

# PROPOSTA DE PLANTA PILOTO DE CELULOSE NANOCRISTALINA INTEGRADA A UMA FÁBRICA DE POLPA BRANQUEADA UTILIZANDO SIMULAÇÃO EM ASPEN PLUS

**Autores:** Caio César Zandonadi Nunes<sup>1</sup>, Gabriel Domingues Gonçalves<sup>1</sup>, Guilherme Oliveira Daflon<sup>1</sup>, Thúlio Basílio de Oliveira<sup>1</sup>, Walas Xavier Martins Júnior<sup>1</sup>, Taís de Araújo Andrade<sup>1</sup>, Sarah Botelho Carvalho<sup>2</sup>, Felipe Paixão Cristelli<sup>3</sup>, José Mauro de Almeida<sup>4</sup>, Fábio de Ávila Rodrigues<sup>1</sup>, Deusanilde de Jesus Silva<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa. Brasil

<sup>2</sup> Ajinomoto do Brasil Indústria e Comércio de Alimentos. Brasil

<sup>3</sup> CENIBRA S.A. Brasil

<sup>4</sup> Departamento de Engenharia Florestal. Universidade Federal de Viçosa. Brasil

## RESUMO

A biorrefinaria lignocelulósica tem como objetivo agregar valor aos constituintes da madeira a partir de transformações físicas e químicas para a obtenção de materiais/produtos intermediários ou de bens de consumo que apresentem viabilidade técnica e econômica e que atendam aos requisitos de sustentabilidade social e ambiental. Esses materiais têm o potencial de ampliar a diversidade de produtos, com melhorias aos existentes ou desenvolvimento de novos, para atender às necessidades da sociedade. Dentre os novos materiais potenciais de base florestal, podem ser citados as ligninas e as nanoceluloses. A obtenção, a modificação e o desenvolvimento de novas aplicações para a lignina, em geral, já são um fato para os grandes grupos produtores de polpa celulósica no Brasil. Entre as nanoceluloses cristalina e fibrilada, essa última vem ganhando mais destaque em termos de aplicação comercial, por apresentar processo relativamente mais simples e de elevado rendimento de produção, fazendo com que esses mesmos grupos a utilizem associada à produção de papéis para ganhos em propriedades específicas ou para outras aplicações, como na área de cosméticos e farmacêutica. Por outro lado, os estudos visando a implantação de unidades de celulose nanocristalina (CNC) em escala comercial são ainda iniciais devido ao seu rendimento baixo e à maior complexidade para a sua obtenção, quando comparada à fibrilada, apesar de existirem muitos trabalhos publicados sobre a sua obtenção e suas aplicações, bem como, algumas plantas pilotos em outros países. Embora 50% a 70% da celulose presente na madeira estejam na

forma cristalina, os métodos de isolamento, tanto em escala de laboratório quanto em escala piloto, alcançam rendimentos baixos, em torno de 25% a 35%. Além disso, o método mais utilizado para obtenção é a hidrólise com ácido mineral, em especial o ácido sulfúrico, fazendo com que haja geração de grande quantidade de efluente ácido. Dessa forma, alinhado com o conceito de biorrefinaria, a partir de resultados de estudos preliminares para a obtenção de dispersão de nanocristais de celulose desenvolvidos experimentalmente e de dados fornecidos pela indústria de celulose e disponíveis na literatura, este trabalho tem como objetivo propor uma planta piloto para a produção de celulose nanocristalina integrada a uma fábrica de celulose kraft branqueada de eucalipto, utilizando simulação em Aspen Plus. Adicionalmente, também foram elaboradas análises econômica e de sensibilidade do aumento da capacidade produtiva da planta simulada. Para uma capacidade produtiva de 100 kg CNC/dia, a análise econômica apontou lucro anual de R\$ 7.973.293 e período de retorno de 1,48 ano, demonstrando ser um investimento bastante promissor.

**Palavras-chave:** Celulose nanocristalina; ASPEN PLUS; planta piloto; recuperação do ácido sulfúrico; biorrefinaria.

## INTRODUÇÃO

A biomassa lignocelulósica é composta por três elementos principais: celulose, hemiceluloses e lignina. Enquanto a lignina extraída da madeira é normalmente queimada para geração de vapor e energia em fábricas de polpa kraft,

grande parte da celulose e das hemiceluloses são utilizadas na forma de polpa branqueada para produção dos diversos tipos de papéis e de outros produtos. Recentemente, com a crescente tendência de diversificação das fábricas do setor, estudos propondo novos produtos de origem lignocelulósicos têm sido feitos.

Dentre os possíveis produtos das biorrefinarias de lignocelulósicos, as nanoceluloses têm se destacado devido à sua flexibilidade para modificações químicas, propriedades físicas e inúmeras aplicações (Seabra *et al.*, 2018). Desses nanomateriais, destacam-se a celulose nanofibrilada, obtida por tratamentos mecânicos da polpa, e a celulose nanocristalina, obtida por tratamentos químicos ou enzimáticos (Moon *et al.*, 2011).

Nanocristais de celulose (NCC) são as regiões cristalinas das fibras celulósicas, geralmente isoladas do restante da parede celular por hidrólise ácida (Reação 1).



Após as reações que ocorrem com as cadeias celulósicas na região amorfa durante a hidrólise com ácido sulfúrico, as regiões cristalinas, menos reativas, são liberadas, sendo então denominadas de nanocristais de celulose. Quando isoladas, essas nanopartículas apresentam características como elevada rigidez (módulo de Young até 140 GPa), elevada área superficial (~ 250 m<sup>2</sup>/g) e elevada resistência à tração (7.500 MPa) (Nasseri *et al.*, 2020; Mariano, El Kissi e Dufresne, 2014). Devido a essas propriedades, a celulose nanocristalina vem sendo estudada como material de reforço em matrizes poliméricas, carreador de fármacos na indústria farmacêutica, matriz de suporte para catalisadores, estabilizadores de suspensão na indústria alimentícia e para melhoria das propriedades de barreiras na fabricação de papel (Mu *et al.*, 2019; Xie *et al.*, 2018; Duran, Lemes e Seabra, 2012; George e Sabapathi, 2015; Santana *et al.*, 2019; Silva e D'Almeida, 2009). Apesar do seu potencial para diversas aplicações, a celulose nanocristalina ainda não é produzida em larga escala. Atualmente, a empresa com maior produção a nível global, a CelluForce, tem capacidade produtiva de 1 tonelada/dia, seguida por Alberta Innovates Technology Futures e USDA Forest Products Lab, com capacidade de apenas 20 e 10 kg/dia, respectivamente (Reid, Villalobos e Crasnton, 2016).

Um dos principais obstáculos para o aumento da produção é a dificuldade do *scale-up* da etapa laboratorial para industrial. O estudo da simulação de processos permite o planejamento das etapas produtivas, obtendo-se balanços de massa e energia e parâmetros operacionais, bem como estimativas de tamanho de equipamentos e custos, tanto de implantação quanto operacionais. Além disso, simulações permitem alterar variáveis operacionais e observar os seus efeitos ao longo da cadeia produtiva. O software ASPEN PLUS é uma ferramenta de modelagem de processos bas-

tante utilizado para design, monitoramento e otimização pelas indústrias químicas. Porém, a literatura ainda é restrita para estudos de simulação para plantas de celulose nanocristalina. Estudo semelhante ao proposto no presente trabalho foi desenvolvido por Qing *et al.* (2020), em que foi realizada a simulação em ASPEN PLUS de uma planta piloto utilizando resíduos de biomassa como matéria-prima. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi o de propor uma planta piloto de celulose nanocristalina integrada a uma planta de polpa celulósica utilizando simulação em ASPEN PLUS. Análises econômica e de sensibilidade do aumento da capacidade produtiva da planta simulada, também foram consideradas.

## MÉTODOS

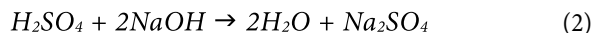
Para este estudo, utilizou-se os resultados de trabalhos anteriores de Andrade *et al.* (2022), em que se avaliou a produção de celulose nanocristalina em escala laboratorial com foco no reaproveitamento dos efluentes ácidos da etapa de hidrólise. A partir desse estudo, juntamente com informações da literatura e de profissionais da indústria, foi utilizado o software ASPEN PLUS para simulação de uma planta piloto de celulose nanocristalina com capacidade produtiva de 100 kg/dia. Além disso, também foram elaboradas análise econômica e análise de sensibilidade do aumento da capacidade produtiva para a CNC.

Para a simulação, polpa branqueada, obtida pelo processo kraft com teor absolutamente seco de 85%, foi utilizada como matéria-prima. Por se tratar de uma polpa branqueada, considerou-se que não há lignina na alimentação.

A polpa e ácido sulfúrico 65% (m/m) na razão polpa:ácido 1:10 g/mL foram alimentados a um tanque misturador (MIX-1) e encaminhados para um trocador de calor (HX-1) que eleva a temperatura até 50 °C (Figura 1). Posteriormente, a mistura alimenta o reator (RSTOIC-1), iniciando a reação de hidrólise do ácido sulfúrico com a celulose presente na polpa, conforme a Reação 1. As representações da celulose e da hemicelulose no software foram realizadas a partir de seus monômeros constituintes, conforme trabalho de Montenegro *et al.* (2019) e Ibrahim *et al.* (2017). Dessa forma, a hemicelulose foi representada por C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>, enquanto a celulose por C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>. Essa representação pode ser utilizada uma vez que o software possui todos os dados termodinâmicos dessas moléculas.

A mistura que deixa o reator contendo nanocristais de celulose e produtos da hidrólise segue para um misturador (MIX-2), onde é adicionado 3,8 vezes a quantidade de água em volume de ácido inicial para extinção da reação. Posteriormente, é conduzida para a primeira centrifugação (CENT-1), na qual o ácido sulfúrico é separado dos nanocristais de celulose em suspensão. Foram propostos dois ciclos de centrifugação que foram suficientes para recuperar mais de 90% do ácido utilizado (Andrade *et al.*, 2022).

Após a segunda centrifugação (CENT-2), o ácido sulfúrico restante é diluído (MIX-3) e neutralizado em um reator estequiométrico (RSTOIC-2), utilizando-se hidróxido de sódio, conforme a Reação 2. De acordo com Sousa (2020), a adição de hidróxido de sódio à dispersão de NCC facilita a futura redispersão após secagem, sem modificar as características de interesse.



A corrente contendo os NCC seguiu para um sistema de filtração (FILT) com o objetivo de separar os produtos de interesse da suspensão. Após a filtração, a corrente com os NCC é então liofilizada (SEP-1). A liofilização foi representada com a utilização de um separador ideal, uma vez que a simulação dessa etapa no software ASPEN PLUS é complexa. A corrente que passa pelo filtro foi encaminhada para outro separador (SEP-2), que isola o sulfato de sódio das impurezas, podendo também ser vendido como produto secundário.

A simulação foi feita considerando condições de pressão ambiente (1 atm) e temperatura de 25 °C até o primeiro aquecedor que eleva a temperatura do sistema a 50 °C. As condições operacionais do sistema de separação são apresentadas na Tabela 1. As frações de separação basearam-se no trabalho de Andrade *et al.* (2022). Para a realização da simulação, foi necessário adotar um pacote termodinâmico. Para realização dos cálculos termodinâmicos, utilizou-se o modelo UNIQUAC (UNIversal QUASI-Chemical), que oferece boa precisão na representação de equilíbrio líquido-líquido (ELL), equilíbrio líquido-vapor (ELV) e equilíbrio-líquido-líquido-vapor (ELLV). Os dados necessários para alimentação do software, como consumo específico de ácido e concentração dos efluentes após centrifugação, foram obtidos dos experimentos laboratoriais anteriores citados (Andrade *et al.*, 2022).

**Tabela 1. Condições operacionais das etapas de separação da planta piloto de obtenção de NCC**

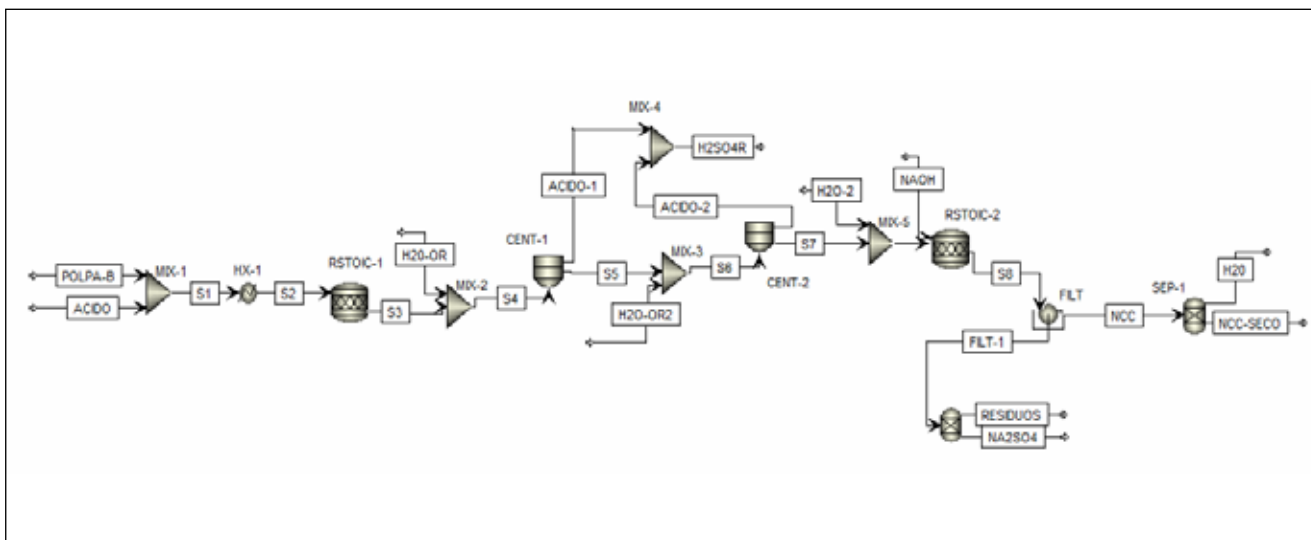
Primeira centrifugação	
Fração de líquido para corrente de líquido:	0,757
Fração de sólidos para corrente de sólidos:	1
Eficiência de separação:	1
Segunda centrifugação	
Fração de líquido para corrente de líquido:	0,612
Fração de sólidos para corrente de sólidos:	1
Eficiência de separação:	1
Filtração	
Fração de líquido para corrente de líquido:	0,900
Fração de sólidos para corrente de sólidos:	1
Eficiência de separação	1

**RESULTADOS E DISCUSSÃO**

**Simulação do processo**

O diagrama de fluxo de processos da planta de celulose nanocristalina proposta é mostrada na Figura 1 e os fluxos mássicos mais relevantes para o processo na Tabela 2. Como os balanços de massa obtidos pela simulação foram similares aos dados experimentais, as considerações adotadas foram tidas como validadas.

Após a segunda centrifugação, cerca de 5.800 kg de ácido sulfúrico são recuperados, os quais representam pouco mais



**Figura 1. Diagrama de fluxo de processo**

de 90% da quantidade inicial. O reaproveitamento do ácido usado pode ser realizado, principalmente, em duas etapas das plantas de celulose e papel: nos estágios ácidos de branqueamento e no controle de pH dos efluentes para tratamento, anterior à etapa biológica.

Atualmente, celulose nanocristalina ainda não é produzida em escala industrial, utilizando um processo definido e consolidado, como a polpação kraft. Nesse contexto, o estudo da simulação de processos permite estimar os lucros e os custos de diferentes rotas industriais para a produção de celulose nanocristalina, em diversas escalas. Apesar disso, a utilização de softwares de simulação ainda é restrita, principalmente à indústria petroquímica, e somente alguns poucos trabalhos dentro do ramo da celulose e papel empregaram tais softwares. Assim, o presente trabalho foi idealizado para propor um esboço de um possível processo de produção de CNC que pode ser melhorado e otimizado posteriormente.

### Análise econômica

As cotações dos reagentes e produtos foram baseadas em dados da literatura ou obtidos por meio de informações de profissionais da indústria. A Tabela 3 exibe a cotação dos principais reagentes e a Tabela 4 resume os custos do processo, bem como o lucro dos produtos e período de retorno.

Como a produção de CNC ainda não é consolidada, não é possível estabelecer com precisão uma precificação adequada. Assis *et al.* (2017) reportou um preço mínimo de venda de 7.200 \$/ton; Qing *et al.* (2020), por sua vez, o valor de 1.320 \$/kg. Além disso, alguns laboratórios, como o da Universidade de Maine e o Cellulose Lab, fornecem CNC em pequenas quantidades, com o preço variando de 2,50 a 35,0 \$/g, equivalente a 2.500 a 35.000 \$/kg, desconsiderando a queda do preço com o aumento da produção. Dessa forma, os valores observados diferem entre si em mais de 1.000 vezes e optou-se por um preço médio de 300\$/kg.

A análise econômica calculada pelo ASPEN forneceu dados importantes como custo de capital total, total de vendas dos produtos e período de retorno. Nesse caso, o período de retorno foi de 1,48 ano, o que indica grande viabilidade para o processo.

É importante ressaltar que, como o mercado de celulose nanocristalina ainda não foi consolidado em níveis industriais, não foi possível realizar sua cotação de forma inteiramente precisa.

Além disso, foi elaborada também uma análise de sensibilidade para avaliar como o aumento da quantidade de polpa processada influencia a produção da CNC e os custos operacionais do processo (Figura 2). A análise de sensibilidade é uma ferramenta do ASPEN PLUS que permite avaliar como o processo se comporta com a variação de alguma entrada.

A partir da análise realizada, conclui-se que tanto a produção de CNC quanto os custos operacionais aumentam linearmente com o aumento da quantidade de polpa processada, porém os custos se elevam em proporções menores. Nesse caso, para um aumento em dez vezes da capacidade produtiva, o software indicou aumento de apenas 27% para os custos operacionais. Dessa forma, a produção em larga escala de CNC se mostra ainda mais interessante economicamente, uma vez que, desconsiderando outros fatores, os lucros aumentariam em maior quantidade que os custos.

### CONCLUSÕES

Tendo em vista que a simulação foi planejada de forma a se assemelhar com trabalhos desenvolvidos anteriormente em âmbito laboratorial, conclui-se que os objetivos iniciais foram alcançados. Para a planta piloto de celulose nanocristalina proposta de 100 kg/dia, o lucro anual e o período de retorno encontrados na análise econômica foram de R\$ 7.973.293 e 1,48 ano, respectivamente, indicando grande viabilidade. Além disso, a análise de sensibilidade do aumento da capacidade produtiva revela que, desconsiderando fatores de aumento de escala, os

**Tabela 2. Fluxo mássico das principais correntes do processo simulado**

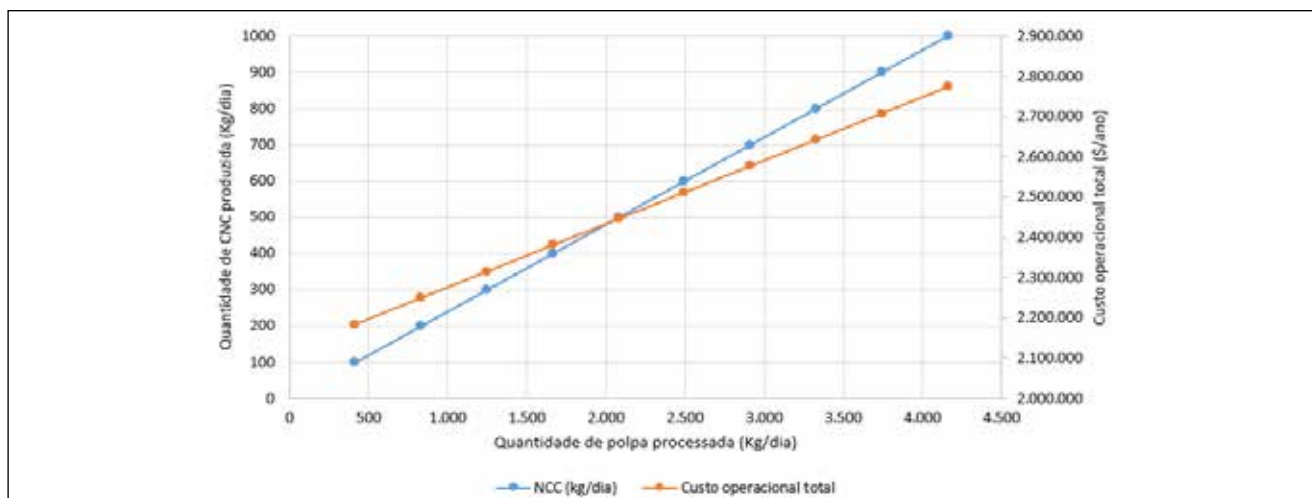
Equipamento	MIX-1		RSTOIC-2	SEP-3
Nome da corrente	Polpa	Ácido	NaOH	CNC-seca
Fluxo (kg/dia)	462	6.436	20,65	100

**Tabela 3. Cotação dos principais reagentes e matéria-prima**

	Polpa	Ácido	NaOH
Preço (\$/ton)	800	178 [13]	400

**Tabela 4. Custos do processo e lucro dos produtos**

Tipo	Valor
Custo de capital total (\$)	3.824.450
Custo com equipamentos (\$)	238.000
Custo Total Instalado (\$)	759.500
Custo operacional total (\$/ano)	2.183.670
Custo total com matérias-primas (\$/ano)	787.537
Total de vendas dos produtos (\$/ano)	10.944.500
Lucro (\$/ano)	7.973.293
Período de retorno (ano)	1,48



**Figura 2. Análise de sensibilidade do aumento da capacidade produtiva**

lucros do processo crescem em maior quantidade que os custos para maiores quantidades, demonstrando que a produção em larga escala aumentaria a viabilidade econômica.

Assim, acredita-se que, apesar de ainda existirem poucos estudos específicos, é interessante comercialmente integrar uma unidade piloto de produção de celulose nanocristalina a uma fábrica de polpa de celulose branqueada.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos aos órgãos de financiamento Fapemig e CNPq e aos parceiros da indústria que possibilitaram a realização deste trabalho tanto em etapa laboratorial quanto na simulação. Os autores também agradecem aos profissionais Júlio Costa e Camilla Abbati de Assis, pelas informações que contribuíram para a precisificação da celulose nanocristalina. ■

## REFERÊNCIAS

- Andrade, T. A., Carvalho, S. B., Magalhães, A. L. S., Prates, B. G., Almeida, J. M., Cristelli, F. P., Silva, D. J. "Estudo laboratorial para proposição de uma unidade piloto de celulose nanocristalina integrada com uma indústria de celulose: em foco, o insumo ácido sulfúrico". In: *Congresso Internacional de Celulose e Papel*, 54, 2022. (Em submissão).
- Assis, C. A., Houtman, C., Phillips, R., Bilek, E. M.; Rojas, O. J., Pal, L., Peresin, M. S., Jameel, H., Gonzalez, R. "Conversion Economics of Forest Biomaterials: risk and financial analysis of CNC manufacturing". *Biofuels, Bioproducts And Biorefining*, vol. 11, n.º 4, p. 682-700, 2017.
- Duran, N., Lemes, A.P. and Seabra, A. B. "Review of Cellulose Nanocrystals Patents: Preparation, Composites and General Applications." *Recent Patents on Nanotechnology*, vol. 6, n.º 1, p.16-28, 2012.
- George, J. and Sabapathi, S. N. "Cellulose nanocrystals: synthesis, functional properties, and applications". *Nanotechnology, Science and Applications*, vol. 8, p. 45-54, 2015.
- Ibrahim, N. H.; Ibrahim, W. H. W.; Mimi Sakinah, A. M.; Harun, N.; Othman, M. R. Simulation of Dilute Acid Hydrolysis of Wood Sawdust for Xylose Production using Aspen Plus, vol. 11, p. 114-119, 2017.
- Mariano, M., Kissi, N. E. and Dufresne, A. "Cellulose nanocrystals and related nanocomposites: Review of some properties and challenges". *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 52, n.º 12, p. 791-806, 2014.
- Montenegro, A. A. G; Morales, J. S. A.; Pérez, L. C. R.; Rincón, P. C. N. "Process simulation for xylitol production from brewer's spent grain in a Colombian biorefinery. Part 1: Xylose production from arabinosilans extracted by the alkaline pretreatment of BSG". *Ingeniería e Investigación*, vol. 39, n.º 1, p. 15-23, 2019.
- Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J. and Youngblood, J. "Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites". *Chemical Society Reviews*, vol. 40, n.º 7, p. 3.941, 2011.
- Mu, R., Hong, X., Ni, Y., Li, Y., Pang, J., Wang, Q., Xiao, J., Zheng, Y. "Recent trends and applications of cellulose nanocrystals in food industry". *Trends In Food Science & Technology*, vol. 93, p. 136-144, 2019.
- Nasseri, R., Deutschman, C. P., Han, I., Pope, M. A. and Tam, K. C. "Cellulose nanocrystals in smart and stimuli-responsive materials: a review". *Materials Today Advances*, vol. 5, p. 10-55, 2020.
- Reid, M. S., Villalobos, M. and Cranston, E. D. "Benchmarking Cellulose Nanocrystals: From the Laboratory to Industrial Production". *Langmuir*, vol. 33, n.º 7, p. 1583-1598, 2016.
- Santana, M. F., Sousa, M. M., Yamashita, F. M., Moreira, B. C., Almeida, J. M., Teixeira, A. V. N. and Silva, D. J. "Cellulose nanocrystal production focusing on cellulosic material pre-treatment and acid hydrolysis time". *Revista O Papel*, n.º 80, p. 59-66, 2019.
- Seabra, A. B., Bernardes, J. S., Fávoro, W. J., Paula, A. J., & Durán, N. "Cellulose nanocrystals as carriers in medicine and their toxicities: A review". *Carbohydrate Polymers*, vol. 181, p. 514-527, 2018.
- Silva, D. J. e D'Almeida, M. L. O. "Nanocrístais de celulose". *Revista O Papel*, vol. 70, n.º 7, p. 34-52, 2009.
- Sousa, M. M. Desenvolvimento de nanocompósito biodegradável ativo incorporado com nanocrístais de celulose modificado e com lisozima. 2020. 100 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Federal de Viçosa (UFV), Viçosa. 2020.
- Sulphuric Acid Price Trend and Forecast. *ChemAnalyst*, 2021. Disponível em: <https://www.chemanalyst.com/Pricing-data/sulphuric-acid-70>. Acesso em: 14 mar. 2022.
- Qing, E. B. C., Wen, J. K. C. K., Liang, L. S., Ying, L. Q., Jie, K. Q. and Mubarak, N. M. "Pilot study of synthesis of nanocrystalline cellulose using waste biomass via ASPEN plus simulation". *Materials Science for Energy Technologies*, vol. 3, p. 364-370, 2020.
- Xie, S., Zhang, X., Walcott, M. P. and Lin, H. "Applications of Cellulose Nanocrystals: A review". *Engineered Science*, vol. 2, p 4-16, 2018.