totais entre 50-60%.

Após a evaporação, o licor negro concentrado passa para a etapa de queima na caldeira de recuperação. Esse processo pode ser dividido em três estágios:

1º estágio: completa-se a evaporação do licor negro até atingir 75% - 80% de sólidos.

2º estágio: combustão da matéria orgânica numa fornalha especial, utilizando o calor produzido para geração de vapor. Nessa etapa é adicionado ao licor Na_2SO_4 ou Na_2SO_3 para complementar as perdas que ocorrem durante o processo de polpação. Durante a queima, ocorre a redução desses compostos a Na_2S . O agente redutor é o carbono presente na matéria orgânica.

O sódio presente no licor se combinará com diversos ânions, principalmente carbonatos e sulfetos, e seus sais permanecem em estado de fusão na parte inferior da fornalha.

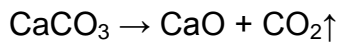
3º estágio:

Os sais de sódio são retirados por meio de canaletas localizadas no fundo da fornalha e a seguir eles são dissolvidos em água, dando origem ao licor verde, cujos principais componentes são Na_2S e Na_2CO_3 .

A fase final da recuperação visa transformar o licor verde em licor branco com uma determinada concentração de álcalis. Dos sais que constituem o licor verde, o sulfeto de sódio é o agente deslignificante enquanto que o carbonato de sódio é praticamente inativo. Logo, torna-se necessário converter o carbonato de sódio em NaOH .

Essa conversão é atingida tratando-se o licor verde com Ca(OH)_2 , obtido a partir de CaO .

O licor produzido nos tanques de decantação é enviado aos clarificadores onde ocorre a decantação do carbonato de cálcio juntamente com os sólidos em suspensão. Ao final é obtido o licor branco e um depósito de lama de carbonato. Essa lama, que possui uma concentração de sólidos de aproximadamente 15%, é enviada para um filtro a vácuo onde é concentrada para cerca 55%. A seguir ela é calcinada no forno de cal que regenera o CaO , que retorna ao ciclo:



O licor branco recuperado contém, além dos agentes deslignificantes NaOH e Na₂S em determinadas concentrações, também contém Na₂CO₃, Na₂SO₄, Na₂SO₃ e Na₂S₂O₃. Este licor é utilizado para um novo ciclo de cozimento. Adiciona-se NaOH para compensar as perdas decorrentes do processo, quando necessário.

Apesar do ciclo ser fechado, essas perdas acontecem devido aos seguintes fatores:

- Reagentes químicos que permanecem combinados com a celulose após a lavagem;
- Arraste de gases pela chaminé;
- Funcionamento anormal dos equipamentos;
- Vazamentos.

A Figura 8 a seguir apresenta o fluxograma da etapa de recuperação do licor negro:

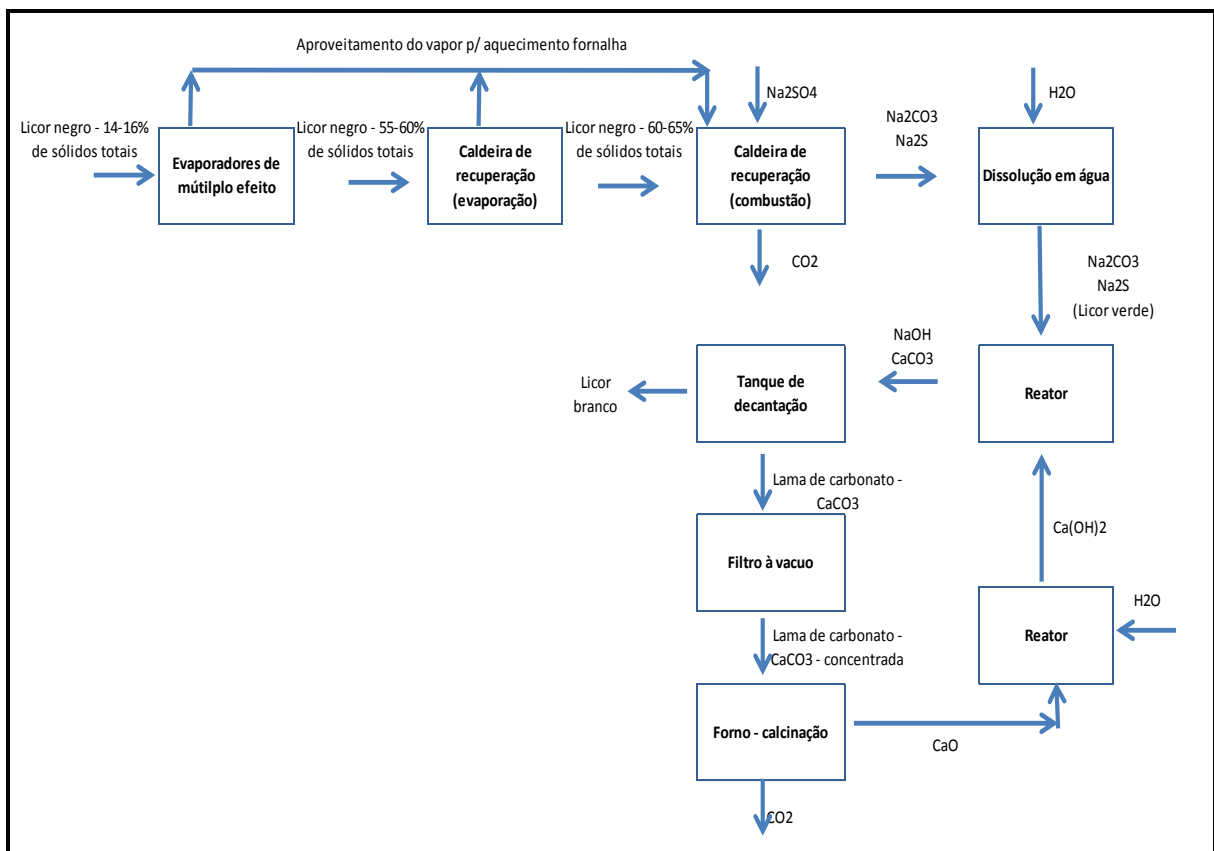


Figura 8 – Fluxograma da etapa de recuperação do licor negro

3 ESCOLHA DO TIPO DE BIORREFINARIA

A lignina corresponde a 30% da massa e 40 % da energia da biomassa lignocelulósica. A sua estrutura sugere que ela pode ser uma importante matéria-prima especialmente na produção de químicos aromáticos e na área da química supramolecular.

A lignina derivada do processo de polpação ácida sulfito é principalmente empregada na produção de lignossulfonatos com baixo valor agregado, usados como dispersantes, ligantes, adesivos, entre outras aplicações.

Já a lignina do processo Kraft é produzida comercialmente e apresenta um potencial de aumento de produção devido a novas tecnologias de extração desenvolvidas na Suécia. Além de fonte de energia, ela pode ser usada em aplicações com valor agregado, como mostrado na Figura 9.

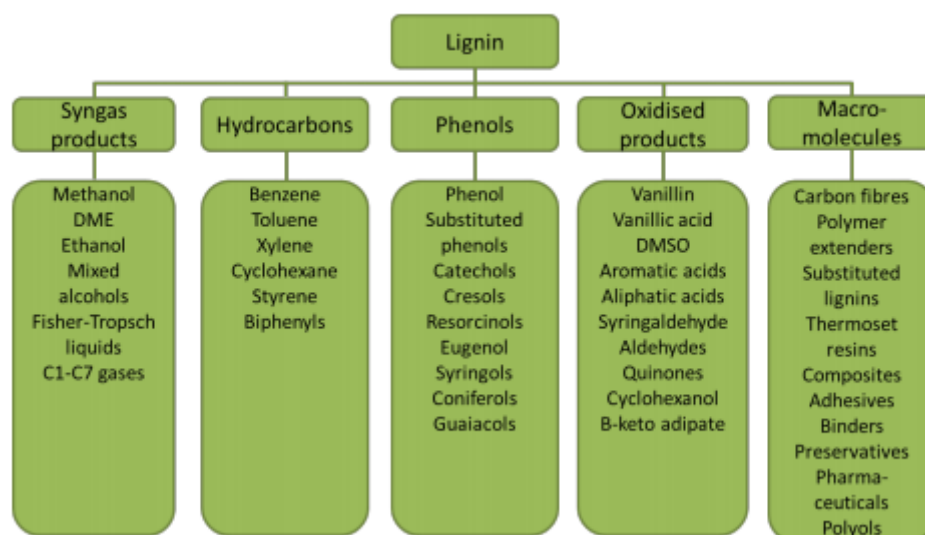


Figura 9: Produtos derivados da lignina (Gosselink, 2011)

A produção de bioetanol a partir de lignocelulose vem sendo estudada e uma planta piloto já foi desenvolvida pela antiga companhia canadense “*Lignol Energy*” em Burnaby, Canadá. Esse estudo pode resultar em novos tipos de lignina de alta

qualidade, podendo ser utilizada em aplicações químicas. A produção de químicos com alto valor agregado a partir de lignina é vista como uma oportunidade de médio a longo prazo, dependendo da qualidade e funcionalidade da lignina que poderá ser obtida.

Dentre os precursores citados no capítulo 1 a lignina foi escolhida para o estudo de integração. Dentre as vantagens do uso da lignina em uma biorrefinaria, está a grande quantidade desse componente no licor negro e a facilidade de separação por meio de precipitação ácida. Além disso, outro fator de escolha foi a literatura disponível nesse assunto, importante para a obtenção de dados para a biorrefinaria.

A precipitação ácida é o método mais comum de extração de lignina a partir do licor negro. O reagente mais recomendado na etapa de acidificação é o dióxido de carbono, pois o ácido sulfúrico causaria um distúrbio maior no balanço químico da planta, devido ao excesso de enxofre. A Figura 10 ilustra os processos chave da precipitação ácida. Esse processo se inicia com a precipitação da lignina do licor negro num reator de acidificação para redução do pH de 12-14 para 9 com CO₂. (Périn-Levasseur *et al.*, 2011)

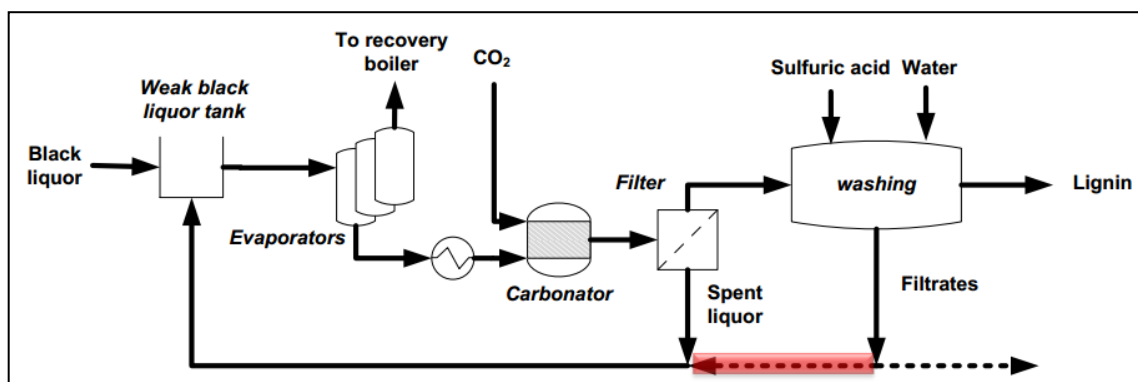


Figura 10: Seção de recuperação de lignina

A etapa de acidificação é seguida por filtração e lavagem da torta formada por lignina com a utilização de ácido sulfúrico em meio aquoso. O filtrado livre de lignina (contendo principalmente inorgânicos) retorna ao sistema de recuperação química

da planta. A pureza da lignina obtida é de 95% - 98%, com um teor de sólidos de 50% a 70% em massa. O desempenho do processo de precipitação ácida depende principalmente do pH e da temperatura. (Périn-Levasseur, et al., 2011)

A integração desse processo numa planta Kraft comum oferece inúmeras oportunidades de integração, com economia de água e energia para a biorrefinaria assim como a captura de CO₂ do processo (da caldeira de recuperação e/ou forno de cal) e recuperação de ácido do gerador de ClO₂ para ser usado nas etapas de filtração e lavagem.

Nesse contexto, muitos estudos vem mostrando por meio de processos de integração e otimização que o equipamento de uma fábrica comum poderia fornecer o vapor e a água necessários para uma planta contendo uma biorrefinaria integrada. Isso aumenta as possibilidades do surgimento de “biorrefinarias florestais integradas verdes”, que têm como objetivo o consumo zero de combustíveis fósseis e uma redução significativa de gases estufa. Portanto, uma melhor eficiência energética é essencial para aumentar a atratividade econômica deste tipo de projeto. (Mateos-Espejel, et al., 2011)

Para melhorar a eficiência energética são utilizadas diferentes ferramentas de análise de interações. Muitas dessas técnicas incluem o aumento de energia, incluindo recuperação de energia interna, reutilização de água, eliminação de misturas diretas ineficientes, recuperação de condensado e conversão de energia. Novas ferramentas de integração de processos são utilizadas para identificação de ineficiências térmicas e interações fortes entre água e sistemas energéticos são levados em conta também. (Mateos-Espejel, et al., 2011)

A Figura 12 a seguir apresenta um esquema simplificado de uma planta contendo uma biorrefinaria integrada (Mateos-Espejel, et al., 2011):

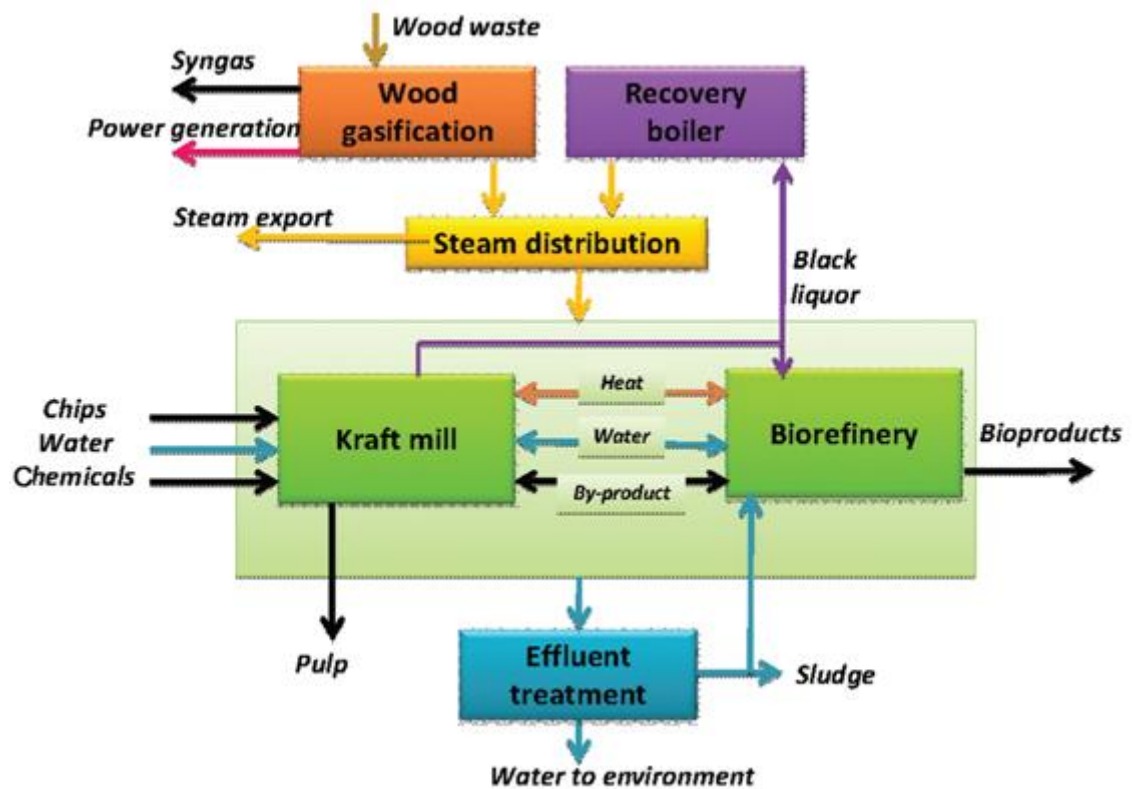


Figura 11 – Esquema de integração energética em uma planta celulósica Kraft (MATEOS-ESPEJEL, et al., 2011)

4 INTEGRAÇÃO DA BIORREFINARIA

A extração de lignina do licor negro afeta principalmente a etapa de recuperação dos reagentes nele contidos. O licor negro é queimado na caldeira de recuperação, recuperando os reagentes na corrente de fundido e gerando uma grande quantidade de vapor para o processo, a partir da queima dos orgânicos nele contidos. A oportunidade nessa etapa está no fato da quantidade de vapor gerado ser maior que a quantidade necessária na planta. Assim, parte dos orgânicos do licor negro, mais especificamente parte da lignina contida nele, pode ser retirada do processo, no lugar de ser queimada, e ser utilizada como produto de biorrefinaria.

A extração da lignina do processo afeta o poder calorífico do licor negro, diminuindo o calor liberado na combustão dos orgânicos, afetando a entalpia disponível para gerar vapor para o processo. Logo, existe uma quantidade de lignina máxima que pode ser retirada como produto de biorrefinaria para que o vapor produzido na caldeira de recuperação ainda seja suficiente para suprir a demanda energética da planta.

A metodologia escolhida para a quantificação dos impactos no ciclo de recuperação após a integração da biorrefinaria é baseada em balanços de massa e energia e é descrita em quatro etapas (Kannangara, et al., 2014):

1. Estimativa inicial da quantidade de lignina a ser extraída;
2. Dimensionamento da planta de extração de lignina e integração ao ciclo de recuperação;
3. Análise das mudanças nas principais seções de recuperação em termos de vazões e capacidades: evaporadores e caldeira de recuperação. Obs: as mudanças no recaustizador e no forno de cal não serão analisadas;
4. Comparação das operações modificadas no ciclo de recuperação com as capacidades disponíveis na planta. Se as capacidades não corresponderem às capacidades disponíveis, modificar a extração de lignina e repetir os cálculos (retornar à etapa 1).

Além dessas 4 etapas, uma etapa preliminar foi necessária para a adaptação do fluxograma descrito ao caso estudado. Os balanços de massa e energia na caldeira de recuperação foram refeitos considerando um teor de sólidos de 75% no licor negro ao invés dos 64,9% descritos no fluxograma original. Esta mudança é necessária pois a alimentação da caldeira com um licor negro mais concentrado reduz a emissão de gases poluentes e aumenta a eficiência e segurança do processo. Entretanto, a concentrações maiores que 75%, o licor torna-se viscoso e pegajoso, incrustando-se nas paredes do equipamento. Tal comportamento limita a operação das unidades industriais à faixa de 72 a 75% de sólidos. (Cardoso, et al., 2000). Essa alteração de teor de sólidos afeta o poder calorífico e o calor específico do licor negro. A etapa 0, descrita a seguir, apresenta os principais resultados dos balanço de massa e energia para uma caldeira de recuperação com alimentação de licor negro com teor de sólidos de 75%.

4.1 ETAPA 0 – CASO BASE

O foco dessa etapa é a alteração da corrente de licor negro que entra na caldeira de recuperação. Para isso, será necessário refazer os balanços de massa e energia envolvendo todas as correntes de entrada e saída da caldeira. A Figura 12 ilustra as correntes de entrada e saída da caldeira de recuperação e do concentrador de licor negro:

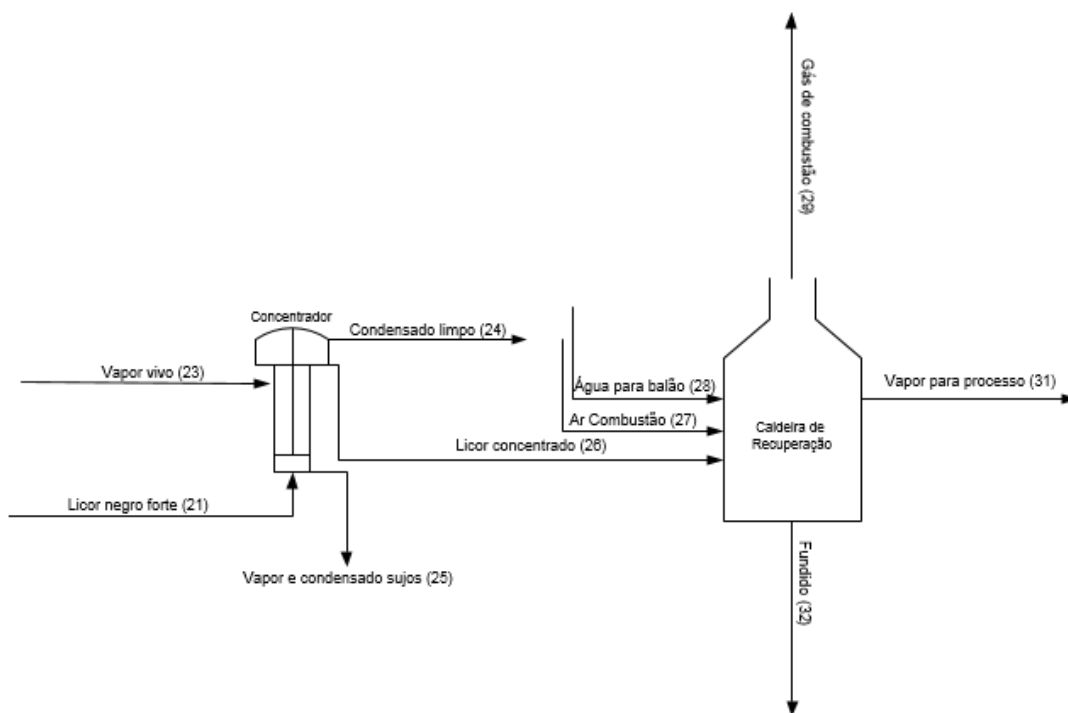


Figura 12 – Correntes de entrada e saída da caldeira de recuperação

Nessa etapa, o teor de sólidos da corrente 26 (licor concentrado) será alterado de 64,9% para 75%. Logo, além da corrente 26, as correntes 25, 27, 29, 31 e 32 sofrerão alterações. A Tabela 4 lista as propriedades dessas correntes antes da alteração.

Tabela 4: Características das correntes envolvendo a caldeira de recuperação antes da alteração no teor de sólidos

Corrente	Descrição	Vazão Total	Unidade	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	Entalpia (GJ/d)
25	Condensado	462,5	t/d	130		1211,6
26	Licor negro concentrado	876,0	t/d	120		240,3
28	Água para balão	2124,5	t/d	130		934,1
29	Gás	3,2x10 ⁶	m ³ /d	200		586,2
31	Vapor	2124,5	t/d	400	5,1	6570
32	Fundidos	255,7	t/d	800		300,2

Para alterar o teor de sólidos da corrente de licor negro na entrada da caldeira de recuperação, necessita-se evaporar uma quantidade maior de água dessa corrente no concentrador. Evapora-se mais água aumentando-se a quantidade de vapor vivo injetada no concentrador (corrente 23). Considera-se a hipótese de que o concentrador tenha capacidade suficiente para suportar a evaporação dessa quantidade adicional de água do licor negro, além disso, considera-se que o concentrador conseguirá atingir o valor de 75% de teor de sólidos sem que seja adicionado mais vapor. Essa hipótese é válida se considerarmos que a eficiência do concentrador em questão é comparável com a eficiência dos concentradores atuais. Para um teor de sólidos de 75% a vazão total da corrente 26 se reduz a 724,2 ton/dia.

Todos os balanços de massa e energia da caldeira de recuperação são refeitos para esse novo teor de sólidos da corrente de alimentação de licor negro. Os cálculos dessa etapa se encontram no item 8.2. A Tabela 5 a seguir apresenta os resultados principais obtidos a partir desses balanços.

Tabela 5 – Resultados dos balanços de massa e de energia na caldeira para a etapa 0

Variável	Descrição	Valor	Unidade	Referência
M_{org}	Vazão de orgânicos no licor negro que entra na caldeira	11,09	t/h	Calculada
M_{inorg}	Vazão de inorgânicos no licor negro que entra na caldeira	11,54	t/h	Calculada
M_{gt}	Vazão total gases que saem pelo economizador	155,51	t/h	Calculada
M_{ft}	Vazão total de fundidos que saem da caldeira	9,33	t/h	Calculada
H	Calor disponível para geração de vapor	$1,82 \times 10^5$	MJ/h	Calculada

4.2 ETAPA 1: ESTIMATIVA INICIAL DA QUANTIDADE DE LIGNINA A SER EXTRAÍDA

A partir dos balanços de massa e energia, obtém-se a quantidade de vapor que será gerada na caldeira de recuperação.

A estimativa inicial da quantidade de lignina a ser extraída vem do cálculo do excesso de vapor na planta. Para isso, somam-se as demandas de vapor em toda a planta e compara-se com o vapor disponível. Do fluxograma no item 8.11, temos que as correntes de vapor usadas no processo são: 14, 17, 23, 54, 66 e 78. A Tabela 6 apresenta as vazões e características dessas correntes:

Tabela 6 – Dados da demanda de vapor da planta

Corrente	Descrição	Vazão Total (ton/dia)	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)
14	Vapor excesso	27,6	102,4	0,1
17	Vapor	557,9	135	0,4
23	Vapor	581,6	135	0,4
54	Vapor	638,1	183,2	1
66	Vapor	230,0	135	0,4
78	Vapor	173,0	135	0,4

$$Demanda = M_{14} + M_{17} + M_{23} + M_{54} + M_{66} + M_{78} = 2208,2 \text{ ton/dia}$$

Inclui-se na demanda uma margem de sobra de 10%, correspondente a 220,8 ton/dia para assegurar o abastecimento de vapor na planta. Assim a demanda considerada é de 2429 ton/dia de vapor.

Para o cálculo da energia produzida na caldeira, utiliza-se a entalpia resultante do balanço realizado na Etapa 0 para comparação com a entalpia necessária para a produção da demanda de vapor. Além disso, a caldeira de biomassa é responsável por aproximadamente 30% da demanda de vapor da unidade, que deve ser considerada nos cálculos. O resultado

Para o cálculo da quantidade a ser retirada de lignina, leva-se em consideração a queda do PCI (poder calorífico inferior) do licor negro, maior responsável pela queda da entalpia disponível. O cálculo utilizado nessa etapa não considerou o balanço completo da caldeira de recuperação, o ajuste desse balanço será realizado na

Etapa 3. Os cálculos realizados, assim como as hipóteses assumidas nessa etapa, encontram-se no item 8.3.

A Tabela 7 a seguir apresenta os valores das variáveis mais importantes obtidas a partir dos cálculos descritos no item 8.3.

Tabela 7 – Resultados obtidos da estimativa da quantidade de orgânicos retirados do licor negro para a biorrefinaria

Variável	Descrição	Valor	Unidade	Referência
$M_{v_{exc}}$	Vapor excedente no processo	215,35	t/dia	Calculado
H_{exc}	Calor excedente no processo	473,8	GJ/dia	Calculado
PCI	PCI atual	13120	MJ/t	(Bonomi, et al., 1985)
PCI_{novo}	Estimativa do novo PCI após retirada da lignina	12901	MJ/t	Calculado
M_{orgr}	Massa de orgânicos retirada	36,72	t/dia	Calculado

Um ponto importante após a definição da vazão de orgânicos a ser extraída é a escolha do ponto de retirada de licor negro que irá para a seção de precipitação ácida da lignina. Escolheu-se como ponto de retirada a corrente de licor negro entre o segundo e o primeiro efeito dos evaporadores. Essa corrente apresenta um teor de sólidos de 0,316 t sólidos/t de licor negro. Essa escolha baseia-se na aproximação das condições do licor negro para precipitação ácida conforme descrito na literatura (Périn-Levasseur, et al., 2011). O teor de sólidos nessa corrente será mantido constante para os balanços de massa e energia da seção de evaporação no caso integrado. Na Etapa 3 será detalhado o balanço para integração das correntes de retirada e entrada de licor negro nos evaporadores.

4.3 ETAPA 2: DIMENSIONAMENTO DA UNIDADE DE EXTRAÇÃO DE LIGNINA E INTEGRAÇÃO À PLANTA DE CELULOSE

Os parâmetros para realização dos cálculos relacionados à precipitação ácida da lignina foram extraídos da literatura (Axegard, 2007); (Kannangara, et al., 2014). Os dados de Kannangara *et al.* são para extração de lignina proveniente de *softwood*.

Será adotada a hipótese de que não há diferença significativa caso o processo de precipitação ácida com CO₂ apresentado seja aplicado à lignina proveniente de *hardwood*, como é o caso da unidade utilizada no presente trabalho.

Uma importante hipótese adotada nos cálculos da precipitação ácida é a de que todo o orgânico retirado para a integração é constituído de lignina. Na prática, a análise dos componentes orgânicos presentes no licor negro é dada pelas suas frações elementares, então torna-se difícil a definição exata da composição dos orgânicos. Verifica-se então, um rendimento para o processo de precipitação (massa de orgânicos obtido pelo processo/ massa de orgânicos total), o qual corrige de maneira efetiva essa hipótese adotada. Esse dado também foi obtido pela literatura (Kannangara, et al., 2014) e é apresentado na Tabela 8, junto dos outros dados utilizados nos cálculos da precipitação ácida.

Tabela 8 – Dados para precipitação ácida da lignina

Parâmetro	Descrição	Valor	Unidade	Referências
C_{CO2}	Consumo de CO ₂ por massa de lignina	0,23	t/tlig	(Kannangara, et al., 2014)
C_{H2SO4}	Consumo de H ₂ SO ₄ por massa de lignina	0,35	t/tlig	(Kannangara, et al., 2014)
C_{H2O}	Consumo de H ₂ O na lavagem por massa de lignina	2,00	t/tlig	(Axegard, 2007)
Y_{PA}	Rendimento do processo	0,67		(Kannangara, et al., 2014)
Y_{CO2}	Rendimento da precipitação com CO ₂	0,7		Estimado com base no rendimento do processo
Y_{lav}	Rendimento da lavagem	0,957		Estimado com base no rendimento do processo
S_{clig}	Concentração de sólidos na lignina	0,7		(Périn-Levasseur, et al., 2011)

Os cálculos relacionados à precipitação ácida da lignina retirada estão detalhados no item 8.4. A seguir é apresentada a Tabela 9 com os principais parâmetros e resultados obtidos para a unidade de extração de lignina.

Tabela 9 – Valores das principais variáveis na seção de Precipitação Ácida (PA)

Variável	Descrição	Valor	Unidade	Referência
M_{In}	Vazão de licor negro retirada da corrente entre o primeiro e segundo efeito dos evaporadores	215,69	t/dia	Calculada
M_{lig}	Vazão de lignina contida em M_{In}	36,72	t/dia	Calculada
M_{CO_2}	Vazão de CO_2 para PA	8,45	t/dia	Calculada
$M_{H_2SO_4}$	Vazão de H_2SO_4 para lavagem	8,90	t/dia	Calculada
M_{H_2O}	Vazão de água para lavagem	51,41	t/dia	Calculada
M_{ligs}	Vazão de lignina seca produzida	24,60	t/dia	Calculada
M_{pf}	Vazão do produto final (lignina + água)	35,14	t/dia	Calculada
M_{Inr}	Vazão de filtrado que retorna à seção de evaporação	240,96	t/dia	Calculada
M_{orgr}	Vazão de orgânicos no licor que retorna à seção de evaporação	12,12	t/dia	Calculada
M_{inorgr}	Vazão de inorgânicos que retorna à seção de evaporação	40,46	t/dia	Calculada
X_{Inr}	Teor de sólidos do licor negro que retorna à seção de evaporação	0,22	$t_{sólidos}/t_{licor\ negro}$	Calculada

São adotadas duas hipóteses na vazão de filtrado que retorna à seção de evaporação. Primeiro, desconsidera-se a vazão de dióxido de carbono na corrente que retorna, por ela ser pequena e porque, na seção de evaporação, todo o carbonato seria convertido a CO_2 e sairia do processo. Desconsidera-se também o

calor necessário para a reação de carbonato para CO_2 . Segundo, considera-se que a vazão de ácido sulfúrico no *make-up* no tanque de mistura de licor negro antes do concentrador será reduzida devido à adição de ácido sulfúrico na lavagem da PA. Logo, a diferença de balanços de sódio e sulfato do licor negro na entrada da caldeira de recuperação será desconsiderada, pois os balanços serão pouco afetados, já que se trabalha com variações pequenas de orgânicos e inorgânicos na precipitação ácida em comparação com as vazões do processo de produção de pasta.

Propõe-se que o dióxido de carbono utilizado para a precipitação ácida seja retirado da corrente de gases que saem do forno de cal. A vazão de CO_2 dessa corrente é de 90,02 t/dia, quantidade suficiente para atender à demanda de dióxido de carbono do processo de PA. Para que esse processo seja possível, é necessária a separação do CO_2 dos outros compostos inorgânicos, que pode ser obtida utilizando-se um filtro manga.

4.3 ETAPA 3: ANÁLISE DAS MUDANÇAS NAS PRINCIPAIS SEÇÕES DE RECUPERAÇÃO EM TERMOS DE VAZÕES E CAPACIDADES: EVAPORADORES E CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO

As duas principais áreas do ciclo de recuperação afetadas com a integração da biorrefinaria são a seção de evaporação e a caldeira de recuperação. Logo, torna-se necessário refazer os balanços de massa e energia dessas duas seções.

4.3.1 Balanço de massa para o tanque de mistura antes da seção de evaporação

Para a seção de evaporação, adiciona-se um tanque para mistura da corrente de licor negro que sai da seção de cozimento e a corrente que retorna da seção de precipitação ácida (tanque de mistura pré-evaporação). O balanço de massa para esse novo equipamento está detalhado no item 8.5.

A Tabela 10 a seguir apresenta as características da corrente de licor negro que entra nos evaporadores considerando a integração da biorrefinaria.

Tabela 10 – Dados da corrente de licor negro que entra na seção de evaporação com a biorrefinaria integrada

Variável	Descrição	Valor	Unidade	Referência
M_{Inpe}	Vazão de licor negro que entra no terceiro efeito dos evaporadores	134,93	t/h	Calculado
M_{orgpe}	Vazão de orgânicos na corrente de licor negro pós-tanque de mistura (pré- evaporação)	11,60	t/h	Calculado
$M_{inorgpe}$	Vazão de inorgânicos na corrente de licor negro pós-tanque de mistura pré- evaporação	10,62	t/h	Calculado
X_{tspe}	Teor de sólidos no licor negro na saída do tanque de mistura pré- evaporação	0,165	tsólidos/t licor negro	Calculado

4.3.2 Balanço de massa e energia para a seção de evaporação

Como se pretende manter o teor de sólidos constante na corrente de licor negro entre o segundo e o primeiro efeito, admite-se esse parâmetro constante para os novos balanços de massa e de energia nos evaporadores. Os cálculos para a seção de evaporação após a integração estão detalhados no item 8.6. Tabela 11 a seguir apresenta os resultados dos balanços para a seção de evaporação.

Tabela 11 – Resultados obtidos dos balanços de massa e energia nos evaporadores considerando com a biorrefinaria integrada

Variável	Descrição	Valor	Unidade	Referência
Mv_1	Vazão de vapor vivo que entra no primeiro efeito	22,03	t/h	Calculada
Mv_2	Vazão de vapor que entra no segundo efeito	19,45	t/h	Calculada
Mv_3	Vazão de vapor que entra no terceiro efeito	14,36	t/h	Calculada
Mv_4	Vazão de vapor que entra no quarto efeito	15,16	t/h	Calculada

Mv_5	Vazão de vapor que entra no quinto efeito	16,78	t/h	Calculada
Mv^s_A	Vazão de vapor que sai do tanque de descarga de licor negro	1,33	t/h	Calculada
Mv^s_B	Vazão de vapor que sai do tanque de descarga de vapor	1,80	t/h	Calculada
Mv_C	Vazão de água evaporada no último efeito	18,35	t/h	Calculada
M_{In1}	Vazão de licor negro que sai do segundo efeito	70,28	t/h	Calculada
M_{In1}'	Vazão de licor negro que entra no primeiro efeito	61,00	t/h	Calculada
M_{In2}	Vazão de licor negro que sai entra no segundo efeito	84,64	t/h	Calculada
M_{In3}	Vazão de licor negro que entra no terceiro efeito	134,93	t/h	Calculada
M_{In4}	Vazão de licor negro que entra no quarto efeito	119,77	t/h	Calculada
M_{In5}	Vazão de licor negro que entra no último efeito	102,99	t/h	Calculada
$M_{In}^e_A$	Vazão de licor negro que entra no tanque de descarga de licor negro	41,55	t/h	Calculada
$M_{In}^s_A$	Vazão de licor negro que sai do tanque de descarga de licor negro	40,22	t/h	Calculada
M_{Ini}	Vazão de licor negro retirada que vai para a seção de precipitação ácida	9,27	t/h	Calculada
%R	Porcentagem retirada da corrente de licor negro que sai do segundo efeito para a PA	13,20	%	Calculada
X_{In1}	Teor de sólidos do licor negro que entra no primeiro efeito	0,316	tsólidos/tlicor negro	(Bonomi, et al., 1985)
X_{In2}	Teor de sólidos do licor negro que entra no segundo efeito	0,262	tsólidos/tlicor negro	Calculada
X_{In3}	Teor de sólidos do licor negro que entra no terceiro efeito	0,165	tsólidos/tlicor negro	Calculada

X_{In4}	Teor de sólidos do licor negro que entra no quarto efeito	0,186	tsólidos/tlicor negro	Calculada
X_{In5}	Teor de sólidos do licor negro que entra no último efeito	0,216	tsólidos/tlicor negro	Calculada
$X_{In}^e_A$	Teor de sólidos do licor negro que entra no tanque de descarga de licor negro	0,464	tsólidos/tlicor negro	Calculada
$X_{In}^s_A$	Teor de sólidos do licor negro que sai do tanque de descarga de licor negro	0,480	tsólidos/tlicor negro	Calculada
M_{cosB}	Vazão de condensado	20,23	t/h	Calculada

4.3.3 Balanço de massa e energia para o concentrador

O licor negro que sai da seção de evaporação tem as seguintes características (item 8.6):

Tabela 12 – Características do licor negro que sai da seção de evaporação (com a integração)

Variável	Descrição	Valor	Unidade	Referência
$M_{In}^s_A$	Vazão de licor negro que sai da seção de evaporação	40,22	t/h	Calculada
$X_{In}^s_A$	Teor de sólidos no licor negro	0,480	tsólidos/tlicor negro	Calculada
M'_{org}	Vazão de orgânicos na corrente que sai dos evaporadores	10,07	t/h	Calculada
M'_{inorg}	Vazão de inorgânicos na corrente que sai dos evaporadores	9,22	t/h	Calculada

O licor negro que sai do evaporador é encaminhado para o tanque de mistura, no qual anteriormente se misturavam as cinzas recuperadas da caldeira de recuperação e o sulfato para o *make-up*. Como com a integração ocorre a adição de ácido sulfúrico na etapa de precipitação ácida, diminui-se a vazão de *make-up* (que no processo original é de 0,55 t/h) para que a vazão de inorgânicos no processo

integrado alcance o mesmo valor do processo original. A vazão de cinzas proveniente do precipitador eletrostático é de 2,62 t/h, resultando em uma corrente de licor negro que entra no concentrador com as características apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13 – Características da corrente de licor negro que entra no concentrador

Variável	Descrição	Valor	Unidade	Referências
MIn	Vazão de licor negro que entra no concentrador	43,01	t/h	Calculado
XIn	Teor de sólidos no licor negro que entra no concentrador	51,34	tsólidos/ tlicor negro	Calculado
Morg	Vazão de orgânicos na corrente que entra no concentrador	10,07	t/h	Calculado
Minorg	Vazão de inorgânicos na corrente que entra no concentrador	12,01	t/h	Calculado

É necessário que o licor negro seja concentrado até um teor de sólidos de 75% para entrar na caldeira de recuperação. Para que essa concentração seja alcançada, é necessário fornecer uma vazão de vapor vivo de 22,65 t/h (item 8.7). Considerando que para o caso original, consome-se 24,23 t/h ocorre economia de 1,59 t/h de vapor vivo para concentrar o licor negro para o teor de sólidos necessário na caldeira de recuperação.

4.3.4 Balanço de massa e energia para a caldeira de recuperação

Com os valores de vazão de licor negro e teor de sólidos na saída do concentrador / entrada da caldeira, é possível refazer os balanços de massa e energia para a caldeira de recuperação integrada, considerando agora o novo PCI correspondente ao teor de orgânicos na corrente de licor negro que alimenta a caldeira.

Considera-se que as variáveis afetadas pela inclusão da integração são a vazão de licor negro que entra na caldeira e o valor de PCI para o novo teor de orgânicos para o licor. Os cálculos são mostrados no item 8.8.

A Tabela 14 a seguir mostra, a partir dos resultados do balanço de massa e energia na caldeira de recuperação, a nova quantidade de calor disponível para gerar vapor.

Tabela 14 – Quantidade disponível de calor para gerar vapor após a integração da biorrefinaria

Variável	Descrição	Valor	Unidade	Referência
H_{Novo}	Novo calor disponível para geração de vapor	4125,1	GJ/dia	Calculado
H_{perdido}	Diferença entre calor original e atual	235,25	GJ/dia	Calculado
M_{vexc}'	Novo M_{vexc}	108,42	t/dia	Calculado
ΔM_{v1}	Economia de vapor nos evaporadores	18,89	t/dia	Calculado
ΔM_{vc}	Economia de vapor vivo no concentrador	38,12	t/dia	Calculado
M_{vexc}''	Novo M_{vexc} após uso do vapor	165,43	t/dia	Calculado

Como pode ser observado pela Tabela 14 mesmo após a retirada de 24,6 t/dia de lignina seca do licor negro, ainda há uma sobra de vapor de 165,43 t/dia. Parte desse vapor será usada para manter o reator de precipitação ácida da biorrefinaria na temperatura de processo (80°C).

5. CONSIDERAÇÕES ECONÔMICAS

Neste capítulo será feita uma avaliação do preço de implantação da unidade de biorrefinaria estudada nesse trabalho, além de uma descrição do potencial econômico das aplicações da lignina produzida e seus derivados.

5.1. PRECIFICAÇÃO DOS EQUIPAMENTOS DA BIORREFINARIA

Para a implantação da unidade de biorrefinaria foi necessário incluir na planta os seguintes equipamentos: reator para a acidificação do licor negro, dois filtros prensa para filtragem do licor negro e da água de lavagem, tanque de lavagem e tanque de mistura do licor negro que volta para o processo de produção de polpa celulósica.

A estimativa do preço desses equipamentos foi feita baseada em dados de equipamentos de outros trabalhos (Aden, et al., 2002). Uma correlação empírica foi utilizada para a correção das dimensões e do ano atual (Turton, 2008). Na Tabela 15 são resumidos os custos estimados para os equipamentos. Os filtros foram aproximados para um filtro prensa e o reator de acidificação foi aproximado para um tanque simples. A estimativa detalhada para cada equipamento é descrita no anexo 8.10.

Tabela 15: Estimativas de custo para os filtros, tanque de mistura, reator e tanque de lavagem. (Aden, et al., 2002) (Turton, 2008). Cálculo detalhado no anexo 8.10

Equipamento	Escala	Proporção de tamanho (Base/Atual)	Custo original do equipamento	Ano base	Custo Estimado na escala atual para final 2013
1º Filtro	Vazão volumétrica	0,157	\$ 453.375,00	2002	\$ 1.972.670,01
Tanque de lavagem	Vazão volumétrica	9,594	\$ 547.654,00	2002	\$ 202.345,05
2º Filtro	Vazão volumétrica	0,453	\$ 453.375,00	2002	\$ 1.046.253,65
Tanque de mistura	Vazão volumétrica	0,254	\$ 547.654,00	2002	\$ 1.790.163,44
Reator de acidificação	Vazão volumétrica	3,97	\$ 547.654,00	2002	\$ 343.395,00
TOTAL					\$ 5.354.827,14

Essa estimativa inicial confirma um investimento de baixo custo (se comparado ao porte de uma planta de celulose) para a implantação da unidade de extração de lignina. É importante ressaltar que nessa estimativa apenas os equipamentos principais foram estimados, não foram levados em conta por exemplo o filtro manga para purificação do CO₂ que deixa a planta de celulose nem bombas e trocadores de calor.

5.2. POTENCIAL ECONÔMICO DA LIGNINA

A aplicação industrial da lignina até então vinha sendo limitada, devido a complicações no processo para a recuperação da lignina envolvendo múltiplos passos, a presença de impurezas, uma estrutura heterogênea não uniforme e a sua reatividade única. Além disso, a estrutura do composto derivado da lignina depende tanto da fonte de biomassa quanto do processo de isolamento, não havendo um tipo de lignina que se encaixa em todas as aplicações industriais. (Gosselink, 2011)

Apesar de muitos métodos terem sido desenvolvidos para superar esses obstáculos, a viabilidade econômica não era justificada no passado. Porém atualmente tem havido um aumento no interesse acadêmico e das indústrias químicas no desenvolvimento de novas tecnologias para conversão de lignina e novas aplicações.

Os usos potenciais para a lignina são classificados em diferentes grupos:

- Biocombustíveis, energia e syngas: disponibilidade a curto prazo.
- Macromoléculas: como adesivos fenólicos para madeira (ligantes), fibras carbônicas e polímeros como espuma de poliuretano. Estarão disponíveis no mercado em um horizonte de médio prazo.
- Aromáticos: a molécula de lignina é clivada em monômeros sem sacrificar os anéis aromáticos para a produção de building blocks, monômeros aromáticos como benzeno, tolueno e xileno (BTX), fenol e valinina. Estarão disponíveis no mercado em um horizonte de longo prazo.

Na Figura 13 a seguir as aplicações para a lignina são ilustradas de acordo com o volume demandado e o seu valor agregado. Nota-se que quanto maior o volume, menor o valor associado ao produto final.

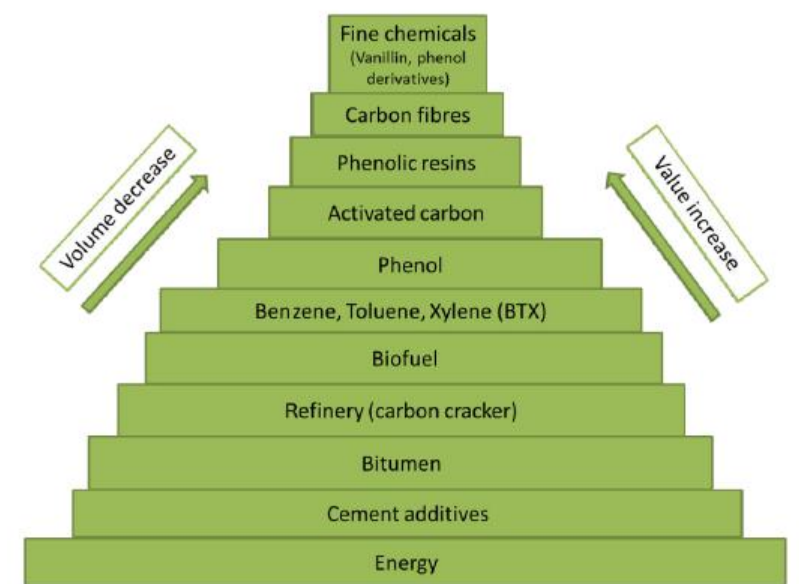


Figura 13: Aplicações para a lignina de acordo com o volume de produção e o valor agregado. (Gosselink, 2011)

Os preços de venda de lignina normalmente variam de 50 a 750 euros/ton dependendo da sua qualidade. Um exemplo de lignina de baixa pureza é a lignina dissolvida no licor negro sem tratamento, atualmente utilizada como fonte de energia na fábrica de celulose, com valores indo de 250 a 350 euros/ton. Já as ligninas Kraft (caso estudado nesse trabalho), soda e organossolve podem ser produzidas com uma pureza significativa e apresentam um valor de 350 a 500 euros/ton. Ligninas com maior pureza estarão disponíveis no mercado por preços em torno de 750 euros/ton ou mais.

Macromoléculas baseadas em lignina irão competir com produtos já existentes no mercado, como é o caso do adesivo para madeira, que competiria com outras resinas fenólicas que apresentam um preço atual em torno de 1200 euros/ton com produção anual de 1 Mton. O mercado de químicos finos como vanilina e derivados de fenol representa um volume bem menor, tipicamente de 10 a 20 kton/ano, com

altos preços. A escala de preços para os diferentes produtos citados é ilustrada na Figura 14.

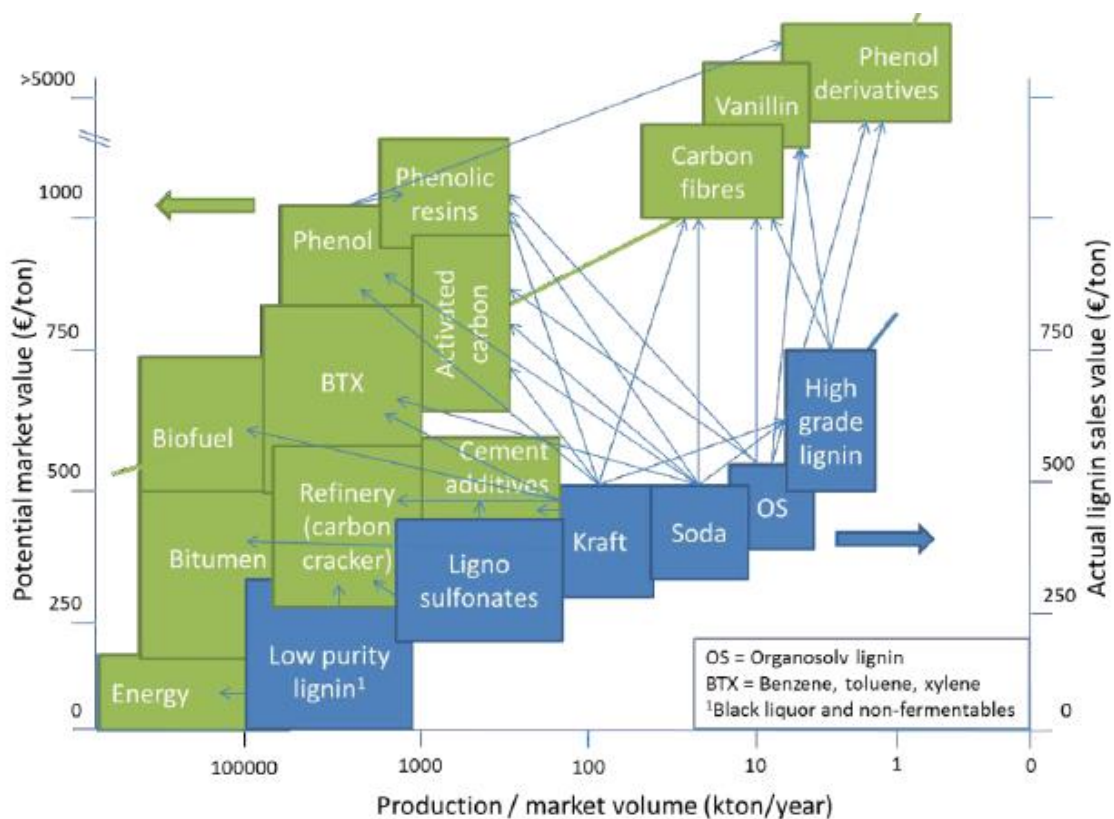


Figura 14: Estimativa do potencial de preço para diferentes qualidades de lignina e suas aplicações. (Gosselink, 2011)

5.3. GANHOS POTENCIAIS COM O PROCESSO ESTUDADO

Utilizando como referência um valor de 350 euros/ton (ou 468,2 USD/ton) para a lignina produzida no caso estudado e o volume que se conseguiu extrair obtido no capítulo 4 pode-se estimar os ganhos com o processo.

Tabela 16: Ganhos com a venda da lignina produzida

	Valor	Unidade
Volume de lignina produzida	24,6	ton/dia
Preço da lignina Kraft	468,23	USD/ton
Estimativa de Ganhos	4,20E+06	USD /ano

Dos custos diretos ligados à produção de lignina, excluem-se os custos com matérias-primas e reagentes, já que a lignina e o CO₂ utilizados vêm da própria planta. Além disso, o ácido sulfúrico utilizado foi descontado do make-up que se adicionaria na etapa seguinte, sendo um custo já ligado à planta. Deve-se descontar dos ganhos os custos com a compra de água, energia elétrica, mão de obra, manutenção, lembrando que serão bem menores se comparados à uma planta não integrada.

A partir da análise apenas dos custos estimados e do que se ganha com a venda da lignina, o processo começaria a dar lucro já a partir do segundo ano. Porém, nesse caso, um estudo mais detalhado é necessário, o que exigiria uma estimativa mais detalhada de custos para os equipamentos e uma análise do VPL (valor presente líquido), o que não faz parte do escopo do trabalho.

6. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

A extração de lignina do licor negro mostrou-se viável em termos de demanda de vapor na planta. Mesmo com a extração de parte dela antes da caldeira de recuperação, conseguiu-se ainda assim obter uma quantidade de vapor suficiente para atender a demanda da planta.

A lignina extraída, após filtragem e lavagem, pode ser comercializada e aproveitada para geração de energia ou ainda pode ser purificada e utilizada na síntese de químicos com alto valor agregado. É importante ressaltar, como citado anteriormente, que o processo de purificação de lignina ainda está sendo estudado, e será uma alternativa interessante num horizonte de médio a longo prazo.

Um próximo passo interessante nesse estudo seria a avaliação da capacidade liberada na caldeira de recuperação após a retirada de lignina. Com isso, mais celulose poderia ser produzida na planta com a liberação de capacidade na caldeira. Outros estudos de integração levam em conta esse aumento na capacidade da planta, relacionando o aumento no consumo de vapor na planta gerado pelo aumento de produção, com a menor produção de vapor na caldeira (Kannangara, et al., 2014).

Além disso, um estudo mais detalhado da energia disponível na planta seria interessante. Seria possível combinar uma análise *pinch* para a redução de demanda de energia na planta com uma maior extração de lignina, por exemplo (MATEOS-ESPEJEL, et al., 2011).

Apesar do foco desse trabalho ter sido em uma biorrefinaria a partir de lignina, foram revistos diversos tipos de biorrefinaria e técnicas de obtenção de matéria-prima em indústrias já existentes. A escolha do melhor tipo de biorrefinaria a ser implantado depende do momento econômico e técnico em que se encontra. Com esse trabalho, pode-se ter uma visão das etapas e do interesse da implantação de uma biorrefinaria em uma indústria já existente.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Adams, T. N.: Kraft Recovery Boilers. American Forest & Paper Association, 1997.

Aden, A.; Ruth, M.; Ibsen, K.; Jechura, J.; Neeves, K.; Sheehan, J.; Wallace, B.: Lignocellulosic Biomass to Ethanol Process Design and Economics Utilizing Co-Current Dilute Acid Prehydrolysis and Enzymatic Hydrolysis for Corn Stover. – Technical Report.2002.

Axegard, P.: The Kraft Pulp Mill as a Biorefinery. ICEP4 Conference. 5-8 de 3 de 2007.

Bonomi, A.; Lima, A. F.; Pinto, J. H. F.; Sant'Anna, R.J.; Hochgreb, S.; Park, S. W.: Manual de Recomendações: Conservação de Energia na Indústria de Celulose e Papel. Vol. II. São Paulo : Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S/A - IPT, 1985.

Borg, A. e Warnqvist, B. :Matematisk modell för svavelutsläff från sogahusaggregat. Svensk Papperstidning. Vol. 77 (1), p. 4. 1974.

Cardoso, Marcelo; Gonçalves, Cláudia R de S; De Oliveira, Éder D; Passos, Maria L A: Caracterização do licor negro de eucalipto de indústrias brasileiras. Congresso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel . 2000.

de Jong, E., Higson, A. e Walsh, P.Wellisch, M. Bio-Based Chemicals. 2012.

Ek, M. Pulping Chemistry and Technology. Walter de Gruyter, . p. 471., 2009.

Ghatak, H. R. Biorefineries from the perspective of sustainability: Feedstocks, products, and processes. Renewable and Sustainable Energy Reviews. Vol. 15, pp. 4042–4052. 2011.

Gosselink, R. J. A. Lignin as a renewable aromatic resource for the chemical industry. 2011. – Tese.

Gravitis, J. e Abolins, J. Biorefinery Technologies for Biomass Conversion into Chemicals and Fuels Towards Zero Emissions (Review). *Latvian Journal Of Physics And Technical Sciences*. Vol. 5, pp. 29-42. 2013.

Hortal, J. A. G., Roncero, M. B. e Vidal, T. Blanqueo de Pastas. *Panorama de la Industria de Celulosa y Papel en Iberoamérica 2008*. - María Cristina Area, 2008.

Huang, H., et al.: Process modeling and analysis of pulp mill-based integrated biorefinery with hemicellulose pre-extraction for ethanol production: A comparative study. *Bioresource Technology*, Vol. 101, pp. 624–631. 2010.

Kannangara, M.; Marinova, M.; Fradette, L.; Paris, J.: Acid Precipitation of Lignin from Black Liquor – Extraction Limits and Effects on Chemical Recovery. *International Chemical Recovery Conference*. Vol. II, pp. 272-275. 2014.

Marinova, M.; Mateos-Espejel, E.; Jemaa, N.; Paris, J.: Addressing the increased energy demand of a Kraft mill biorefinery: The hemicellulose extraction case. *Chemical Engineering Research and Design*, Vol. 87, pp. 1269-1275. 2009.

Mateos-Espejel, E. et al. Sustainability Of The Green Integrated Forest Biorefinery: A Question Of Energy. *Journal of Science & Technology for Forest Products and Processes*. Vol. 1, 1, pp. 55 - 61. 2011.

Mendes, C.V.T., et al.: Valorisation of hardwood hemicelluloses in the kraft pulping process by using an integrated biorefinery concept. *Food and bioproducts processing*, Vol. 87, pp. 197-207. 2009

Moshkelani, M., et al. The forest biorefinery and its implementation in the pulp and paper industry: Energy overview. *Applied Thermal Engineering*, Vol. 50, pp. 1427-1436. 2013.

Périn-Levasseur, Z., Savulescu, L. e Benali, M. Lignin Production Path Assessment: Energy, Water, And Chemical Integration Perspective. *Journal of Science & Technology for Forest Products and Processes*. Vol. 1, pp. 25-30. 2011.

Silva Júnior, F. G. e Brito, J. O. : Polpação. *Panorama de La Industria de Celulosa y Papel en Iberoamérica 2008*. María Cristina Area, 2008.

Towers, M., et al. Biorefinery opportunities for the Canadian pulp and paper industry. PULP & PAPER CANADA. Vol. 108, 6, pp. 26-29. 2007.

Turton, R. ; Bailie, R. C. ; Whiting, W. B. ; Shaeiwitz, J. A. ; Bhattacharyya, D.: Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes. Prentice Hall. 2008.

Sites acessados:

Chemical Engineering copyright - http://www.chemeng.queensu.ca/courses/CHEE332/files/CEPCI_2014.pdf. acessado em 18/08/2014

www.spiraxsarco.com/br/resources/steam-tables.asp, acessado em 15/08/2014

8. ANEXOS

8.1. GRÁFICO PCI LICOR NEGRO EM FUNÇÃO DO TEOR DE ORGÂNICOS

Os valores de PCI em função do teor de orgânicos foram adaptados da literatura devido a possíveis diferenças na composição do licor negro entre a literatura e o manual. A relação da literatura e a adaptada estão ilustradas na Figura 15.

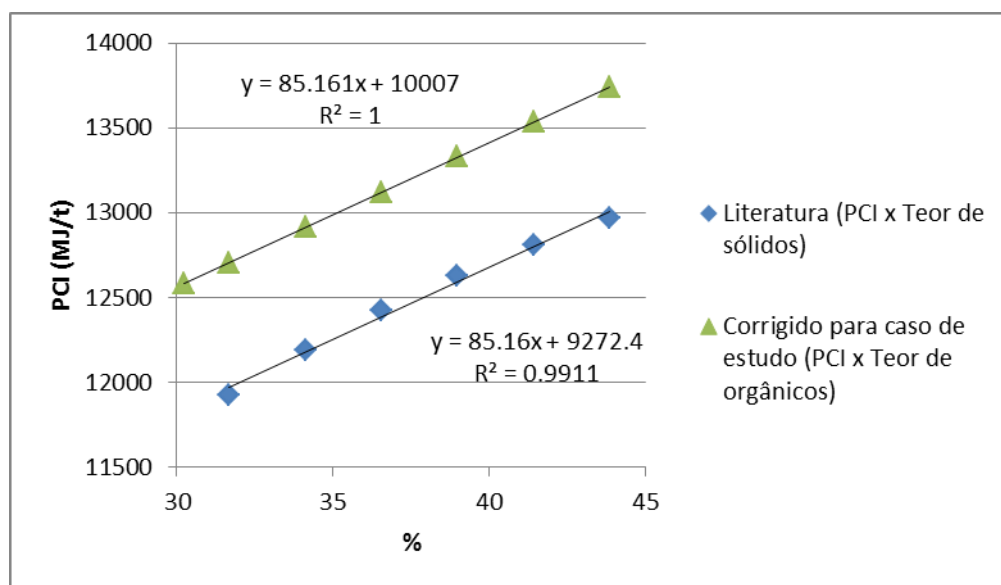


Figura 15: Dados corrigidos da literatura (Adams, 1997) para cálculo do PCI do licor negro no caso de estudo

8.2. BALANÇOS DE MASSA E ENERGIA NA CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO (CASO ORIGINAL)

Hipóteses simplificadoras adotadas para os balanços de massa e energia na caldeira de recuperação:

- caldeira de recuperação sem injeção de óleo combustível;
- sem NaOH, NaC e inertes (dregs) no licor negro;
- sem orgânicos nos fundidos (queima total);

- não foram consideradas as perdas de calor através de condução, convecção e radiação;
- assume-se que na bomba calorimétrica, todo o enxofre passa para SO₃ para produzir Na₂SO₄;

Lista de dados utilizados nos balanços:

Tabela 17 – Lista de dados utilizados nos balanços da caldeira de recuperação para o caso original

Parâmetro	Descrição	Valor	Unidade	Referência
cp_{ar}	Calor específico médio de ar a Tar	1,004	MJ/t°C	(Bonomi, et al., 1985)
cp_{CO_2}	Calor específico médio do CO ₂ nos gases que saem do economizador	1,107	MJ/t°C	(Bonomi, et al., 1985)
cp_{ft}	Calor específico de cinzas a Tf	1,141	MJ/t°C	(Bonomi, et al., 1985)
cp_{H_2O}	Calor específico médio da água nos gases que saem do economizador	4,187	MJ/t°C	(Bonomi, et al., 1985)
cp_{LN}	Calor específico do licor negro que entra na caldeira	2,583	MJ/t°C	(Bonomi, et al., 1985)
cp_{N_2}	Calor específico médio do nitrogênio nos gases que saem do economizador	1,086	MJ/t°C	(Bonomi, et al., 1985)
cp_{O_2}	Calor específico médio do oxigênio nos gases que saem do economizador	1,044	MJ/t°C	(Bonomi, et al., 1985)
cp_{po}	Calor específico médio de pó nos gases que saem do economizador	1,141	MJ/t°C	(Bonomi, et al., 1985)
cp_{SO_2}	Calor específico médio da água nos gases que saem do economizador	0,727	MJ/t°C	(Bonomi, et al., 1985)
$\Delta h_{fusão}$	Entalpia de fusão das cinzas	276,5	MJ/t	(Bonomi, et al., 1985)
Δh_{Na_2S}	Entalpia de redução de Na ₂ SO ₄ para Na ₂ S	12110	MJ/t	(Bonomi, et al., 1985)
Δh_{SO_2}	Entalpia de redução de SO ₃ para SO ₂	1534	MJ/t	(Bonomi, et al., 1985)
F	Fator de carga na caldeira	1,1	t licor negro/t licor negro nominal	(Bonomi, et al., 1985)
F_r	Fator de redução Na ₂ S/Na ₂ S+Na ₂ SO ₄	0,95		(Bonomi, et al., 1985)
hvsop	Entalpia do vapor vivo para sopradores de fuligem	2699	MJ/t	(Bonomi, et al., 1985)
hvva	Entalpia do vapor d'água	2337	MJ/t	(Bonomi, et al., 1985)
M_{LN}	Vazão de licor negro na entrada da caldeira	30,2	t/h	(Bonomi, et al., 1985)
M_{sop}	Vazão de vapor vivo para	4	t/h	(Bonomi, et

sopradores de fuligem				al., 1985)
T_{ar}	Temperatura do ar	120	$^{\circ}C$	(Bonomi, et al., 1985)
T_f	Temperatura do fundido que sai da caldeira	800	$^{\circ}C$	(Bonomi, et al., 1985)
T_g	Temperatura do gás que sai do economizador	370	$^{\circ}C$	(Bonomi, et al., 1985)
T_{LN}	Temperatura do licor negro na entrada	120	$^{\circ}C$	Dado ajustado
T_{sop}	Temperatura do vapor vivo para sopradores de fuligem	229	$^{\circ}C$	(Bonomi, et al., 1985)
V_{ar}	Vazão volumétrica de ar	10000 0	Nm ³ /h	(Bonomi, et al., 1985)
X_a	Umidade relativa do ar de combustão	60	%	(Bonomi, et al., 1985)
X_{aa}	Umidade absoluta do ar de combustão	0,011 85	t água/ t ar seco	(Bonomi, et al., 1985)
X_C	Carbono no licor negro seco	0,314	tC/t sólidos	(Bonomi, et al., 1985)
X_H	Hidrogênio no licor negro seco	0,031	tH ₂ /t sólidos	(Bonomi, et al., 1985)
X_N	Nitrogênio no licor negro seco	0,013	tN ₂ /t sólidos	(Bonomi, et al., 1985)
$X_{Na_2CO_3}$	Teor de Na ₂ CO ₃ sobre sólidos secos	0,337	tNa ₂ CO ₃ /t sólidos	(Bonomi, et al., 1985)
X_{Na_2S}	Teor de Na ₂ S sobre sólidos secos	0,086 73	tNa ₂ S/t sólidos	(Bonomi, et al., 1985)
$X_{Na_2S_2O_3}$	Teor de Na ₂ S ₂ O ₃ sobre sólidos secos	0	tNa ₂ S ₂ O ₃ /t sólidos	(Bonomi, et al., 1985)
$X_{Na_2SO_4}$	Teor de Na ₂ SO ₄ sobre sólidos secos	0,107 6	tNa ₂ SO ₄ /t sólidos	(Bonomi, et al., 1985)
X_S	Enxofre no licor negro seco	0,063	tS/t sólidos	(Bonomi, et al., 1985)
X_{ts}	Teor de sólidos na entrada	0,75	t solidos/t solução	Dado ajustado

Lista de variáveis a serem calculadas pelos balanços

Tabela 18 – Variáveis a serem obtidas pelos balanços na caldeira de recuperação (caso original)

Variável	Descrição	Unidade	Referência
(EXC)	Excesso de ar para combustão	%	Calculado
(Na ₂) _{LN}	Vazão molar de sódio (como Na ₂) no licor negro	Mmol/h	Calculado
(Ox) _{LN}	Vazão molar do elemento oxigênio no licor negro	Mmol/h	Calculado
(Ox) _t	Vazão molar de oxigênio teórico necessário para combustão	Mmol/h	Calculado
(PC) _{SS}	Calor liberado na queima do licor negro	MJ/h	Calculado

(PCI)In	Poder calorífico inferior do licor negro	MJ/t	(Adams, 1997)
(S)_{gt}	Porcentagem molar de enxofre (Porcentagem do enxofre que entra com o licor negro e que sai pela chaminé na forma de composto de enxofre)	%(molar)	Calculado
(S)_{LN}	Vazão molar de enxofre no licor negro	Mmol/h	Calculado
(SO₂)	Porcentagem molar de SO ₂ (Porcentagem do enxofre que entra com o licor negro e que sai pela chaminé como SO ₂)	%(molar)	Calculado
(V)_{gs}	Vazão volumétrica de gás seco	Nm ³ /h	Calculado
H	Calor disponível para geração de vapor	MJ/h	Calculado
H_{ar}	Entalpia sensível do ar	MJ/h	Calculado
H_{cNa2S}	Bomba calorimétrica para Na ₂ S	MJ/h	Calculado
H_{cSO2}	Bomba calorimétrica para SO ₂	MJ/h	Calculado
H_f	Entalpia dos fundidos	MJ/h	Calculado
H_g	Entalpia dos gases	MJ/h	Calculado
H_{LN}	Entalpia sensível do licor negro	MJ/h	Calculado
H_{sop}	Entalpia do vapor para sopragem	MJ/h	Calculado
M_{fNa2CO3}	Vazão de Na ₂ CO ₃ nos fundidos	t/h	Calculado
M_{fNa2S}	Vazão de Na ₂ S nos fundidos que saem da caldeira	t/h	Calculado
M_{fNa2SO4}	Vazão de Na ₂ SO ₄ nos fundidos	t/h	Calculado
M_{ft}	Vazão total de fundidos que saem da caldeira	t/h	Calculado
M_{gCO2}	Vazão de CO ₂	t/h	Calculado
M_{gH2O}	Vazão de vapor de água que sai da caldeira	t/h	Calculado
M_{gNa2CO3}	Vazão de Na ₂ CO ₃ como pó	t/h	Calculado
M_{gNa2SO4}	Vazão de Na ₂ SO ₄	t/h	Calculado
M_{gs}	Vazão de gases secos	t/h	Calculado
M_{gSO2}	Vazão de SO ₂	t/h	Calculado
M_{gt}	Vazão total gases que saem pelo economizador	t/h	Calculado
M_{Na2CO3}	Vazão de carbonato de sódio	tNa ₂ CO ₃ /h	Calculado
M_{Na2S}	Vazão de sulfeto de sódio	tNa ₂ S/h	Calculado
M_{Na2S2O3}	Vazão de tiosulfato de sódio	tNa ₂ S ₂ O ₃ /h	Calculado
M_{Na2SO4}	Vazão de sulfato de sódio	tNa ₂ SO ₄ /h	Calculado
M_{org}	Vazão de orgânicos totais presente no licor negro na Etapa 0	t/dia	Calculado
M_{rH2O}	Vazão de H ₂ O gerada na combustão	t/h	Calculado
M_{ss}	Vazão de sólidos secos	t sólidos secos/h	Calculado

X_o	Oxigênio no licor negro seco	tO/tsólidos	Calculado
M_{org}	Vazão de orgânicos no licor negro	t/h	Calculado
X_{org}	Teor de orgânicos no licor negro	t orgânicos/t licor negro	Calculado

Balances de massa:

- Licor negro

- Vazão de sólidos secos:

$$M_{SS} = M_{LN} \cdot X_{ts}$$

- Vazão de sulfato de sódio:

$$M_{Na_2SO_4} = M_{SS} \cdot X_{Na_2SO_4}$$

- Vazão de sulfeto de sódio:

$$M_{Na_2S} = M_{SS} \cdot X_{Na_2S}$$

- Vazão de tiosulfato de sódio:

$$M_{Na_2S_2O_3} = M_{SS} \cdot X_{Na_2S_2O_3}$$

- Vazão de carbonato de sódio:

$$M_{Na_2CO_3} = M_{SS} \cdot X_{Na_2CO_3}$$

- Vazão molar de enxofre:

$$(S)_{LN} = M_{SS} \cdot X_S / 32$$

- Vazão molar de sódio (como Na₂):

$$(Na_2)_{LN} = M_{SS} \cdot \left(\frac{X_{Na_2SO_4}}{142} + \frac{X_{Na_2S}}{78} + \frac{X_{Na_2SO_2O_3}}{158} + \frac{X_{Na_2CO_3}}{106} \right)$$

- Balanço de enxofre na caldeira:

- Porcentagem molar de enxofre (Porcentagem do enxofre que entra com o licor negro e que sai pela chaminé na forma de composto de enxofre) (Borg, et al., 1974).

$$(S)_{gt} = \left(\frac{41,4 \cdot (S)_{LN}}{(Na_2)_{LN}} + 15,4 \right) \cdot F$$

- Porcentagem molar de SO₂ (Porcentagem do enxofre que entra com o licor negro e que sai pela chaminé como SO₂) (Borg, et al., 1974)

$$(SO_2) = \left(\frac{44,4 \cdot (S)_{LN}}{(Na_2)_{LN}} - 96 \cdot X_{ts} + 46,6 \right) \cdot F$$

- ❖ Se (SO₂) for negativo:

- Vazão de Na₂CO₃ como pó:

$$M_{gNa_2CO_3} = (SO_2) \cdot (S)_{LN} \cdot \frac{106}{100}$$

$(SO_2) = 0$: para equações subsequentes

- ❖ Se (SO₂) for positivo ou nulo:

- Vazão de Na₂CO₃ como pó

$$M_{gNa_2CO_3} = 0$$

- Vazão de SO₂

$$M_{gSO_2} = (S)_{LN} \cdot (SO_2) \cdot \frac{64}{100}$$

- Vazão de Na₂SO₄

$$M_{gNa_2SO_4} = (S)_{LN} \cdot ((S)_{gt} - (SO_2)) \cdot \frac{142}{100}$$

- Vazão de Na₂S nos fundidos que saem da caldeira

$$M_{fNa_2S} = (S)_{LN} \cdot \left(1 - \frac{(S)_{gt}}{100} \right) \cdot 78 \cdot F_r$$

- Vazão de Na₂SO₄ nos fundidos

$$M_{fNa_2SO_4} = (S)_{LN} \cdot \left(1 - \frac{(S)_{gt}}{100} \right) \cdot 142 \cdot (1 - F_r)$$

- Balanço de sódio na caldeira
- Vazão de Na₂CO₃ nos fundidos

$$M_{fNa_2CO_3} = \left((Na_2)_{LN} - \frac{M_{gNa_2SO_4}}{142} - \frac{M_{gNa_2CO_3}}{106} - \frac{M_{fNa_2S}}{78} - \frac{M_{fNa_2SO_4}}{142} \right) \cdot 106$$

- Balanço de carbono na caldeira
- Vazão de CO₂

$$M_{gCO_2} = \left(\frac{X_C \cdot M_{SS}}{12} - \frac{M_{gNa_2CO_3}}{106} - \frac{M_{fNa_2CO_3}}{106} \right) \cdot 44$$

- Balanço de hidrogênio na caldeira
- Vazão de H₂O gerada na combustão

$$M_{rH_2O} = XH \cdot M_{SS} \cdot 18$$

- Vazão de vapor de água que sai da caldeira

$$M_{gH_2O} = M_{rH_2O} + (1 - X_{ts}) \cdot M_{LN} + \frac{X_{aa} \cdot (V)_{ar} \cdot 28,9}{(1 + X_{aa}) \cdot 22400} + M_{sop}$$

- Balanço de oxigênio na caldeira
- Oxigênio no licor negro seco

$$X_O = 1 - \left(X_C + X_H + X_N + X_S + \frac{Na_2LN}{M_{SS}} \cdot 46 \right)$$

- Vazão molar do elemento oxigênio no licor negro

$$(Ox)_{LN} = \frac{M_{SS} \cdot X_O}{16}$$

- Vazão molar de oxigênio teórico necessário para combustão

$$(Ox)_t = 0,5 \cdot \left(\frac{2 \cdot M_{gCO_2}}{44} + \frac{4 \cdot M_{gNa_2SO_4}}{142} + \frac{2 \cdot M_{gSO_2}}{64} + \frac{3 \cdot M_{gNa_2CO_3}}{106} + \frac{1 \cdot M_{rH_2O}}{18} + \frac{3 \cdot M_{fNa_2CO_3}}{106} + \frac{4 \cdot M_{gNa_2SO_4}}{142} \right) - (Ox)_{LN}$$

- Excesso de ar (EXC)

$$(EXC) = 100 \cdot \left(\frac{0,21 \cdot (V)_{ar}}{22400 \cdot (Ox)_t - 1} \right)$$

- Vazão volumétrica de gás seco

$$(V)_{gs} = \frac{(Ox)_t \cdot (EXC) \cdot 22400}{100} + (V)_{ar} \cdot 0,79 + \frac{M_{gCO_2} \cdot 22400}{44} + \frac{M_{gSO_2} \cdot 22400}{64}$$

- Vazão de gases secos

$$M_{gs} = \frac{(V)_{ar} \cdot 0,79 \cdot 28}{22400} + \frac{(Ox)_t \cdot (EXC) \cdot 32}{100} + M_{gCO_2} + M_{gSO_2}$$

- Vazão total gases que saem pelo economizador

$$M_{gt} = M_{gs} + M_{gH_2O} + M_{gNa_2SO_4} + M_{gNa_2CO_3}$$

- Vazão total de fundidos que saem da caldeira

$$M_{ft} = M_{fNa_2CO_3} + M_{fNa_2S} + M_{fNa_2SO_4}$$

- Orgânicos totais presentes no licor negro

$$M_{org} = M_{rH_2O} + M_{gCO_2} - 32 \cdot (Ox)_t$$

- Teor de orgânicos:

$$X_{org} = \frac{M_{org}}{M_{Ln}}$$

Balancos de Energia:

- Entalpias associadas aos fluxos de entrada

- Sensível do licor negro:

$$H_{LN} = M_{LN} \cdot cp_{LN} \cdot (T_{LN} - 25)$$

- Sensível do ar de combustão:

$$H_{ar} = \frac{(V)_{ar} \cdot 28,9}{22400} \cdot cp_{ar} \cdot (T_{ar} - 25)$$

- De vapor para sopragem:

$$H_{sop} = M_{sop} \cdot h_v$$

- Correção sobre bomba calorimétrica para Na₂S (H_{cNa2S}) e para SO₂ (H_{cSO2})
- Bomba calorimétrica para Na₂S

$$H_{cNa2S} = M_{fNa2S} \cdot \Delta H_{Na2S}^R$$

- Bomba calorimétrica para SO₂

$$H_{cSO2} = M_{sgO2} \cdot \Delta H_{SO2}^R$$

- Calor liberado na queima do licor negro:

$$PC_{SS} = M_{SS} \cdot PCI_{LN}$$

- Entalpias associadas aos fluxos de saída
- Fundido:

$$H_F = M_F \cdot cp_F \cdot ((T_F - 25) + \Delta H_{Fusão})$$

- Gases:

$$H_G = M_{gH2O} \cdot h_v + (V)_{ar} \cdot \frac{0,79}{22400} \cdot 28 \cdot cp_N \cdot (T_G - 25) + (Ox)_t \cdot 32 \cdot \frac{EXC}{100} \cdot cp_{O2} \cdot (T_G - 25) \\ + M_{CO2} \cdot cp_{CO2} \cdot (T_G - 25) + M_{SO2} \cdot cp_{SO2} \cdot (T_G - 25) \\ + (M_{gNa2SO4} + M_{gNa2CO3}) \cdot cp_{po} \cdot (T_G - 25)$$

- Calor disponível para geração de vapor:

$$H_{Vap} = H_{LN} + H_{ar} + H_{sop} + PC_{SS} - H_{Na2S} - H_{SO2} - H_F - H_G$$

A Tabela 19 a seguir apresenta os resultados dos balanços na caldeira de recuperação:

Tabela 19 - Resultados obtidos pelos balanços na caldeira de recuperação (caso original)

Variáveis	Descrição	Valor	Unidade	Referências
(PCI)_{ln}	Poder calorífico inferior do licor negro	13120,26 7	MJ/t	(Adams, 1997)
(EXC)	Excesso de ar para combustão	22,329	%	Calculado
(Na₂)_{LN}	Vazão molar de sódio (como Na ₂) no licor negro	0,114	Mmol/h	Calculado
(Ox)_{LN}	Vazão molar do elemento oxigênio no licor negro	0,490	Mmol/h	Calculado
(Ox)_t	Vazão molar de oxigênio teórico necessário para combustão	0,766	Mmol/h	Calculado
(PC)_{ss}	Calor liberado na queima do licor negro	296911,6 4	MJ/h	Calculado
(S)_{gt}	Porcentagem molar de enxofre (Porcentagem do enxofre que entra com o licor negro e que sai pela chaminé na forma de composto de enxofre)	34,698	%(molar)	Calculado
(S)_{LN}	Vazão molar de enxofre no licor negro	0,0446	Mmol/h	Calculado
(SO₂)	Porcentagem molar de SO ₂ (Porcentagem do enxofre que entra com o licor negro e que sai pela chaminé como SO ₂)	0	%(molar)	Calculado
(V)_{gs}	Vazão volumétrica de gás seco	94535,94 7	Nm ³ /h	Calculado
H	Calor disponível para geração de vapor	181680,5	MJ/h	Calculado
H_{ar}	Entalpia sensível do ar	12305,72 3	MJ/h	Calculado
H_{cNa2S}	Bomba calorimétrica para Na ₂ S	26107,56	MJ/h	Calculado
H_{cSO2}	Bomba calorimétrica para SO ₂	0	MJ/h	Calculado
H_f	Entalpia dos fundidos	10831	MJ/h	Calculado
H_g	Entalpia dos gases	108798	MJ/h	Calculado
H_{LN}	Entalpia sensível do licor negro	7404	MJ/h	Calculado
H_{sop}	Entalpia vapor para sopragem	10796	MJ/h	Calculado
M_{fNa2CO3}	Vazão de Na ₂ CO ₃ nos fundidos	6,969	t/h	Calculado
M_{fNa2S}	Vazão de Na ₂ S nos fundidos que saem da caldeira	2,156	t/h	Calculado
M_{fNa2SO4}	Vazão de Na ₂ SO ₄ nos fundidos	0,207	t/h	Calculado
M_{ft}	Vazão total de fundidos que saem da caldeira	9,331	t/h	Calculado
M_{gCO2}	Vazão de CO ₂	22,988	t/h	Calculado
M_{gH2O}	Vazão de vapor de água que sai da caldeira	25,682	t/h	Calculado
M_{gNa2CO3}	Vazão de Na ₂ CO ₃ como pó	0	t/h	Calculado
M_{gNa2SO4}	Vazão de Na ₂ SO ₄	2,195	t/h	Calculado

M_{gs}	Vazão de gases secos	127,214	t/h	Calculado
M_{gSO_2}	Vazão de SO_2	0	t/h	Calculado
M_{gt}	Vazão total gases que saem pelo economizador	155,511	t/h	Calculado
$M_{Na_2CO_3}$	Vazão de carbonato de sódio	7,626	t Na_2CO_3 /h	Calculado
$M_{Na_2S_2O_3}$	Vazão de tiosulfato de sódio	0	t $Na_2S_2O_3$ /h	Calculado
M_{Na_2S}	Vazão de sulfeto de sódio	1,963	t Na_2S /h	Calculado
$M_{Na_2SO_4}$	Vazão de sulfato de sódio	2,435	t Na_2SO_4 /h	Calculado
M_{rH_2O}	Vazão de H_2O gerada na combustão	12,628	ton/h	Calculado
M_{ss}	Vazão de sólidos secos	22,63	t sólidos secos/h	Calculado
X_o	Oxigênio no licor negro seco	0,3467	tO/tsólidos	Calculado
M_{org}	Vazão de orgânicos totais presente no licor negro na Etapa 0	266,187	ton/dia	Calculado
X_{org}	Teor de orgânicos no licor negro	0.366	t orgânico s/t licor negro	Calculado

8.3. ETAPA 1 – CÁLCULO DA QUANTIDADE DE LIGNINA A SER EXTRAÍDA

Tabela 20 - Lista de variáveis utilizadas nos do item 8.3:

Parâmetro	Descrição	Valor	Unidade	Referências
cp_L	Calor específico da água líquida	4,2	MJ/ton°C	(Bonomi, et al., 1985)
H	Entalpia disponível para geração de vapor na caldeira na Etapa 0	4360332	MJ/dia	Calculado
Hl_{152}	Entalpia da água saturada líquida a 152°C e 5 bar	640,14	kJ/kg	(Spirax-sarco,2014)
Hv_{152}	Entalpia do vapor de água saturado a 152°C e 5 bar	2748,7	kJ/kg	(Spirax-Sarco, 2014)
M_{org}	Vazão de orgânicos totais presente no licor negro na Etapa 0	266,2	ton/dia	Calculado
M_{ss}	Vazão de sólidos secos	22,6	t sólidos secos/h	Calculado
M_{vCB}	Vapor gerado pela caldeira de biomassa	662,46	t/dia	(Bonomi, et al., 1985)
PCI	Poder calorífico inferior do licor negro na Etapa 0	13120,3	MJ/tss	Calculado
T_L	Temperatura de entrada da água para geração de vapor	130	°C	(Bonomi, et al., 1985)
T_v	Temperatura do vapor saturado	152	°C	Calculado

produzido a partir do calor da caldeira				
X_{ts}	Teor de sólidos na entrada da caldeira de recuperação	0,75	t sólidos/t solução	Calculado

- Demanda de vapor vivo na planta

$$M_{vt} = M_{v14} + M_{v17} + M_{v23} + M_{v54} + M_{v66} + M_{v78} = 2208,2 \text{ ton/dia}$$

- Margem de segurança – demanda de vapor vivo

$$M_{vt}^* = M_{vt} * 1,1 = 2429,02 \text{ ton/dia}$$

- Calor disponível para geração de vapor (calculado no item 8.2)

$$H = 4360332 \text{ MJ/dia}$$

- Vapor disponível

$$M_{v31} = \frac{H}{cp_L(T_V - T_L) + (hv_{152} - hl_{152})} =$$

$$= \frac{4360332,06}{4,2(152 - 130) + (2748,7 - 640,14)} = 1981,91 \text{ t/dia}$$

- Vapor excedente no processo

$$M_{vexc} = M_{v31} - M_{vt}^* + M_{vCB} = 215,35 \text{ ton/dia}$$

- Massa de orgânicos retirados - Essa é uma aproximação para uma estimativa da quantidade de orgânicos a ser retirada, levando em conta que o PCI é o que mais afeta a entalpia disponível para geração de vapor. O valor final de vazão de orgânicos retirada é obtido a partir de cálculo iterativo: substitui-se o novo valor de PCI encontrado a cada iteração para cálculo do M_{org} , até que o teor de orgânicos se torne constante.

$$M_{org} = \frac{H_{exc}}{PCI} = 36,72 \frac{\text{ton}}{\text{dia}}$$

- Massa total de orgânicos nova

$$M_{org}^* = M_{org} - M_{org} = 229,46 \text{ ton/dia}$$

- Nova vazão de sólidos

$$M_{SS}^* = M_{SS} - M_{org} = 506,40 \text{ ton/dia}$$

- Nova vazão de licor negro

$$M_{LN}^* = \frac{M_{SS}^*}{X_{tS}} = 675,20 \text{ ton/dia}$$

- Novo teor de orgânicos

$$X_{org}^* = \frac{M_{org}}{M_{LN}} = 33,98 \text{ ton orgânicos/ton licor negro}$$

- Valores de PCI do licor negro (obtido do gráfico de PCI x Teor de orgânicos – item 8.1)

- Novo PCI (teor de orgânicos $X_{org}^* = 0,34$ torgânicos/t licor negro) - obtido por processo iterativo

$$PCI^* = 12901,17 \frac{MJ}{t \text{ licor negro}}$$

Tabela 21 – Resultados dos cálculos do item 8.3

Variáveis	Descrição	Valor	Unidade	Referências
M_{In}^*	Nova vazão de licor negro na corrente de entrada da caldeira	675,20	ton/dia	Calculado
M_{org}^*	Nova vazão de orgânicos totais presente no licor negro	229,46	ton/dia	Calculado
M_{orgr}	Vazão de orgânicos retirados do licor negro	36,72	ton/dia	Calculado
M_{ss}^*	Nova vazão de sólidos presentes no licor negro	506,40	ton/dia	Calculado
M_{v31}	Vazão de vapor disponível na caldeira na Etapa 0	1981,91	ton/dia	Calculado
M_{vexc}	Vazão de vapor excedente no processo	215,35	ton/dia	Calculado
M_{vt}^*	Margem de segurança – demanda de vapor vivo	2429,02	ton/dia	Estimado
PCI^*	Novo poder calorífico inferior do licor negro	12901,17	MJ/tss	Calculado
X_{org}^*	Novo teor de orgânicos totais presentes no licor negro	0,34	torg/tln	Calculado

8.4. ETAPA 2 – PRECIPITAÇÃO ÁCIDA (PA) DA LIGNINA (INTEGRAÇÃO DA BIORREFINARIA)

Hipóteses adotadas:

- Todo o orgânico retirado para a etapa de precipitação ácida constitui-se de lignina;
- A vazão de CO₂ necessária para a acidificação do licor negro é desprezada, pois esta é pequena. Considera-se que o ácido carbônico gerado para a acidificação será decomposto a água e CO₂ novamente nos evaporadores, sendo que o calor de reação necessário para essa decomposição também é desprezado;
- A vazão de ácido sulfúrico adicionada na lavagem será contrabalanceada com a vazão de make-up no tanque de mistura de licor antes do concentrador.

Tabela 22 – Dados para balanços da seção de precipitação ácida

Parâmetro	Descrição	Valor	Unidade	Referências
M_{org}	Vazão de orgânicos que vai para a seção de PA	36,72	t/dia	Calculado
X_{ts}	Teor de sólidos do licor negro que entra na seção de PA	0,316	tsólidos/tlicor negro	Teor de sólidos do ponto de retirada de licor negro nos evaporadores
M_{orgpt}	Vazão de orgânicos presente na corrente de licor negro pré tanque de mistura	11,091	t/h	Calculado
X_{tspt}	Teor de sólidos no licor pré-tanque de mistura	0,16	tsólidos/t licor negro	(Bonomi, et al., 1985)
M_{lnpt}	Vazão de licor negro na corrente pré-tanque de mistura	124,6	t/h	(Bonomi, et al., 1985)
C_{CO_2}	Consumo de CO ₂ por massa de lignina	0,23	t/tlig	(Kannangara, et al., 2014)
$C_{H_2SO_4}$	Consumo de H ₂ SO ₄ por massa de lignina	0,35	t/tlig	(Kannangara, et al., 2014)
C_{H_2O}	Consumo de H ₂ O na lavagem por massa de lignina	2,00	t/tlig	(Kannangara, et al., 2014)
Y_{PA}	Rendimento do processo	0,67		(Kannangara, et al., 2014)
Y_{CO_2}	Rendimento da precipitação com CO ₂	0,7		Estimado com base no rendimento do processo
Y_{lav}	Rendimento da lavagem	0,957		Estimado com base no rendimento do processo

S_{clig}	Concentração de sólidos na lignina	0,7	(Périn-Levasseur, et al., 2011)
------------	------------------------------------	-----	---------------------------------

- Precipitação ácida da lignina

- Vazão de CO₂ utilizada:

$$M_{CO_2} = M_{orgr} \cdot C_{CO_2} = 36,72 \cdot 0,23 = 8,45 \text{ t/dia}$$

- Vazão de lignina precipitada após PA com CO₂:

$$M_{lig1} = M_{orgr} \cdot Y_{CO_2} = 36,72 \cdot 0,7 = 25,71 \text{ t/dia}$$

- Vazão de H₂SO₄ para lavagem:

$$M_{H_2SO_4} = M_{lig1} \cdot C_{H_2SO_4} = 25,71 \cdot 0,35 = 9,00 \text{ t/dia}$$

- Vazão de água para lavagem:

$$M_{H_2O} = M_{lig1} \cdot C_{H_2O} = 25,71 \cdot 2 = 51,41 \text{ t/dia}$$

- Vazão de lignina seca produzida:

$$M_{ligs} = M_{lig1} \cdot Y_{lav} = 25,71 \cdot 0,957 = 24,60 \text{ t/dia}$$

- Vazão do produto final (lignina úmida) da biorrefinaria:

$$M_{lig} = \frac{M_{ligs}}{S_{clig}} = \frac{24,60}{0,7} = 35,14 \text{ t/dia}$$

- Vazão de lignina (orgânicos) que retorna à seção de evaporação:

$$M_{orgret} = M_{orgr} - M_{ligs} = 36,72 - 24,60 = 12,12 \text{ t/dia}$$

- Vazão de orgânicos na corrente de licor negro pós-tanque de mistura (pré-evaporação)

$$M_{orgpe} = M_{orgpt} + M_{orgret} = 11,09 + \frac{12,12}{24} = 11,60 \text{ t/h}$$

- Fração do licor negro que deve ser desviada para a seção de PA no ponto de retirada dos evaporadores:

$$R = \frac{M_{orgr}}{M_{orgpe}} = \frac{36,72/24}{11,60} = 0,132$$

- Vazão de inorgânicos na corrente pré-tanque de mistura:

$$M_{inorgpt} = M_{Lnpt} \cdot X_{tspt} - M_{orgpt} = 124,6 \cdot 0,16 - 11,09 = 8,84 \text{ t/h}$$

- Vazão de inorgânicos na corrente de licor negro que entra na seção PA (cálculo iterativo até que se atinja um valor constante):

$$(M_{inorgr})_{i+1} = R \cdot \left[M_{inorgpt} + (M_{inorgr})_i + \frac{M_{H_2SO_4}}{24} \right]; (M_{inorgr})_0 = 0$$

$$M_{inorgr} = 1,40 \text{ t/h}$$

- Vazão de inorgânicos que retorna à seção de evaporação:

$$M_{inorgret} = M_{inorgr} + \frac{M_{H_2SO_4}}{24} = 1,40 + \frac{9,00}{24} = 1,78 \text{ t/h}$$

- Vazão de inorgânicos na corrente de licor negro pós-tanque de mistura (pré-evaporação)

$$M_{inorgpe} = M_{inorgpt} + M_{inorgret} = 8,84 + 1,78 = 10,62 \text{ t/h}$$

- Vazão de licor negro que entra na seção de PA

$$M_{lnPA} = R \cdot \frac{(M_{orgpe} + M_{inorgpe})}{X_{ts}} = 0,132 \cdot \frac{(11,60 + 10,62)}{0,316} = 9,27 \frac{\text{t}}{\text{h}} = 222,55 \frac{\text{t}}{\text{dia}}$$

- Vazão de filtrado/licor negro que retorna à seção de evaporação:

$$M_{ret} = M_{lnPA} + M_{H_2SO_4} + M_{H_2O} - M_{liq} = 222,55 + 9,00 + 51,41 - 35,14 = 247,82 \frac{\text{t}}{\text{dia}}$$

- Teor de sólidos do licor que retorna à seção de evaporação:

$$X_{tsret} = \frac{M_{orgret} + M_{inorgret}}{M_{ret}} = \frac{12,12 + 1,78 \cdot 24}{247,82} = 0,22 \frac{\text{tsólidos}}{\text{tlicor negro}}$$

Tabela 23 – Resultados dos balanços para a seção de precipitação ácida

Variável	Descrição	Valor	Unidade	Referencias
M_{CO_2}	Vazão de CO ₂ para PA	8,45	t/dia	Calculado
M_{lig1}	Vazão de lignina precipitada após PA com CO ₂	25,71	t/dia	Calculado
$M_{H_2SO_4}$	Vazão de H ₂ SO ₄ utilizado para lavagem	9,00	t/dia	Calculado
M_{H_2O}	Vazão de água para lavagem	51,41	t/dia	Calculado
M_{ligs}	Vazão de lignina seca produzida	24,60	t/dia	Calculado
M_{lig}	Vazão do produto final da biorrefinaria	35,14	t/dia	Calculado
M_{orgret}	Vazão da lignina que retorna à seção de evaporação	12,12	t/dia	Calculado
M_{orgpe}	Vazão de orgânicos na corrente de licor negro pós-tanque de mistura (pré-evaporação)	11,60	t/h	Calculado
R	Fração do licor negro que deve ser desviada para a seção de PA no ponto de retirada dos evaporadores	0,132		Calculado
$M_{inorgpt}$	Vazão de inorgânicos na corrente pré-tanque de mistura	8,84	t/h	Calculado
M_{inorgr}	Vazão de inorgânicos na corrente pré-tanque de mistura	1,40	t/h	Calculado
$M_{inorgret}$	Vazão de inorgânicos que retorna à seção de evaporação	1,78	t/h	Calculado
$M_{inorgpe}$	Vazão de inorgânicos na corrente de licor negro pós-tanque de mistura pré-evaporação	10,62	t/h	Calculado
M_{InPA}	Vazão de licor negro que entra na seção de PA	222,55	t/dia	Calculado
M_{ret}	Vazão de filtrado/licor negro que retorna à seção de evaporação	247,82	t/h	Calculado
X_{tsret}	Teor de sólidos do licor que retorna evaporação seção de evaporação	0,22	tsólidos/ts olução	Dado

8.5. ETAPA 3 – TANQUE DE MISTURA PRÉ-EVAPORAÇÃO

Tabela 24 – Dados para balanço de massa no tanque de mistura pré-evaporador

Parâmetro	Descrição	Valor	Unidade	Referências
M_{ret}	Vazão de licor negro vindo da seção de PA	247,82	t/dia	Calculado
X_{tsret}	Teor de sólidos do licor negro vindo da seção de PA	0,22	tsólidos/tlicor negro	Calculado
X_{tspt}	Teor de sólidos no licor pré-tanque de mistura	0,16	tsólidos/t licor negro	(Bonomi, et al., 1985)
M_{Inpt}	Vazão de licor negro na corrente pré-tanque	124,6	t/h	(Bonomi, et al., 1985)

de mistura que vem do
cozimento

- Cálculo da vazão e teor de sólidos na saída do tanque de mistura/entrada dos evaporadores

- Vazão de licor negro na saída do tanque/ pré-evaporação

$$M_{lnpe} = M_{ret} + M_{lnpt} = \frac{247,82}{24} + 124,6 = 134,93 \text{ t/h}$$

- Teor de sólidos do licor negro na saída do tanque/pré-evaporação

$$X_{tspe} = \frac{M_{ret} \cdot X_{tsret} + M_{lnpt} \cdot X_{tspt}}{M_{lnpt}} = \frac{\frac{247,82}{24} \cdot 0,22 + 124,6 \cdot 0,16}{134,93} = 0,165$$

8.6. ETAPA 3 – SEÇÃO DE EVAPORAÇÃO INTEGRADA

Hipóteses adotadas:

- O teor de sólidos no licor negro que sai do segundo efeito e vai para o primeiro efeito é igual ao teor de sólidos para o caso original;
- Assume-se que os efeitos da seção de evaporação tem capacidade de troca térmica necessária para evaporar a nova vazão de licor negro que sai do tanque de mistura;
- Não são consideradas as variações na elevação do ponto de ebulição do licor negro devido às variações de teor de sólidos comparada à configuração original, pois a variação de teor de sólidos no licor negro para cada efeito é pequena.
- O licor negro que sai do tanque de mistura entra no terceiro efeito

Tabela 25 – Dados da seção de evaporação para o caso integrado

Parâmetro	Descrição	Valor	Unidade	Referencias
Pv1	Pressão do vapor condensante no efeito 1	0,322	MPa	(Bonomi, et al., 1985)
Pv2	Pressão do vapor condensante no efeito 2	0,198	MPa	(Bonomi, et al., 1985)
Pv3	Pressão do vapor condensante no efeito 3	0,09804	MPa	(Bonomi, et al., 1985)
Pv4	Pressão do vapor condensante no efeito 4	0,0598	MPa	(Bonomi, et al., 1985)

				al., 1985)
Pv5	Pressão do vapor condensante no efeito 5	0,0402	MPa	(Bonomi, et al., 1985)
Tv1	Temperatura do vapor condensante no efeito 1	143	°C	(Bonomi, et al., 1985)
Tv2	Temperatura do vapor condensante no efeito 2	120	°C	(Bonomi, et al., 1985)
Tv3	Temperatura do vapor condensante no efeito 3	99	°C	(Bonomi, et al., 1985)
Tv4	Temperatura do vapor condensante no efeito 4	86	°C	(Bonomi, et al., 1985)
Tv5	Temperatura do vapor condensante no efeito 5	76	°C	(Bonomi, et al., 1985)
MIn3	Vazão de entrada de licor negro no efeito 3	134,93	t/h	Calculado
TIn1	Temperatura do licor negro na entrada do efeito 1	102	°C	(Bonomi, et al., 1985)
TIn2	Temperatura do licor negro na entrada do efeito 2	66	°C	(Bonomi, et al., 1985)
TIn3	Temperatura do licor negro na entrada do efeito 3	76	°C	(Bonomi, et al., 1985)
TIn4	Temperatura do licor negro na entrada do efeito 4	87	°C	(Bonomi, et al., 1985)
TIn5	Temperatura do licor negro na entrada do efeito 5	77,5	°C	(Bonomi, et al., 1985)
XIn3	Teor de sólidos do licor na entrada do efeito 3	0,165	tsólidos/tsolução	Calculado
Pvc	Pressão na cabeça do último efeito	0.02353	MPa	(Bonomi, et al., 1985)
Tvc	Temperatura na cabeça do último efeito	64	°C	(Bonomi, et al., 1985)
TIneA	Temperatura de entrada no tanque de descarga de licor negro	124	°C	(Bonomi, et al., 1985)
TInsA	Temperatura de saída no tanque de descarga de licor negro	99	°C	(Bonomi, et al., 1985)
TvB	Temperatura no tanque de descarga de vapor	99	°C	(Bonomi, et al., 1985)

dTaC	Varição de temperatura no condensador	20	°C	(Bonomi, et al., 1985)
MveC	Vazão de vapor do ejetor no condensador	2,2	t/h	(Bonomi, et al., 1985)
dhv1	Entalpia de vaporização no efeito 1	2134	MJ/t	(Bonomi, et al., 1985)
dhv2	Entalpia de vaporização no efeito 2	2201	MJ/t	(Bonomi, et al., 1985)
dhv3	Entalpia de vaporização no efeito 3	2259	MJ/t	(Bonomi, et al., 1985)
dhv4	Entalpia de vaporização no efeito 4	2293	MJ/t	(Bonomi, et al., 1985)
dhv5	Entalpia de vaporização no efeito 5	2319	MJ/t	(Bonomi, et al., 1985)
dhvC	Entalpia de condensação no último efeito	2348	MJ/t	(Bonomi, et al., 1985)
dhvA	Entalpia de vaporização no tanque de descarga de licor negro	2259	MJ/t	(Bonomi, et al., 1985)
dhvB	Entalpia de vaporização no tanque de descarga de vapor	2259	MJ/t	(Bonomi, et al., 1985)
Cpa	Calor específico da água	4,187	MJ/t°C	(Bonomi, et al., 1985)
Xln1	Teor de sólidos no licor negro que entra no efeito 1	0,316	tsólidos/t licor negro	(Bonomi, et al., 1985)
R	Fração do licor negro entre os efeitos 2 e 1 que é desviada para a seção de PA	0,132		Calculado

- Vazão de licor na entrada dos efeitos:

$$Mln_1 = \frac{Mln_3 \cdot Xln_3}{Xln_1} \quad (9.1)$$

$$Mln_2 = \frac{Mln_3 \cdot Xln_3}{Xln_2} \quad (9.2)$$

$$Mln_3 = \frac{Mln_3 \cdot Xln_3}{Xln_3} \quad (9.3)$$

$$Mln_4 = \frac{Mln_3 \cdot Xln_3}{Xln_4} \quad (9.4)$$

$$Mln_5 = \frac{Mln_3 \cdot Xln_3}{Xln_5} \quad (9.5)$$

$$Mln'_1 = (1 - R) \cdot Mln_1 \quad (9.6)$$

$$Mln_{eA} = \frac{Mln'_1 \cdot Xln_1}{Xln_{eA}} \quad (9.7)$$

- Balanço de massa nos efeitos:

$$Mln'_1 = Mln_{eA} + Mv_2 \quad (9.8)$$

$$Mln_2 = Mln_1 + Mv_3 \quad (9.9)$$

$$Mln_3 = Mln_4 + Mv_4 \quad (9.10)$$

$$Mln_4 = Mln_5 + Mv_5 \quad (9.11)$$

$$Mln_5 = Mln_2 + Mv_C \quad (9.12)$$

- Balanço de energia nos efeitos desprezando perdas por convecção e radiação:

$$(Mv_3 + Mv_{sA} + Mv_{sB}) \cdot dhv_3 = Mln_3 \cdot cpln_3 \cdot (Tln_4 - Tln_3) + Mv_4 \cdot dhv_4 \quad (9.13)$$

$$Mv_4 \cdot dhv_4 = Mln_4 \cdot cpln_4 \cdot (Tln_5 - Tln_4) + Mv_5 \cdot dhv_5 \quad (9.14)$$

$$Mv5 \cdot dhv5 = Mln5 \cdot cpln5 \cdot (Tln2 - Tln5) + MvC \cdot dhvC \quad (9.15)$$

$$Mv2 \cdot dhv2 = Mln2 \cdot cpln2 \cdot (Tln1 - Tln2) + (Mln2 - Mln1) \cdot dhv3 \quad (9.16)$$

$$Mv1 \cdot dhv1 = Mln1' \cdot cpln1 \cdot (TlneA - Tln1) + Mv2 \cdot dhv2 \quad (9.17)$$

- Balanço de massa no tanque de descarga de licor negro

$$MlneA = MlnsA + MvsA \quad (9.18)$$

- Balanço de energia no tanque de descarga de licor negro

$$MvsA \cdot dhvA = MlneA \cdot cplnA \cdot (TlneA - TlnsA) \quad (9.19)$$

- Teor de sólidos no licor que sai do tanque de descarga de licor negro

$$Xln_{sA} = \frac{Mln_1' \cdot Xln_1}{Mln_{sA}} \quad (9.20)$$

- Balanço de massa no tanque de descarga do vapor

$$Mv1 = McosB + MvsB \quad (9.21)$$

- Balanço de energia no tanque de descarga de vapor

$$MvsB \cdot dhvB = Mv1 \cdot cpa \cdot (Tv1 - TvB) \quad (9.22)$$

- Balanço de energia no condensador

$$MvC \cdot dhvC = MaC \cdot cpa \cdot dTaC \quad (9.23)$$

- Cálculo dos novos cp_{lni}

$$cp_{lni} = 1,46 \cdot Xlni + 4,19 \cdot (1 - Xlni) \quad (9.24)$$

Metodologia de resolução:

1. Estimar um valor inicial para os calores específicos dos licores, cp_{lni} ;

2. Estimar uma vazão de vapor vivo $Mv1$;
3. Calcular a vazão de licor negro que sai do segundo efeito $MIn1$ pela equação (9.1);
4. Calcular vazão de licor negro que vai para o primeiro efeito após retirada para PA $MIn1'$ pela equação (9.6)
5. Calcular vazão de vapor que entra no efeito 2 $Mv2$ pela equação (9.17);
6. Calcular vazão de licor que entra no tanque de descarga de licor $MIneA$ pela equação (9.6);
7. Calcular teor de sólidos do licor que entra no tanque de descarga de licor $XIneA$ pela equação (9.7);
8. Calcular vazão de vapor que sai do tanque de descarga de licor negro $MvsA$ pela equação (9.19);
9. Calcular a vazão de licor negro que sai do tanque de descarga de licor negro $MInsA$ pela equação (9.18)
10. Calcular o teor de sólidos na corrente de licor que sai do tanque de descarga de licor negro $XInsA$ pela equação (9.20);
11. Calcular a vazão de vapor que sai do tanque de descarga de vapor $MvsB$ pela equação (9.22);
12. Calcular a vazão de condensado que sai do tanque de descarga de vapor $McosB$ pela equação (9.21);
13. Calcular a vazão de licor negro que entra no efeito 2 $MIn2$ pela equação (9.16);
14. Calcular a vazão de vapor que entra no efeito 3 $Mv3$ pela equação (9.10);
15. Calcular o teor de sólidos da corrente de licor que entra no efeito 2 $XIn2$ pela equação (9.2);
16. Calcular a vazão de vapor que entra no efeito 4 $Mv4$ pela equação (9.13);
17. Calcular a vazão de licor negro que entra no efeito 4 $MIn4$ pela equação (9.10);
18. Calcular o teor de sólidos da corrente que entra no efeito 4 $XIn4$ pela equação (9.4);
19. Calcular a vazão de vapor que entra no efeito 5 $Mv5$ pela equação (9.14);
20. Calcular a vazão de licor negro que entra no efeito 5 $MIn5$ pela equação (9.11);

21. Calcular o teor de sólidos no licor que entra no efeito 5 XIn5 pela equação (9.5);
22. Calcular a vazão de vapor que entra no condensador MvC pela equação (9.12);
23. Calcular uma outra vazão de vapor que entra no efeito 5 Mv5 pela equação (9.15);
24. Se a vazão Mv5 calculada na etapa 22 for menor que a vazão em 18:
 - a. Recalcular os valores de cplni com os valores obtidos de Xlni pela equação (9.24);
 - b. Aumentar o valor estimado de Mv1 e recalcular a partir da etapa 3 (se o valor de Mv5 da etapa 22 for maior, estimar um valor menor para Mv1).

Tabela 26 – Resultados dos balanços de massa e energia na seção de evaporação

Variável	Descrição	Valor	Unidade	Referências
MIn1	Vazão de licor negro que sai do segundo efeito	70,28	t/h	Calculado
MIn1'	Vazão de licor negro que entra no primeiro efeito	61,00	t/h	Calculado
MIn2	Vazão de licor negro que entra no segundo efeito	84,64	t/h	Calculado
MIn3	Vazão de licor negro que entra no terceiro efeito	134,93	t/h	Calculado
MIn4	Vazão de licor negro que entra no quarto efeito	119,77	t/h	Calculado
MIn5	Vazão de licor negro que entra no quinto efeito	102,99	t/h	Calculado
MIneA	Vazão de licor negro que entra no tanque de descarga de licor negro	41,55	t/h	Calculado
MInSA	Vazão de licor negro que sai do tanque de descarga de licor negro	40,22	t/h	Calculado
Mv1	Vazão de vapor vivo que entra no primeiro efeito	22,03	t/h	Calculado
Mv2	Vazão de vapor que entra no segundo efeito	19,45	t/h	Calculado
Mv3	Vazão de vapor que entra no terceiro efeito	14,36	t/h	Calculado
Mv4	Vazão de vapor que entra no quarto efeito	15,16	t/h	Calculado
Mv5	Vazão de vapor que entra no quinto efeito	16,78	t/h	Calculado
MvsB	Vazão de vapor que sai do tanque de descarga de vapor	1,80	t/h	Calculado
MvC	Vazão de vapor que entra no condensador	18,35	t/h	Calculado
McosB	Vazão de condensado que sai do	20,23	t/h	Calculado

tanque de descarga de vapor				
XIn1	Teor de sólidos do licor na entrada do primeiro efeito	0,316	tsólidos/tsolução	Dado
XIn2	Teor de sólidos do licor na entrada do segundo efeito	0,262	tsólidos/tsolução	Calculado
XIn3	Teor de sólidos do licor na entrada do terceiro efeito	0,165	tsólidos/tsolução	Calculado
XIn4	Teor de sólidos do licor na entrada do quarto efeito	0,186	tsólidos/tsolução	Calculado
XIn5	Teor de sólidos do licor na entrada do quinto efeito	0,216	tsólidos/tsolução	Calculado
XIneA	Teor de sólidos do licor na entrada do tanque de descarga de licor	0,464	tsólidos/tsolução	Calculado
XInsA	Teor de sólidos do licor na saída do tanque de descarga de licor	0,480	tsólidos/tsolução	Calculado

8.7. ETAPA 3 – BALANÇOS DO TANQUE DE MISTURA PRÉ-CONCENTRADOR E DO CONCENTRADOR

Hipótese:

- A vazão de H₂SO₄ adicionada na seção de precipitação ácida contrabalança a vazão de Make-Up de H₂SO₄ necessária para a planta

Tabela 27 – Dados para balanço de massa no tanque de mistura pré-concentrador

Parâmetro	Descrição	Valor	Unidade	Referência
M_{orgpe}	Vazão de orgânicos no licor negro pré- evaporação	11,60	t/h	Calculado
M_{inorgpe}	Vazão de inorgânicos no licor negro pré- evaporação	10,62	t/h	Calculado
MIn^s_A	Vazão de licor negro na saída da seção de evaporação	40,22	t/h	Calculado
R	Fração do licor negro entre os efeitos 2 e 1 que é desviada para a seção de PA	0,132		Calculado
Mc	Vazão de cinzas que entra no tanque de mistura	2,615	t/h	(Bonomi, et al., 1985)
M_{mu}	Make-up de H ₂ SO ₄ no caso original	0,55	t/h	(Bonomi, et al., 1985)
M_{H2SO4}	Vazão de H ₂ SO ₄ utilizado para lavagem	9,00	t/dia	Calculado

- Tanque de mistura pré-concentrador
 - Cálculo da vazão de orgânicos que sai da seção de evaporação

$$M'_{org} = (1 - R) \cdot M_{orgpe} = (1 - 0,132) \cdot 11,60 = 10,07 \text{ t/h}$$

- Cálculo da vazão de inorgânicos que sai da seção de evaporação

$$M_{inorg} = (1 - R) \cdot M_{inorgpe} = (1 - 0,132) \cdot 10,62 = 9,22 \text{ t/h}$$

- Vazão de licor negro na saída do tanque de mistura pré-concentrador

$$M_{ln'} = M_{ln_{SA}} + M_c + (M_{mu} - M_{H_2SO_4}) = 40,22 + 2,615 + (0,55 - \frac{9,00}{24}) = 43,01 \text{ t/h}$$

- Vazão de inorgânicos na saída do tanque de mistura pré-concentrador

$$M'_{inorg} = M_{inorg} + M_c + (M_{mu} - M_{H_2SO_4}) = 9,22 + 2,615 + (0,55 - \frac{9,00}{24}) = 12,01 \text{ t/h}$$

- Teor de sólidos na saída do tanque de mistura pré-concentrador

$$X_{ts'} = \frac{M'_{org} + M'_{inorg}}{M_{ln'}} = \frac{10,07 + 12,01}{43,01} = 0,51$$

- Concentrador

Tabela 28 – Dados para balanço para balanços no concentrador

Parâmetro	Descrição	Valor	Unidade	Referência
X_{tscr}	Teor de sólidos no licor negro na entrada da caldeira de recuperação	0,75	tsólidos/t licor negro	Dado
M_{vap}	Vazão de água evaporada no concentrador no caso original	14,53	t/h	(Bonomi, et al., 1985)
M_v	Vazão de vapor necessário para evaporar M_{vap} no caso original	24,23	t/h	(Bonomi, et al., 1985)

- Vazão de licor negro na entrada da caldeira de recuperação

$$M'_{LN} = \frac{M'_{org} + M'_{inorg}}{X_{tscr}} = \frac{10,07 + 12,01}{0,75} = 29,43 \text{ t/h}$$

- Vazão de água a ser evaporada no concentrador

$$\begin{aligned} M'_{vap} &= (1 - X_{ts'}) \cdot M_{ln'} - (1 - X_{tscr}) \cdot \frac{(M'_{inorg} + M'_{org})}{X_{tscr}} \\ &= (1 - 0,51) \cdot 43,01 - (1 - 0,75) \cdot \frac{(12,01 + 10,07)}{0,75} = 13,57 \text{ t/h} \end{aligned}$$

- Vazão de vapor necessário para evaporação:

$$M_{vc} = \frac{M'_{vap} \cdot M_v}{M_{vap}} = \frac{13,57 \cdot 24,23}{14,53} = 22,65 \text{ t/dia}$$

- Economia de vapor no concentrador com a integração:

$$\Delta M_{v_c} = M_{v_c} - M_v = 24,23 - 22,65 = 1,59 \frac{t}{h} = 38,12 \text{ t/dia}$$

8.8. ETAPA 3 – CALDEIRA INTEGRADA

Utilizando os balanços do item 8.2 pode-se recalculer a quantidade de energia gerada após a integração. Como a quantidade de orgânicos após a integração diminuiu, o PCI foi alterado.

Hipóteses adotadas:

- As frações de carbono, hidrogênio, nitrogênio, Na_2CO_3 , Na_2S , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2SO_4 se mantém as mesmas mesmo após a integração. Mesmo com o uso de CO_2 e H_2SO_4 na integração assume-se que o aumento no teor desses componentes é desprezível.

Dados:

Tabela 29 – Dados para recalculer os balanços na caldeira de recuperação

Parâmetro	Descrição	Valor	Unidade	Referências
M_{org}'	Nova vazão de orgânicos após a integração	10,07	t/dia	Calculada
M_{LN}'	Nova vazão de licor negro na entrada da caldeira de recuperação	29,43	t/dia	Calculada

- Novo teor de orgânicos (X_{org}'):

$$X'_{org} = \frac{M_{org}'}{M_{LN}'} = \frac{10,07}{29,43} = 34,20\%$$

- Novo PCI (PCI'): obtido por consulta ao gráfico do anexo 8.1 para o teor de orgânicos ($X_{org}' = 34,20\%$): 12919,3 MJ/t

- Nova entalpia disponível para geração de vapor (calculada pelos balanços do item 8.2):

$$H' = 4125081,4 \text{ MJ/dia}$$

Valores atualizados para a caldeira:

Tabela 30 – Resultados dos balanços na caldeira de recuperação integrada

Variável	Descrição	Valor	Unidade
(EXC)	Excesso de ar para combustão	25,40	%
(Na ₂) _{LN}	Vazão molar de sódio (como Na ₂) no licor negro	0,104	Mmol/h
(Ox) _{LN}	Vazão molar do elemento oxigênio no licor negro	0,48	Mmol/h
(Ox) _t	Vazão molar de oxigênio teórico necessário para combustão	0,75	Mmol/h
(PC) _{ss}	Calor liberado na queima do licor negro	285209,3	MJ/h
(PCI)In	Poder calorífico inferior do licor negro	12919,3	MJ/t
(S) _{gt}	Porcentagem molar de enxofre (Porcentagem do enxofre que entra com o licor negro e que sai pela chaminé na forma de composto de enxofre)	34,70	%(molar)
(S) _{LN}	Vazão molar de enxofre no licor negro	0,04	Mmol/h
(SO ₂)	Porcentagem molar de SO ₂ (Porcentagem do enxofre que entra com o licor negro e que sai pela chaminé como SO ₂)	0	%(molar)
(V) _{gs}	Vazão volumétrica de gás seco	94669,7	Nm ³ /h
H'	Novo calor disponível para geração de vapor	171878,4	MJ/h
H _{ar}	Entalpia sensível do ar	12305,72	MJ/h
H _{cNa₂S}	Bomba calorimétrica para Na ₂ S	25468,7	MJ/h
H _{cSO₂}	Bomba calorimétrica para SO ₂	0	MJ/h
H _f	Entalpia dos fundidos	10566,1	MJ/h
H _g	Entalpia dos gases	107620,8	MJ/h
H _{LN}	Entalpia sensível do licor negro	7222,89	MJ/h
H _{sop}	Entalpia do vapor para sopragem	10796	MJ/h
M _{fNa₂CO₃}	Vazão de Na ₂ CO ₃ nos fundidos	0	t/h
M _{fNa₂S}	Vazão de Na ₂ S nos fundidos que saem da caldeira	2,10	t/h
M _{fNa₂SO₄}	Vazão de Na ₂ SO ₄ nos fundidos	0,20	t/h
M _{ft}	Vazão total de fundidos que saem da caldeira	9,10	t/h

M_{gCO_2}	Vazão de CO_2	22,43	t/h
M_{gH_2O}	Vazão de vapor de água que sai da caldeira	25,19	t/h
$M_{gNa_2CO_3}$	Vazão de Na_2CO_3 como pó	6,80	t/h
$M_{gNa_2SO_4}$	Vazão de Na_2SO_4	2,14	t/h
M_{gs}	Vazão de gases secos	127,25	t/h
M_{gSO_2}	Vazão de SO_2	0	t/h
M_{gt}	Vazão total gases que saem pelo economizador	154,99	t/h
$M_{Na_2CO_3}$	Vazão de carbonato de sódio	7,44	t Na_2CO_3 /h
M_{Na_2S}	Vazão de sulfeto de sódio	1,91	t Na_2S /h
$M_{Na_2S_2O_3}$	Vazão de tiosulfato de sódio	0	t $Na_2S_2O_3$ /h
$M_{Na_2SO_4}$	Vazão de sulfato de sódio	2,38	t Na_2SO_4 /h
M_{rH_2O}	Vazão de H_2O gerada na combustão	12,32	t/h
M_{ss}	Vazão de sólidos secos	22,08	t sólidos secos/h
X_o	Oxigênio no licor negro seco	0,35	tO/tsólidos
X'_{org}	Novo teor de orgânicos no licor negro	0,342	torgânico/t licor negro

8.9. ETAPA 4 – VERIFICAÇÃO DO VAPOR NECESSÁRIO NA PLANTA

Dados:

Tabela 31 – Dados para os balanços para verificação do vapor necessário na planta após integração

Parâmetro	Descrição	Valor	Unidade	Referências
H'	Entalpia disponível para geração de vapor após a integração	4125081	MJ/dia	Calculado
M_{vt}	Demanda de vapor da planta	2429,02	t/dia	Calculado
M_{vCB}	Vapor produzido na caldeira de biomassa	662,46	t/dia	(Bonomi, et al., 1985)
h_{l152}	Entalpia da água saturada líquida a 152°C e 5 bar	640,4	kJ/kg	(Spirax-Sarco, 2014)
h_{v152}	Entalpia do vapor de água saturado a 152°C e 5 bar	2748,7	kJ/kg	(Spirax-Sarco, 2014)
cp_L	Calor específico da água líquida	4,2	MJ/ton°C	(Bonomi, et al., 1985)
M_{v1}	Vazão de vapor vivo adicionado ao primeiro efeito dos	22,81	t/h	(Bonomi, et al., 1985)

	evaporadores no caso original			al., 1985)
M'_{v1}	Vazão de vapor vivo adicionado ao primeiro efeito dos evaporadores no caso integrado	22,03	t/h	Calculado
ΔM_{vc}	Economia de vapor no concentrador com a integração	38,12	t/h	Calculado

- Nova vazão de vapor produzida na caldeira de recuperação

$$Mv'_{31} = \frac{H'}{cp_L \cdot (152 - 130) + hv_{152} - hl_{152}} = 1874,98$$

- Novo vapor de excesso (Mv_{exc}'):

$$Mv'_{exc} = Mv'_{31} + Mv_{CB} - Mv_t = 108,42 \text{ t/dia}$$

- Economia de vapor nos evaporadores (ΔM_{v1}):

$$\Delta M_{v1} = M_{v1} - M'_{v1} = 18,89 \text{ t/dia}$$

- Vapor de excesso final:

$$M''_{vexc} = M'_{vexc} + \Delta M_{v1} + \Delta M_{vc} = 165,43 \text{ t/d}$$

Resultados:

Tabela 32 – Resultados obtidos para a verificação no vapor

Parâmetro	Descrição	Valor	Unidade
M_{vexc}'	Novo vapor de excesso	108,42	t/dia
ΔM_{v1}	Economia de vapor nos evaporadores	18,89	t/dia
M''_{vexc}	Vapor de excesso final	165,43	t/dia

8.10. ESTIMATIVAS DE PREÇO COM EQUIPAMENTOS

A estimativa foi feita baseada no procedimento geral descrito em (Analysis, 2008). Para isso, dois fatores foram levados em consideração: o efeito da capacidade e o efeito do tempo. Os dados utilizados (Aden, et al., 2002) foram com base no ano de

2002. As seguintes equações foram utilizadas para a correção do custo (Analysis, 2008):

$$\frac{C_{atual}}{C_{original}} = \left(\frac{A_{atual}}{A_{original}} \right)^n$$

$$C_{atual} = C_{original} \left(\frac{I_{atual}}{I_{original}} \right)$$

Em que C representa o custo, A representa as capacidades e I o fator anual. O n é o fator exponencial de custo, e vale geralmente 0,6 para diferentes equipamentos. Na Tabela 33 são listados os dados obtidos de (Aden, et al., 2002) para filtros e tanques:

Tabela 33: Custos de equipamentos similares e suas respectivas capacidades

Equipamento	Referência (ano base 2002)	Vazão (L/h)	Fator anual I (2002)	Fator anual I (2013)
Filtro prensa	\$ 453.375,00	1261,24	395,60	567,60
Tanque	\$ 165.800,00	31840,58	395,60	567,60
Fonte	(Aden, et al., 2002)	(Aden, et al., 2002)	(Chemical Engineering copyright, 2011)	(Chemical Engineering copyright @ 2014 , 2014)

Dos equipamentos da planta projetada, os dois filtros serão aproximados para o filtro prensa da literatura e o reator e os tanques de lavagem e mistura serão aproximados para o tanque da literatura.

Para a comparação de capacidades, utilizou-se a vazão volumétrica em cada equipamento como fator de comparação. Essa é uma boa aproximação no caso de tanques, já para os filtros essa aproximação serve apenas para se obter uma ideia geral do custo. Para a obtenção da vazão volumétrica foi necessário o cálculo da densidade em cada etapa da biorrefinaria, esta foi aproximada pela densidade do licor negro em função do teor de sólidos (X_{TS} , em %) e da temperatura (T, em °C), mesmo nos casos em que havia apenas água e lignina.

Cálculo da densidade do licor negro:

$$\rho_{LN} = 0,734 \cdot 10^{-2} \cdot X_{TS} - 0,185 \cdot 10^{-4} \cdot T \cdot X_{TS} + 0,972$$

A Tabela 34 a seguir apresenta os dados de vazão mássica e densidade estimada para cada corrente.

Tabela 34: Cálculo da vazão volumétrica para a estimativa de custo dos equipamentos

Corrente	Vazão Mássica (t/h)	Teor de sólidos (X_{TS}) (%)	Densidade (t/m ³)	Vazão volumétrica (m ³ /h)
Entrada do reator	9,27	31,6	1,16	8,013
Entrada do 1º filtro	9,27	31,6	1,16	8,013
Volume tanque de lavagem	4,05	36,0	1,22	3,319
Entrada do 2º filtro	4,05	36,0	1,22	3,319
Misturador	134,90	17,2	1,07	125,598

A partir dos dados calculados e da literatura obtém-se uma estimativa geral dos custos com equipamentos, dada na Tabela 35 a seguir.

Tabela 35: Resultados da estimativa de custo dos equipamentos

Equipamento	Escala	Proporção de tamanho (Base/Atual)	Custo original do equipamento	Ano base	Custo Estimado na escala atual para final 2013
1º Filtro	Vazão volumétrica	0,157	\$ 453.375,00	2002	\$ 1.972.670,01
Tanque de lavagem	Vazão volumétrica	9,594	\$ 547.654,00	2002	\$ 202.345,05
2º Filtro	Vazão volumétrica	0,453	\$ 453.375,00	2002	\$ 1.046.253,65
Tanque de mistura	Vazão volumétrica	0,254	\$ 547.654,00	2002	\$ 1.790.163,44
Reator de acidificação	Vazão volumétrica	3,97	\$ 547.654,00	2002	\$ 343.395,00
TOTAL					\$ 5.354.827,14

8.11. FLUXOGRAMA DO PROCESSO E DESCRIÇÃO DAS CORRENTES PARA PLANTA ORIGINAL E PLANTA INTEGRADA

8.11.1 Detalhamento das correntes – Planta original

Tabela 36: Correntes planta original

Corrente	Corrente	Vazão Total	Unidade	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	Teor de sólidos dissolvidos (%)
1	Cavacos	1328,8	t/d	25		
2	Licor branco	1113,7	t/d	70		16,8
3	Licor negro fraco	894,3	t/d	82,4		16
4	Pasta	3336,7	t/d	179,6		
5	Pasta	20000,0	t/d	85		
6	Licor negro fraco	17044,3	t/d	82,4		16
7	Vapor	381,0	t/d	102,4	0,1	
8	Pasta	19990,0	t/d	85		
9	Pasta	3015,4	t/d	76,2		
10	Água	3953,4	t/d	80		
11	Licor negro fraco	20929,0	t/d	82,4		16
12	Rejeito	10,0	t/d	85		
13	Água	3600,0	t/d	25		
14	Vapor excesso	27,6	t/d	102,4	0,1	
15	Licor negro fraco	3884,7	t/d	76		16
16	Licor negro fraco	2990,4	t/d	76		16
17	Vapor	547,5	t/d	143	0,4	
18	Licor negro forte	996,8	t/d	99		48
19	Condensado limpo	502,8	t/d	99		
20	Vapor + condensado sujos	2038,3	t/d	70		
21	Licor negro forte	1072,8	t/d	71,6		52
22	Pó (cinzas recuperadas)	62,8	t/d	200		
23	Vapor	581,6	t/d	135	0,4	
24	Condensado	581,6	t/d	135		
25	Condensado	348,6	t/d	130		
26	Licor negro concentrado	724,2	t/d	130		75
27	Ar de combustão	2600000,0	m3/d	25		
28	Água	1981,9	t/d	130		
29	Gás	2268862,7	m3/d	200		
30	Gás limpo	2268862,7	m3/d	200		

31	Vapor	1981,9	t/d	152	5,1	
32	Fundidos	223,9	t/d	800		
33	Vapor	18,7	t/d	100	0,1	
34	Licor verde	1569,3	t/d	102		
35	Licor branco fraco	1361,1	t/d	74		3,6
36	Dregs	3,1	t/d	80		
37	Condensado secundário	72,0	t/d	70		
38	Dregs	53,0	t/d	60		
39	Licor verde fraco	22,3	t/d	60		2,2
40	Licor verde clarificado	1565,0	t/d	90		19,4
41	Cal (make-up)	8,4	t/d	25		
42	Cal	103,3	t/d	25		
43	Licor branco	1668,5	t/d	95		
44	Rejeito	8,2	t/d	80		
45	Licor branco forte	1186,9	t/d	80		16,7
46	Lama de cal	481,6	t/d	80		
47	Lama de cal	479,6	t/d	75		
48	Licor branco fraco	1340,7	t/d	75		
49	Lama de cal	271,5	t/d	60		3,7
50	Solução do lavador	591,6	t/d	77		
51	Solução do filtro	474,1	t/d	72,7		1,8
52	Condensado secundário	612,0	t/d	70		
53	Gás limpo	450000,0	m3/d	77		
54	Vapor	638,1	t/d	183,2	1	
55	Condensado	638,1	t/d	183,2		
56	Água	1,0	t/d	25		
57	Sulfato (make-up)	13,2	t/d	25		
58	Condensado secundário	266,0	t/d	70		
59	Gás	410000,0	m3/d	200		
60	Óleo Combustível	16,2	t/d	25		
61	Condensado secundário	273,0	t/d	70		
62	Cal regenerada	103,3	t/d	200		
63	Ar de combustão	230000,0	m3/d	25		
64	Água branca	2877,9	t/d	60		
65	Água	3906,7	t/d	60		
66	Vapor	230,0	t/d	135	0,4	
67	Água	6295,0	t/d	60		
68	Cloro	8,7	t/d	25		
69	Leite de cal	62,4	t/d	25		
70	Hipoclorito	268,9	t/d	25		
71	Dióxido de cloro	390,0	t/d	25		
72	Dióxido de enxofre	1881,6	t/d	25		
73	Pasta branqueada	3750,0	t/d	68		

74	Efluentes	15186,6	t/d	50		
75	Água branca	21186,7	t/d	60		
76	Água branca	18308,8	t/d	60		
77	Pasta úmida	872,1	t/d	44		
78	Vapor	173,0	t/d	135	0,4	
79	Condensado	173,0	t/d	135		
80	Pasta	735,3	t/d	70		
81	Água evaporada	136,8	t/d	95		
82	Licor negro	2603,9	t/dia	87		18,4
83	Licor negro	2260,6	t/dia	77,5		21,2
84	Licor negro	1882,2	t/dia	66		25,4
85	Licor negro	1513,4	t/dia	102		31,6
86	Licor negro	1029,9	t/dia	124		46,5
87	Vapor	483,6	t/dia	120		
88	Vapor	368,8	t/dia	99		
89	Vapor	386,5	t/dia	86		
90	Vapor	343,3	t/dia	76		
91	Vapor	378,4	t/dia	64		
92	Condensado limpo	547,5	t/dia	143		
93	Condensado sujo	483,6	t/dia	120		
94	Condensado sujo	446,5	t/dia	99		
95	Condensado sujo	386,5	t/dia	86		
96	Condensado sujo	343,3	t/dia	76		
97	Condensado sujo	378,4	t/dia	64		
98	Condensado sujo	33,1	t/dia	99		
99	Condensado limpo	44,6	t/dia	99		
100	Água	10609,2	t/dia	10		
101	Água	10609,2	t/dia	30		

8.11.2 Detalhamento das correntes – Planta integrada

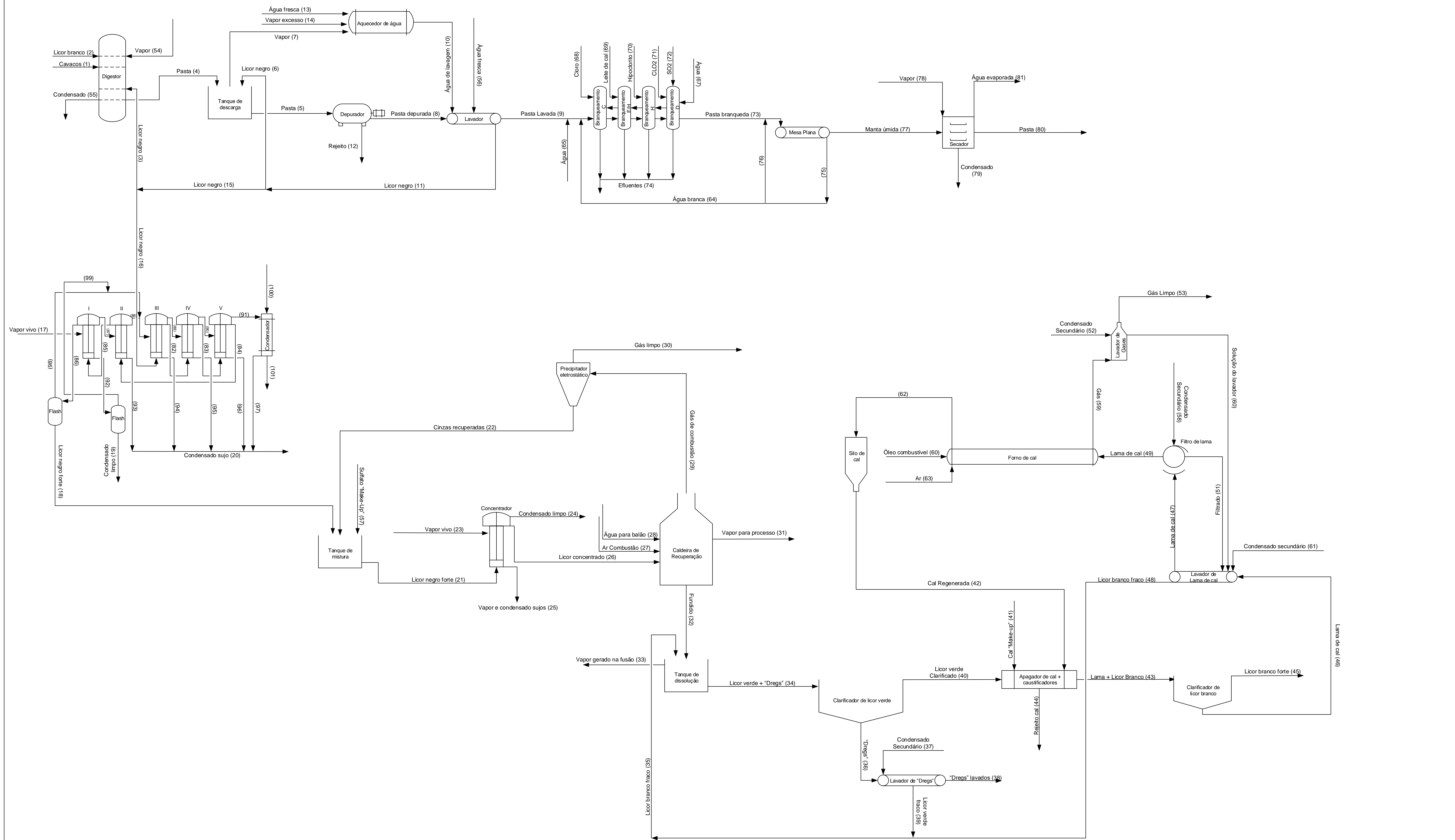
Tabela 37: Correntes planta integrada

Corrente	Corrente	Vazão Total	Unidade	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	Teor de sólidos dissolvidos (%)
1	Cavacos	1328,8	t/d	25		
2	Licor branco	1113,7	t/d	70		16,8
3	Licor negro fraco	894,3	t/d	82,4		16
4	Pasta	3336,7	t/d	179,6		
5	Pasta	20000,0	t/d	85		
6	Licor negro fraco	17044,3	t/d	82,4		16
7	Vapor	381,0	t/d	102,4	0,1	
8	Pasta	19990,0	t/d	85		
9	Pasta	3015,4	t/d	76,2		
10	Água	3953,4	t/d	80		
11	Licor negro fraco	20929,0	t/d	82,4		16
12	Rejeito	10,0	t/d	85		
13	Água	3600,0	t/d	25		
14	Vapor excesso	27,6	t/d	102,4	0,1	
15	Licor negro fraco	3884,7	t/d	76		16
16	Licor negro fraco	2990,4	t/d	76		16
17	Vapor	528,6	t/d	143	0,4	
18	Licor negro forte	965,3	t/d	99		47,95183407
19	Condensado limpo	502,8	t/d	99		
20	Vapor + condensado sujos	2093,5	t/d	70		
21	Licor negro forte	1032,2	t/d	71,6		51,32860019
22	Pó (cinzas recuperadas)	62,8	t/d	200		
23	Vapor	543,5	t/d	135	0,4	
24	Condensado	543,5	t/d	135		
25	Condensado	325,8	t/d	130		
26	Licor negro concentrado	706,4	t/d	130		75
27	Ar de combustão	2600000,0	m3/d	25		
28	Água	1875,0	t/d	130		
29	Gás	2268862,7	m3/d	200		
30	Gás limpo	2268862,7	m3/d	200		
31	Vapor	1875,0	t/d	152	5,1	

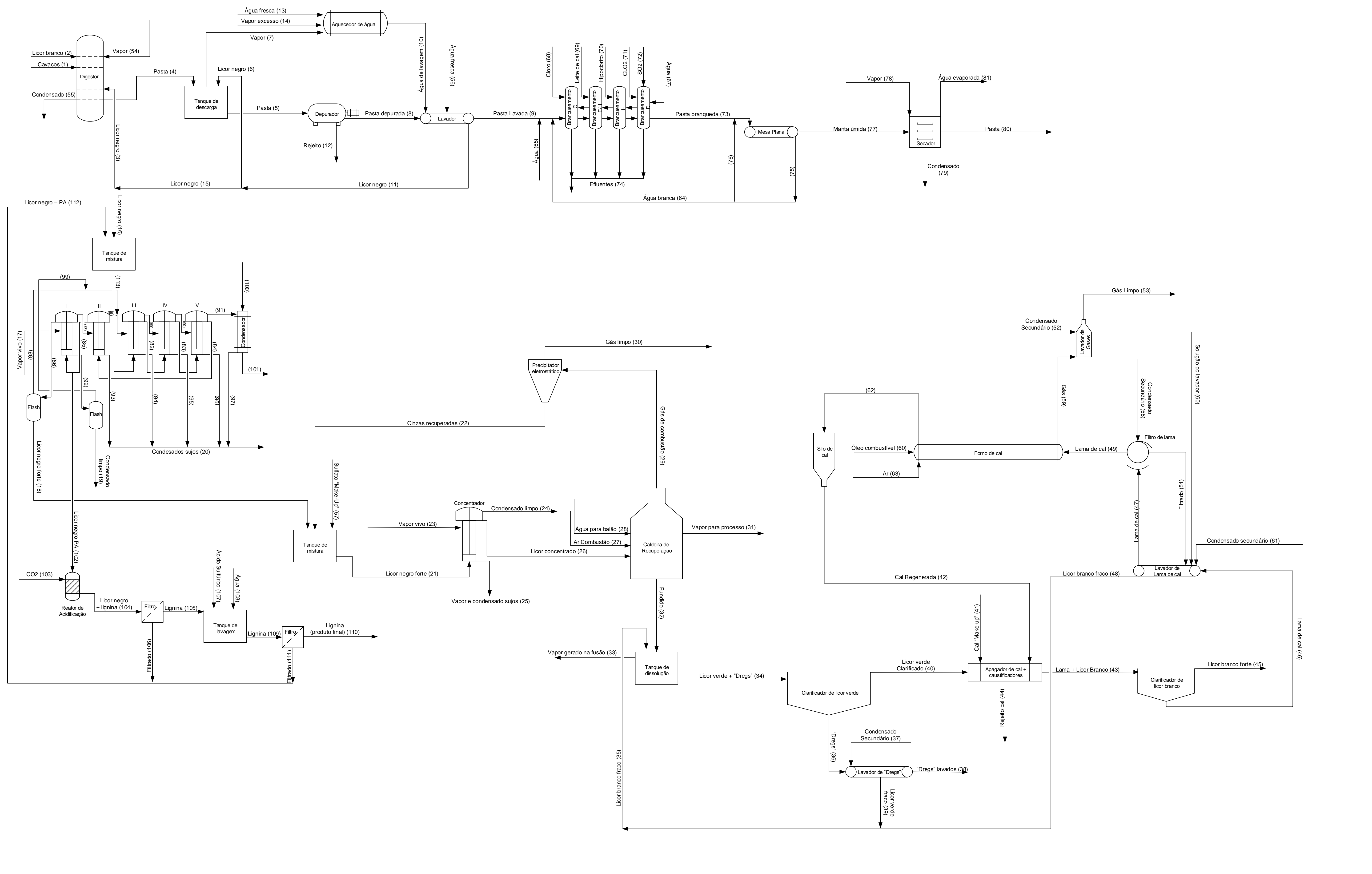
32	Fundidos	223,9	t/d	800		
33	Vapor	18,7	t/d	100	0,1	
34	Licor verde	1569,3	t/d	102		
35	Licor branco fraco	1361,1	t/d	74		3,6
36	Dregs	3,1	t/d	80		
37	Condensado secundário	72,0	t/d	70		
38	Dregs	53,0	t/d	60		
39	Licor verde fraco	22,3	t/d	60		2,2
40	Licor verde clarificado	1565,0	t/d	90		19,4
41	Cal (make-up)	8,4	t/d	25		
42	Cal	103,3	t/d	25		
43	Licor branco	1668,5	t/d	95		
44	Rejeito	8,2	t/d	80		
45	Licor branco forte	1186,9	t/d	80		16,7
46	Lama de cal	481,6	t/d	80		
47	Lama de cal	479,6	t/d	75		
48	Licor branco fraco	1340,7	t/d	75		
49	Lama de cal	271,5	t/d	60		3,7
50	Solução do lavador	591,6	t/d	77		
51	Solução do filtro	474,1	t/d	72,7		1,8
52	Condensado secundário	612,0	t/d	70		
53	Gás limpo	450000,0	m3/d	77		
54	Vapor	638,1	t/d	183,2	1	
55	Condensado	638,1	t/d	183,2		
56	Água	1,0	t/d	25		
57	Sulfato (make-up)	4,2	t/d	25		
58	Condensado secundário	266,0	t/d	70		
59	Gás	410000,0	m3/d	200		
60	Óleo Combustível	16,2	t/d	25		
61	Condensado secundário	273,0	t/d	70		
62	Cal regenerada	103,3	t/d	200		
63	Ar de combustão	230000,0	m3/d	25		
64	Água branca	2877,9	t/d	60		
65	Água	3906,7	t/d	60		
66	Vapor	230,0	t/d	135	0,4	
67	Água	6295,0	t/d	60		
68	Cloro	8,7	t/d	25		
69	Leite de cal	62,4	t/d	25		
70	Hipoclorito	268,9	t/d	25		
71	Dióxido de cloro	390,0	t/d	25		

72	Dióxido de enxofre	1881,6	t/d	25		
73	Pasta branqueada	3750,0	t/d	68		
74	Efluentes	15186,6	t/d	50		
75	Água branca	21186,7	t/d	60		
76	Água branca	18308,8	t/d	60		
77	Pasta úmida	872,1	t/d	44		
78	Vapor	173,0	t/d	135	0,4	
79	Condensado	173,0	t/d	135		
80	Pasta	735,3	t/d	70		
81	Água evaporada	136,8	t/d	95		
82	Licor negro	2874,4	t/dia	87		18,6
83	Licor negro	2471,7	t/dia	77,5		21,6
84	Licor negro	2031,3	t/dia	66		26,2
85	Licor negro	1686,6	t/dia	102		31,6
86	Licor negro	997,3	t/dia	124		46,4
87	Vapor	466,8	t/dia	120		
88	Vapor	344,7	t/dia	99		
89	Vapor	363,8		86		
90	Vapor	402,6		76		
91	Vapor	440,4		64		
92	Condensado limpo	528,6	t/dia	143		
93	Condensado sujo	466,8	t/dia	120		
94	Condensado sujo	419,9	t/dia	99		
95	Condensado sujo	363,8	t/dia	86		
96	Condensado sujo	402,6	t/dia	76		
97	Condensado sujo	440,4	t/dia	64		
98	Condensado sujo	32,0	t/dia	99		
99	Condensado limpo	43,1	t/dia	99		
100	Água	12348,3	t/dia	10		
101	Água	12348,3	t/dia	30		
102	Licor negro PA	222,6	t/dia	102		
103	CO2	8,4	t/dia	80		
104	Licor negro + lignina	222,6	t/dia	80		
105	Lignina	36,8	t/dia	80		
106	Filtrado	185,8	t/dia	80		
107	Ácido Sulfúrico	9,0	t/dia	25		
108	Água	51,4	t/dia	25		
109	Lignina	97,2	t/dia	25		
110	Lignina final	35,1	t/dia	25		70,0
111	Filtrado	62,1	t/dia	25		
112	Licor negro PA	247,8	t/dia	80		22,1
113	Licor negro	3238,2	t/dia	76		16,5

8.11.3 Fluxogramas da planta original e integrada



Amanda Martinez e Ingrid Nakamura RESPONSÁVEL		18 / 08 / 2014 DATA		<input checked="" type="checkbox"/> APROVADO P/ PROJETO <input type="checkbox"/> PRELIMINAR <input type="checkbox"/> CERTIFICADO <input type="checkbox"/> PARA APROVAÇÃO	
CLIENTE				PROJETO ESTUDO DA INTEGRAÇÃO DE UMA BIOPROCESSARIA FLORESTAL EM UMA INDÚSTRIA DE CELULOSE	
DESENHISTA		ING		18/08/2014	
CONFERIDO		AMA		18/08/2014	
APROVADO				SEM ESCALA	
DESENHO				REVISÃO	
				0	
OS DIREITOS AUTORAIS DESTES DESENHOS ESTÃO PROTEGIDOS NOS TERMOS DA LEGISLAÇÃO VIGENTE					
0		18/08/2014		EMISSÃO INICIAL	
REV.		DATA		MODIFICAÇÃO	
				VAS	
				ASS.	



Amanda Martinez e Ingrid Nakamura RESPONSÁVEL		18 / 08 / 2014 DATA		<input checked="" type="checkbox"/> APROVADO/P/ PROJETO <input type="checkbox"/> PRELIMINAR <input type="checkbox"/> CERTIFICADO <input type="checkbox"/> PARA APROVAÇÃO	
CLIENTE			PROJETO ESTUDO DA INTEGRAÇÃO DE UMA BIOPREPARAÇÃO FLORESTAL EM UMA INDÚSTRIA DE CELULOSE		
DESENHISTA ING 18/08/2014			ESCALA		
CONFERIDO AMA 18/08/2014			SEM ESCALA		
APROVADO			REVISÃO		
DESENHO			0		
TÍTULO FLUXOGRAMA DE PROCESSO CASO INTEGRADO TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO – ANEXO 8.11					

OS DIREITOS AUTORAIS DESTES DESENHOS ESTÃO PROTEGIDOS NOS TERMOS DA LEGISLAÇÃO VIGENTE		0 REV.	18/08/2014 DATA	EMISSÃO INICIAL MODIFICAÇÃO	VAS ASS.
--	--	-----------	--------------------	--------------------------------	-------------