

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

CAIO MOREIRA MIQUELINO ELETO TORRES

**TRATAMENTO TÉRMICO DE LODOS DA INDÚSTRIA DE POLPA CELULÓSICA
KRAFT PARA GERAÇÃO DE ENERGIA**

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2023**

CAIO MOREIRA MIQUELINO ELETO TORRES

**TRATAMENTO TÉRMICO DE LODOS DA INDÚSTRIA DE POLPA CELULÓSICA
KRAFT PARA GERAÇÃO DE ENERGIA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

Orientador: Claudio Mudadu Silva

Coorientadora: Angélica de Cássia O. Carneiro

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2023**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

T693t
2023
Torres, Caio Moreira Miquelino Eleto, 1988-
Tratamento térmico de lodos da indústria de polpa
celulósica kraft para geração de energia / Caio Moreira
Miquelino Eleto Torres. – Viçosa, MG, 2023.
1 tese eletrônica (152 f.): il. (algumas color.).

Orientador: Cláudio Mudadu Silva.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Engenharia Florestal, 2023.

Inclui bibliografia.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2023.418>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Biomassa florestal - Reaproveitamento.
2. Biocombustíveis. 3. Peletização. I. Silva, Cláudio Mudadu,
1960-. II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de
Engenharia Florestal. Programa de Pós-Graduação em Ciência
Florestal. III. Título.

GDFC adapt. CDD 634.983981

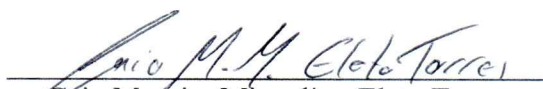
CAIO MOREIRA MIQUELINO ELETO TORRES


**TRATAMENTO TÉRMICO DE LODOS DA INDÚSTRIA DE POLPA CELULÓSICA
KRAFT PARA GERAÇÃO DE ENERGIA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 29 de maio de 2023.

Assentimento:


Caio Moreira Miquelino Elete Torres
Autor


Claudio Mudadu Silva
Orientador

AGRADECIMENTOS

Ao Senhor que guarda e ilumina os caminhos.

Aos meus pais, Marina e Carlos Magno “Magu”, pela inspiração e incentivo na busca do conhecimento;

Aos meus irmãos, Carlos e Camila, por serem magníficos, generosos, fraternos e felizes;

À minha amada esposa Julia, por sua amizade, parceria, companheirismo e apoio emocional que me mantiveram equilibrado;

Aos meus amigos irmãos que sempre estão me apoiando, Fernando, Fabricio, Matheus, Mauricio, Marcelo, Marco Aurélio, Ana P., Cassiano, Amanda, Brunin e Andrezin (Melhores desenhos técnicos);

Ao professor Claudio Mudadu Silva, pela oportunidade e generosidade na forma de agir e falar nas orientações profissionais, acadêmicas e pessoais. Sua crença em mim, mesmo quando eu duvidava de mim mesmo, foi um verdadeiro presente;

À Professora Angélica de Cássia O. Carneiro, pela acolhida, orientação e paciência em repassar conhecimento, que foram essenciais para elaboração da pesquisa;

Aos colegas e amigos do Laboratório de Celulose e Papel (LCP) e Laboratório de Painéis e Energia da Madeira (LAPEM), que conviveram comigo, e em especial à Beatriz, Marina, Daiane, Eder, Fernanda, Iara, Felipe, Marcela, Rafles, Betin, Rogério, Marielle, Erika, Bráulio, Luis e Carlinhos;

Aos alunos, funcionários do DEF, amigos da salinha da pós pela alegria em especial Paulo, Arthur, Sr. Paulo, Alexandre, Dilson, Beth, Ana Claudia, Danúsia, Fábria, Lydi, Mayra e Keila;

Não menos importante à Bruna Virginia pela amizade e incentivo nos estudos diários;

Aos demais amigos, citados ou não, a dedicação de todos os servidores e estudantes do DEF;

À Universidade Federal de Viçosa (UFV) e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, por terem fornecido a oportunidade de cursar o doutorado;

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG – 503), pela concessão da bolsa de estudos;

À Celulose Nipo-Brasileira S/A (Cenibra) pelo fornecimento dos lodos para a pesquisa;

Ao escotismo que sempre norteou a minha vida, principalmente ao GEAMG 23º Baleia.

Meus sinceros agradecimentos!!!

**“Os tambores de Minas soarão
Seus tambores nunca se calaram”**

Milton Nascimento e Márcio Borges

**“Se tiver o hábito de fazer as coisas com alegria, raramente encontrará
situações difíceis”**

Robert Stephenson Smyth Baden Powell “BP”

“Nós somos aqueles que estávamos esperando”

Oração dos Índios Hopi

“Nós somos a mudança que procuramos”

Barack Obama

“O sucesso é alcançado por aqueles que não deixam de tentar”

Heráclito

RESUMO

TORRES, C. M. M. E., D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, maio de 2023. **Tratamento térmico de lodos da indústria de polpa celulósica kraft para geração de energia.** Orientador: Claudio Mudadu Silva. Coorientadora: Angélica de Cássia Oliveira Carneiro

As indústrias de celulose estão em constante crescimento devido ao desenvolvimento de países emergentes e aumento populacional. Com a crescente demanda de produção de celulose, há um aumento expressivo dos resíduos gerados pela indústria, que podem ter seus potenciais energéticos explorados. Os lodos primários e secundários são os principais resíduos sólidos gerados nas estações de tratamento de efluentes (ETE) das fábricas de polpa celulósica kraft branqueada e podem ser considerados como biomassa agroflorestral. Tradicionalmente, os lodos são enviados para aterros industriais, o que representa desafios ambientais e incorre em custos significativos. No entanto, com o foco cada vez maior na sustentabilidade e na economia circular, surgiram inovações na gestão e tratamento de lodos. A utilização de torrefação e peletização para converter os lodos num combustível sólido pode proporcionar os seguintes benefícios: reduzir o volume dos lodos, o que pode reduzir os custos de eliminação e os impactos ambientais, gerar uma nova fonte de energia renovável, que pode ser utilizada para compensar o consumo de combustíveis fósseis e reduzir as emissões de gases com efeito de estufa. Essas abordagens são promissoras para encarar os desafios ESG (ambientais, sociais e de governança) e ODS (Objetivo de Desenvolvimento Sustentável) enfrentados pelo setor e promover uma economia mais circular e sustentável. O presente estudo visou compreender as principais formas de gerenciamento e possíveis tratamentos térmicos de lodo primário e secundário, para geração de novas fontes energéticas. O estudo foi dividido em quatro capítulos. O Capítulo 1 apresenta uma revisão da literatura, abordando as principais formas de inovações no gerenciamento e possíveis tratamentos térmicos de lodo primário e secundário, gerados na estação de tratamento de efluentes de fábricas de polpa celulósica e papel kraft para geração de novas fontes energéticas. O Capítulo 2 apresenta e discute os ensaios para avaliar a viabilidade técnica da transformação de lodo primário, lodo secundário e mistura dos lodos (mistura de lodo primário e secundário), em biomassa torrificada para geração de energia. Foram determinadas as melhores condições de temperatura e tempo de residência da torrefação dos lodos. O Capítulo 3 apresenta e discute os ensaios para avaliar a viabilidade técnica da transformação de lodo primário e mistura dos lodos, em pellets torrificados para geração de energia. Foram determinadas as melhores condições de temperatura e tempo de residência dos

pellets torreficados. O Capítulo 4 apresenta e discute os ensaios para caracterizar o lodo primário de fábrica de polpa celulósica kraft branqueada e avaliar o efeito térmico da torrefação do lodo por FTIR e Py-GC/MS, buscando-se melhor compreender suas modificações químicas. Essas avaliações são informações valiosas sobre a eficiência da produção de energia a partir do lodo. Os resultados demonstram que a geração de energia a partir dos lodos também pode reduzir a dependência das fábricas de fontes de energia não renováveis. Ao implementar essas práticas com os lodos, as fábricas de polpa celulósica kraft podem demonstrar seu compromisso com práticas sustentáveis e potencialmente atrair mais investidores e clientes socialmente responsáveis.

Palavras-chave: Economia circular. Energia. Lodo de fábrica de polpa celulósica kraft. Torrefação. Pelletes torreficados.

ABSTRACT

TORRES, C. M. M. E., D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, May, 2023. **Thermal treatment of sludges from kraft pulp mills for energy generation.** Advisor: Cláudio Mudadu Silva. Co-Advisor: Angélica de Cássia Oliveira Carneiro.

The pulp industries are constantly growing due to the development of emerging countries and population growth. With the growing demand for pulp production, there is a significant increase in waste generated by the industry, which can have its energy potential exploited. Primary and secondary sludge are the main solid residues generated in the wastewater treatment plant (WWTP) of bleached kraft pulp mills and can be considered as agroforestry biomass. Traditionally, sludge is sent to industrial landfills, which poses environmental challenges and incurs significant costs. However, with the increasing focus on sustainability and the circular economy, innovations in sludge management and treatment have emerged. Using torrefaction and pelletizing to convert sludge into a solid fuel can provide the following benefits: reducing the volume of sludges, which can reduce disposal costs and environmental impacts, generate a new source of renewable energy, that can be used to offset fossil fuel consumption and reduce greenhouse gas emissions. These approaches hold promise for tackling the ESG (environmental, social and governance) and SDG (Sustainable Development Goal) challenges faced by the sector and promoting a more circular and sustainable economy. The present study aimed to understand the main forms of management and possible thermal treatments of primary and secondary sludge, for the generation of new energy sources. The study was divided into four chapters. Chapter 1 presents a literature review, addressing the main forms of innovations in the management and possible thermal treatments of primary and secondary sludge, generated in the WWTP of kraft pulp mills factories for the generation of new energy sources. Chapter 2 presents and discusses the tests to evaluate the technical viability of transforming primary sludge, secondary sludge and sludge mixture (mixture of primary and secondary sludge), into torrefied biomass for power generation. The best conditions of temperature and residence time for sludge torrefaction were determined. Chapter 3 presents and discusses the tests to evaluate the technical feasibility of transforming primary sludge and sludge mixture, into torrefied pellets for power generation. The best conditions of temperature and residence time of the roasted pellets were determined. Chapter 4 presents and discusses the tests to characterize the primary sludge from a bleached kraft pulp mill and evaluate the thermal effect of sludge torrefaction by FTIR and Py-GC/MS, seeking to better understand its chemical modifications.

These assessments are valuable information on the efficiency of energy production from sludge. The results demonstrate that generating energy from sludge can also reduce the dependence of factories on non-renewable energy sources. By implementing these practices with sludge, kraft pulp mills can demonstrate their commitment to sustainable practices and potentially attract more investors and socially responsible customers.

Keywords: Circular economy. Energy. Kraft pulp mill sludges. Torrefaction. Torrefied pellets.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

CAPÍTULO 1: INOVAÇÕES NO GERENCIAMENTO DE LODOS DA INDÚSTRIA DE POLPA CELULÓSICA E PAPEL KRAFT: REVISÃO DA LITERATURA

Figura 1.1 Fluxograma do processo de produção de celulose kraft branqueada.	25
Figura 1.2 Fluxograma da Estação de Tratamento de Efluentes (ETE).	28
Figura 1.3 Poder calorífico inferior dos lodos e outras fontes de biomassa, em função da umidade.	35
Figura 1.4 Diagrama de Van Krevelen dos lodos e outras fontes de biomassa.	36
Figura 1.5 Fluxograma da integração dos processos industriais.	45
Figura 1.6 Integração dos processos fabris na torrefação dos lodos.	46
Figura 1.7 Integração dos processos fabris na peletização com torrefação dos lodos.	46

CAPÍTULO 2: TORREFAÇÃO DOS LODOS DE FÁBRICAS DE POLPA CELULÓSICA KRAFT

Figura 2.1 Fluxograma esquemático do plano experimental.	61
Figura 2.2 Layout do tratamento térmico do lodo. Mufla (A); contêiner (B) e lodo (C).	64
Figura 2.3 Valores médios de umidade e densidade a granel dos lodos primário (a), secundário (b) e mistura dos lodos (c) <i>in natura</i> (testemunha) e dos tratamentos térmicos.	70
Figura 2.4 Diagrama de Van Krevelen dos lodos primário (a), secundário (b) e mistura dos lodos (c) <i>in natura</i> (testemunha) e dos tratamentos térmicos.	75
Figura 2.5 Valores médios do poder calorífico superior (PCS) e útil (PCU) dos lodos primário (a), secundário (b) e mistura dos lodos (c) <i>in natura</i> (testemunha) e dos tratamentos térmicos, com os seus incrementos (In).	77
Figura 2.6 Valores médios de densidade energética e rendimento em energia dos lodos primário (a), secundário (b) e mistura dos lodos (c) <i>in natura</i> (testemunha) e dos tratamentos térmicos.	79

CAPÍTULO 3: TORREFAÇÃO DE PELLETS DE LODOS DE FÁBRICA DE POLPA CELULÓSICA KRAFT

Figura 3.1 Fluxograma esquemático do plano experimental.	91
Figura 3.2 Peletizadora <i>Amandus Kahl</i> , modelo 14-175 (B) com sistema de alimentação com injeção de vapor (A) e matriz de peletização com rolos de compactação (C).	93

Figura 3.3 Layout do tratamento térmico do lodo. Mufla (A); contêiner (B) e pellets de lodo (C).....	95
Figura 3.4 Valores médios de densidade energética e rendimento em energia dos <i>pellets</i> de lodo primário (a) e mistura de lodo (b) <i>in natura</i> (testemunha) e torreficados.	99
Figura 3.5 Valores médios do comprimento e diâmetro dos <i>pellets</i> de lodo primário (a) e mistura de lodo (b) <i>in natura</i> (testemunha) e torreficados.	102
Figura 3.6 Valores médios de umidade e densidade a granel dos <i>pellets</i> de lodo primário (a) e mistura de lodo (b) <i>in natura</i> (testemunha) e torreficados.....	104
Figura 3.7 Diagrama de Van Krevelen dos <i>pellets de lodo in natura</i> e com torrefação.	108
Figura 3.8 Valores médios do poder calorífico superior (PCS) e útil (PCU), com seus incrementos, dos <i>pellets</i> de lodo primário (a) e mistura de lodo (b) <i>in natura</i> (testemunha) e torreficados.	110
Figura 3.9 Valores médios de finos e durabilidade mecânica dos <i>pellets</i> de lodo primário (a) e mistura de lodo (b) <i>in natura</i> (testemunha) e torreficados.....	112

CAPÍTULO 4: AVALIAÇÃO DA TORREFAÇÃO DO LODO PRIMÁRIO DE FÁBRICA DE POLPA CELULÓSICA KRAFT POR FTIR E PY-GC/MS

Figura 4.1 Fluxograma esquemático do plano experimental.....	125
Figura 4.2 Layout do tratamento térmico do lodo. Mufla (A); contêiner (B) e lodo (C).	128
Figura 4.3 Imagem da morfologia das fibras do lodo primário de uma câmera de alta resolução UHD e área de 16,2 x 13,5 mm.	133
Figura 4.4 Curva termogravimétrica (TG/DTG) com fluxo de nitrogênio sintético.....	134
Figura 4.5 Espectros de lodo <i>in natura</i> (referência) e para os lodos torreficados a 260°C por 20' (a), 260°C por 40' (b), 260°C por 60' (c),.....	136
Figura 4.6 Estruturas químicas das nove classes principais: cetona, furano, glucano, aldeído, ácido, benzeno, fenol, amina e éster.	140
Figura 4.7 Pirograma da amostra de referência <i>in natura</i> (a) e do material torreficado a 320 °C por 60' (b).	141
Figura 4.8 Efeito do tratamento térmico na porcentagem das classes de compostos.....	141

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1: INOVAÇÕES NO GERENCIAMENTO DE LODOS GERADOS NAS ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE POLPA CELULÓSICA E PAPEL KRAFT: REVISÃO DA LITERATURA

Tabela 1.1 Caracterização do lodo gerado em diferentes fábricas de celulose e outras plantas de biomassa	30
Tabela 1.2 Principais componentes estruturais dos lodos	34
Tabela 1.3 Análise comparativa das diferentes rotas térmicas para pré-tratamento dos lodos - balanço de vantagens e desvantagens	38

CAPÍTULO 2: TORREFAÇÃO DOS LODOS DE FÁBRICAS DE POLPA CELULÓSICA KRAFT

Tabela 2.1 Delineamento experimental	66
Tabela 2.2 Valores médios e o seu desvio padrão das propriedades dos lodos úmidos.....	67
Tabela 2.3 Valores médios de teor de umidade (%), em base úmida, dos lodos <i>in natura</i> (testemunha) e torreficados	68
Tabela 2.4 Valores médios da densidade a granel (kg/m^3) dos lodos <i>in natura</i> (testemunha) e torreficados	69
Tabela 2.5 Valores médios da composição química imediata (Teor de cinzas, carbono fixo e materiais voláteis), dos lodos <i>in natura</i> (testemunha) e torreficados.....	71
Tabela 2.6 Valores médios da composição química elementar (C, H, N, S e O), dos lodos <i>in natura</i> (testemunha) e torreficados.....	73
Tabela 2.7 Valores médios do poder calorífico superior e útil, dos lodos <i>in natura</i> (testemunha) e torreficados	76
Tabela 2.8 Valores médios de densidade energética, dos lodos <i>in natura</i> (testemunha) e torreficados.....	78

CAPÍTULO 3: TORREFAÇÃO DE PELLETS DE LODOS DE FÁBRICA DE POLPA CELULÓSICA KRAFT

Tabela 3.1 Valores médios das propriedades dos lodos úmidos	90
Tabela 3.2 Especificação europeia de qualidade de pellets produzidos a partir de misturas de biomassas.....	97

Tabela 3.3 Delineamento experimental	97
Tabela 3.4 Valores médios da densidade energética, dos pellets de lodos <i>in natura</i> (testemunha) e torreficados	99
Tabela 3.5 Valores médios das dimensões, dos pellets de lodo <i>in natura</i> (testemunha) e torreficados	101
Tabela 3.6 Valores médios do teor de umidade, em base úmida, e a densidade a granel, dos pellets de lodo <i>in natura</i> (testemunha) e torreficados	103
Tabela 3.7 Valores médios da composição química imediata dos pellets de lodos em função dos tratamentos térmicos	105
Tabela 3.8 Valores médios da composição elementar dos pellets de lodo em função dos tratamentos térmicos	107
Tabela 3.9 Valores médios do poder calorífico superior e útil, dos pellets de lodos <i>in natura</i> (testemunha) e torreficados	109
Tabela 3.10 Valores médios da durabilidade mecânica e finos, dos pellets de lodo <i>in natura</i> (testemunha) e torreficados	111
Tabela 3.11 Qualidade dos pellets não-madeireiros, de acordo com a Norma EN 14961-6..	113

CAPÍTULO 4: AVALIAÇÃO DA TORREFAÇÃO DO LODO PRIMÁRIO DE FÁBRICA DE POLPA CELULÓSICA KRAFT POR FTIR E PY-GC/MS

Tabela 4.1 Valores médios da composição química elementar, imediata e poder calorífico do lodo <i>in natura</i> (referência) e torreficados.....	129
Tabela 4.2 Valores médios das propriedades do lodo <i>in natura</i> (referência) quanto os elementos inorgânicos, teor de cinzas, lignina, açúcares e extrativos.	130
Tabela 4.3 Valores médios de análises morfológicas do lodo primário e polpa de <i>Eucalyptus</i> branqueada*	132
Tabela 4.4 Resultados Py-GC/MS do lodo primário <i>in natura</i> e torreficados, com a sua porcentagem de área dos compostos.....	139

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL _____	16
OBJETIVOS _____	20
CAPÍTULO 1 _____	21
INOVAÇÕES NO GERENCIAMENTO DE LODOS DA INDÚSTRIA DE POLPA CELULÓSICA E PAPEL KRAFT: REVISÃO DA LITERATURA _____	21
1 INTRODUÇÃO _____	23
2 PROCESSO PRODUTIVO DE CELULOSE _____	25
3 ORIGEM DOS EFLUENTES _____	27
3.1 Lodo primário _____	31
3.2 Lodo Secundário _____	32
4 PROPRIEDADES DOS LODOS _____	33
5 INOVAÇÕES NO GERENCIAMENTO DO LODO _____	37
5.1 Diferentes rotas térmicas para pré-tratamento dos lodos _____	38
5.1.1 Torrefação _____	39
5.1.2 Produção de Pellets _____	40
5.1.3 Produção de Biogás _____	40
5.1.4 Produção de carvão e bio-óleo _____	42
5.1.5 Carbonização hidrotérmica _____	43
6 VIABILIDADE DOS PROCESSOS TÉRMICOS PROPOSTOS PARA TRATAMENTO DOS LODOS _____	44
6.1 Integração fabril _____	45
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS _____	48
REFERÊNCIAS _____	49
CAPÍTULO 2 _____	58
TORREFAÇÃO DOS LODOS DE FÁBRICAS DE POLPA CELULÓSICA KRAFT _____	58
1 INTRODUÇÃO _____	60
2 MATERIAL E MÉTODOS _____	61
2.1 Propriedade dos lodos _____	62
2.2 Torrefação dos lodos _____	63
2.3 Eficiência do processo de torrefação _____	64

2.4 Delineamento experimental	65
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
3.1 Propriedade dos lodos úmidos	67
3.2 Propriedades dos lodos torreficados	68
3.2.1 Análises física	68
3.2.2 Análise imediata e elementar	70
4 CONCLUSÕES	80
REFERÊNCIAS	82
CAPÍTULO 3	86
TORREFAÇÃO DE PELLETS DE LODOS DE FÁBRICA DE POLPA CELULÓSICA KRAFT	
1 INTRODUÇÃO	86
2. MATERIAL E MÉTODOS	89
2.1 Produção de pellets	92
2.2 Propriedades dos pellets	93
2.3 Torrefação dos pellets de lodo	94
2.4 Eficiência do processo de torrefação	96
2.5 Especificação europeia de qualidade de pellets	96
2.6 Delineamento experimental	97
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	98
3.1 Desempenho energético	98
3.2 Propriedades dos pellets de lodos	100
3.2.1 Dimensões dos pellets	100
3.2.2 Análises físicas	102
3.2.3 Análises químicas	105
3.2.4 Análises mecânicas	111
3.3. Classificação dos Pellets de acordo com a Norma europeia de comercialização EN 14961-6	113
4. CONCLUSÕES	115
REFERÊNCIAS	116
CAPÍTULO 4	121
AVALIAÇÃO DA TORREFAÇÃO DO LODO PRIMÁRIO DE FÁBRICA DE POLPA CELULÓSICA KRAFT POR FTIR E PY-GC/MS	
	121

1 INTRODUÇÃO	123
2. MATERIAL E MÉTODOS	124
2.1 Propriedades do lodo primário	125
2.2 Torrefação do lodo	127
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	129
3.1 Propriedade do lodo in natura	129
3.1.1 Análise morfológica	132
3.1.2 Análise termogravimétrica (TG/DTG)	133
3.2 Propriedades dos lodos torreficados	135
3.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho - FTIR	135
3.2.2 Fracionamento do lodo in natura e dos materiais torreficados por Py-GC/MS	137
4. CONCLUSÕES	144
REFERÊNCIAS	146
CONCLUSÕES GERAIS	152

INTRODUÇÃO GERAL

As fábricas de polpa celulósica branqueada vêm se expandindo no setor florestal brasileiro nos últimos anos. Em 2022, o Brasil produziu cerca de 25 milhões de toneladas de celulose, consolidando-se como o segundo maior produtor mundial, sendo as madeiras de eucalipto e de pinus as principais matérias-primas utilizadas (IBÁ, 2023a).

A expansão do setor trouxe preocupações sobre o impacto ambiental das fábricas de celulose (TORRES et al., 2020). A produção de polpa celulósica kraft branqueada envolve o uso de grandes quantidades de água, energia e produtos químicos, que podem ter impactos ambientais significativos se não forem gerenciados de maneira adequada (KUMAR; KUMAR; BHARDWAJ, 2017a; VIRKUTYTE, 2017a).

A indústria de polpa celulósica é considerada um dos setores que mais consomem água no mundo, ficando atrás apenas das indústrias metalúrgica e química (FURSZYFER DEL RIO et al., 2022). A principal consequência do consumo de água é a grande geração de efluentes de cerca de 60 metros cúbicos por tonelada de celulose seca ao ar ($\text{m}^3 \text{ tsa}^{-1}$) que contêm uma alta carga de matéria orgânica biodegradável (fibras), finos (pequenas partículas de fibras degradadas) e de elevados níveis de resíduos sólidos (lodo primário e secundário) na estação de tratamento de efluentes (ETE) (FAHIM et al., 2018a; JARIA et al., 2017a; VAEZ; ZILOUEI, 2020). O processo de branqueamento é o setor com a maior geração de efluentes no processo industrial, contribuindo com 60 a 85% do volume total dos efluentes produzidos. A composição dos efluentes é complexa, com a presença de compostos sulfurosos, organoclorados e a presença de substâncias que possuem um potencial efeito tóxico como fenóis e ácidos orgânicos (SHARMA et al., 2021; YADAV; CHANDRA, 2018).

As fábricas de celulose kraft utilizam uma combinação de métodos de tratamento físico, químico e biológico que resultam na geração de lodo primário e secundário no tratamento de efluentes. O processo de tratamento de lodos ativados é o mais utilizado na indústria de polpa celulósica, aplicado em até 75% de todas as ETE instaladas (CABRERA, 2017a).

O lodo primário é um material sólido removido do efluente durante o processo de tratamento primário que geralmente consiste de decantadores ou flotores. O lodo primário contém uma alta concentração de matéria orgânica, principalmente fibras e finos de celulose, e em menores teores, materiais inorgânicos. Os compostos presentes na fração orgânica são componentes da árvore, como casca e fibras, e na porção inorgânica predominam compostos dos efluentes da fábrica, sobretudo do setor de caustificação (CABRERA, 2017a; KAMALI et al., 2016a; VIRKUTYTE, 2017a).

O lodo secundário é gerado durante o processo de tratamento biológico, onde os microrganismos decompõem a matéria orgânica do efluente e, devido ao seu alto teor de matéria microbiana. Em muitas fabricas, pode ser misturado com o lodo primário para facilitar a remoção de água na etapa de desaguamento de lodo, onde há um aumento de sólidos secos para 25-40% (FANG et al., 2017a).

As fábricas de polpa celulósica kraft produzem, em média, 58 quilos de lodo por tonelada de celulose seca ao ar (kg tsa^{-1}), 70% dos quais se referem ao lodo primário e 30% ao lodo secundário. A maioria dos lodos são destinados a aterros industriais (FAHIM et al., 2018a; LOPES et al., 2018a). Os lodos primário e secundário são classificados como Classe II-A, ou seja, não são perigosos e não são inertes (ABNT, 2004a; GURRAM et al., 2015). Estima-se que apenas no ano de 2022 no Brasil as ETE geraram aproximadamente 1,4 milhões de toneladas de lodo primário e secundário (IBÁ, 2023a).

A conversão térmica dos lodos, aproveitando-os para fins energéticos, torna-se uma alternativa atraente, convertendo a matéria orgânica do lodo em calor e/ou eletricidade (RODRIGUES et al., 2021). Vale salientar que a maioria das indústrias de polpa celulósica kraft branqueada possui caldeiras de biomassa que podem ser adequadas para a destinação desses lodos, contribuindo para a eficiência energética com ganhos ambientais e econômicos (FAUBERT et al., 2019a; VALDÉS et al., 2020a).

A queima direta dos lodos nas caldeiras de biomassa nem sempre é viável por que esses possuem alta umidade e o poder calorífico útil baixo. A combustão dos lodos, com alto teor de umidade, em uma caldeira de biomassa pode acarretar um balanço energético nulo ou mesmo negativo. Estima-se que o aproveitamento energético dos lodos *in natura* seja igual a 35% do seu conteúdo energético total (GRIMM et al., 2019a; LOPES et al., 2018a; MOHAMMADI et al., 2019a).

Para superar esses pontos negativos, vários estudos foram realizados para melhor utilizar os lodos para energia, dentre os quais destacam a peletização e a torrefação (DODDAPANENI; PÄRN; KIKAS, 2022; RODRIGUES et al., 2021).

A peletização é um processo de compressão da biomassa que permite padronizar o tamanho e a forma do material, reduzir o teor de umidade e aumentar a densidade. Essas características podem melhorar as propriedades de manuseio e armazenamento dos lodos e facilitar o seu transporte e utilização numa variedade de aplicações (MOSTAFA et al., 2019a; NUNES; MATIAS; CATALÃO, 2014a; RENTIZELAS; TOLIS; TATSIPOULOS, 2009a).

A torrefação é um tratamento térmico que envolve o aquecimento de biomassa na ausência de oxigênio para produzir um combustível sólido rico em carbono. O processo envolve

o aquecimento da biomassa a uma temperatura entre 200 e 300°C, fazendo com que a biomassa libere componentes voláteis, incluindo a água e outros compostos orgânicos voláteis. Estes componentes voláteis são, então, queimados para fornecer energia para o processo. O combustível sólido resultante tem uma menor higroscopicidade, um elevado teor de carbono e maior poder calorífico, sendo mais adequado para utilização em caldeiras industriais, centrais eléctricas, e outras aplicações (BARZEGAR et al., 2020a; DODDAPANENI; PÄRN; KIKAS, 2022; SABA et al., 2020a).

A utilização de torrefação e peletização para converter os lodos num combustível sólido pode proporcionar os seguintes benefícios: reduzir o volume dos lodos, o que pode reduzir os custos de eliminação e os impactos ambientais, gerar uma nova fonte de energia renovável que pode ser utilizada para compensar o consumo de combustíveis fósseis e reduzir as emissões de gases com efeito de estufa (FAUBERT et al., 2019a; KINNARINEN et al., 2016a; VALDÉS et al., 2020a).

Essas abordagens são promissoras para encarar os desafios ESG (ambientais, sociais e de governança) e ODS (Objetivo de Desenvolvimento Sustentável) enfrentados pelo setor e promover uma economia mais circular e sustentável.

As considerações ESG são cruciais quando se trata de gerenciar os lodos gerados nas ETE das fábricas de celulose e papel. A gestão destes lodos deve priorizar a sustentabilidade ambiental por meio da redução de resíduos, tratamento adequado e recuperação de energia. As considerações sociais incluem saúde ocupacional e segurança para os trabalhadores e minimização de impactos nas comunidades próximas. As considerações de governança incluem a conformidade com os regulamentos e padrões relevantes e a transparência nos relatórios.

O conceito de “*economia circular*” aplicado no gerenciamento dos lodos reduz o impacto ambiental da fábrica. A prática tradicional de descarte dos lodos em aterros pode levar à poluição ambiental, enquanto que a abordagem de economia circular pode reduzir o desperdício, conservar recursos e minimizar a pegada de carbono da fábrica.

Essas práticas promovem o bem-estar local e global, contribuindo principalmente para o alcance do Objetivo 7, energia limpa e acessível, dos ODS e atendendo direta e indiretamente a outros 17 objetivos. Como resultado, reduz sua dependência de combustíveis fósseis, diminui suas emissões de gases de efeito estufa e melhora seu desempenho geral de sustentabilidade (CARRILLO-PARRA et al., 2020a; GARCÍA et al., 2019; NIELSEN; MANDØ; ROSENØRN, 2020a; SANTANA et al., 2020a).

O gerenciamento de lodo e o tratamento térmico podem contribuir para vários benefícios ESG. Ao reduzir a quantidade de resíduos enviados para aterros, o gerenciamento de lodo pode

reduzir as emissões de gases de efeito estufa e conservar o espaço do aterro. A geração de energia a partir do lodo também pode reduzir a dependência das fábricas de fontes de energia não renováveis. Ao implementar essas práticas com os lodos, as fábricas de polpa celulósica kraft podem demonstrar seu compromisso com práticas sustentáveis e potencialmente atrair mais investidores e clientes socialmente responsáveis.

Na literatura atual, não foi encontrado nenhum estudo técnico científico que permitisse concluir a viabilidade da adoção dos lodos primário e secundário gerados na ETE da indústria de polpa celulósica kraft como matéria-prima para a torrefação e produção de pellets torreficados, ou seja, integração industrial dos dois processos térmicos.

O presente estudo visou compreender as principais formas de gerenciamento e possíveis tratamentos térmicos de lodo primário e secundário, gerados na estação de tratamento de efluentes de fábricas de polpa celulósica kraft, para produção de lodos torreficados e pellets de lodos torreficados. O estudo foi dividido em quatro capítulos.

O Capítulo 1 apresenta uma revisão da literatura, abordando as principais formas de inovações no gerenciamento e possíveis tratamentos térmicos de lodo primário e secundário, gerados na estação de tratamento de efluentes de fábricas de polpa celulósica e papel kraft para geração de energia.

O Capítulo 2 apresenta e discute os ensaios para avaliar a viabilidade técnica da transformação de lodo primário, lodo secundário e mistura dos lodos (mistura de lodo primário e secundário), gerado na ETE de uma fábrica brasileira de celulose kraft branqueada, em biomassa torreficada para geração de energia. Foram determinadas as melhores condições de temperatura e tempo de residência da torrefação dos lodos.

O Capítulo 3 apresenta e discute os ensaios para avaliar a viabilidade técnica da transformação de lodo primário e mistura dos lodos (mistura de lodo primário e secundário), gerado na ETE de uma fábrica brasileira de celulose kraft branqueada, em pellets torreficados para geração de energia. Foram determinadas as melhores condições de temperatura e tempo de residência dos pellets torreficados.

O Capítulo 4 apresenta e discute os ensaios para caracterizar o lodo primário de fábrica de polpa celulósica kraft branqueada e avaliar o efeito térmico da torrefação do lodo por FTIR e Py-GC/MS, buscando-se melhor compreender suas modificações químicas. Essas avaliações são informações valiosas sobre a eficiência da produção de energia a partir do lodo. Essas avaliações são informações valiosas para explicar o comportamento das propriedades dos lodos para energia.

OBJETIVOS

Objetivo geral

O presente trabalho teve como objetivo geral avaliar a viabilidade técnica dos processos térmicos (torrefação e pellets torreficados) de lodos, gerados na estação de tratamento de efluentes (ETE) de uma fábrica brasileira de celulose kraft branqueada.

Objetivos específicos

- i. avaliar o efeito do tempo e temperatura de torrefação nas propriedades físicas e químicas de lodo primário, lodo secundário e mistura dos lodos (mistura de lodo primário e secundário);
- ii. avaliar o efeito do tempo e temperatura de torrefação nas propriedades físicas, químicas e mecânicas de *pellets* produzidos com lodo primário e mistura dos lodos (mistura de lodo primário e secundário);
- iii. caracterizar o lodo primário de fábrica de celulose kraft branqueada e avaliar o efeito térmico da torrefação do lodo por FTIR e Py-GC/MS.

CAPÍTULO 1

INOVAÇÕES NO GERENCIAMENTO DE LODOS DA INDÚSTRIA DE POLPA CELULÓSICA E PAPEL KRAFT: REVISÃO DA LITERATURA

INNOVATIONS IN THE MANAGEMENT OF SLUDGES IN KRAFT PULP AND PAPER MILLS: LITERATURE REVIEW

Abstract

Pulp and paper mills are known for their high-water consumption and, consequently, high sludge generation. Primary and secondary sludges are the main solid wastes generated in the wastewater treatment plant (WWTP) of pulp and paper mills. In 2022, Brazilian pulp mills generated approximately one million tons of primary sludge and 375,000 tons of secondary sludge. Typically, this sludge is disposed of in industrial landfills, which not only incurs significant costs, but also presents environmental challenges. To address these challenges, research into sludge management innovations (torrefaction, pellets, biogas, charcoal and bio-oil, and hydrothermal carbonization) has been proposed. Such research has been conducted worldwide in an attempt to find alternatives to disconnect from the classical linear economy in order to consolidate a circular economy and ESG to recover valuable products and reduce environmental impact. This literature review aims to provide an overview of recent innovations in the management of WWTP-generated sludge in kraft pulp and paper mills. The review highlights the potential of sludge as a source of valuable products and examines the feasibility of proposed thermal processes for sludge treatment.

Keywords: Bioeconomy, circular economy, energy, pulp mill sludge, recycling.

1 INTRODUÇÃO

A polpa celulósica pode ser obtida por diversos processos, tais como mecânico, semimecânico ou químico. Este último pode ser subdividido em kraft, soda, orgonasolve e sulfito. Atualmente o processo kraft é dominante na indústria de polpa celulósica, sendo responsável por 90% da produção de polpa celulósica química (OLIVEIRA; MATEUS; SANTOS, 2018; TRAN; VAKKILAINNEN, 2012).

As fábricas de polpa celulósica kraft branqueada estão se expandindo rapidamente no setor florestal brasileiro, consolidando-se como a segunda maior produtora mundial. Além de contribuir para a economia brasileira, juntamente com os produtos advindos de plantios florestais (fabricação de produtos de madeira e celulose, papel e produtos de papel, painéis de madeira, pisos laminados e carvão vegetal), representando 4,6% do PIB e gerando 244,6 bilhões de reais em 2021 (IBÁ, 2023b).

Apesar dos benefícios econômicos, a produção de polpa celulósica kraft branqueada requer grandes volumes de água e resulta na geração de efluentes em várias etapas do processo, como beneficiamento da madeira, obtenção e branqueamento da polpa celulósica, além do ciclo de recuperação química. O licor negro residual é queimado para gerar vapor e energia, muitas vezes suprimindo as necessidades energéticas da própria indústria (KUMAR; KUMAR; BHARDWAJ, 2017b; TRAN; VAKKILAINNEN, 2012; VIRKUTYTE, 2017b).

A indústria de polpa celulósica é considerada um dos setores que mais consomem água no mundo, ficando atrás apenas das indústrias metalúrgica e química (FURSZYFER DEL RIO et al., 2022). A principal consequência do consumo de água é a grande geração de efluentes (cerca de 60 metros cúbicos por tonelada de celulose seca ao ar ($\text{m}^3 \text{t}^{-1}$)) que contêm uma alta carga de matéria orgânica biodegradável (fibras), finos (pequenas partículas de fibras degradadas) e elevados níveis de resíduos sólidos (lodo primário e secundário) na estação de tratamento de efluentes (ETE) (FAHIM et al., 2018a; JARIA et al., 2017a; VAEZ; ZILOUEI, 2020).

O processo de branqueamento é o setor com a maior geração de efluentes no processo industrial, contribuindo com 60 a 85% do volume total dos efluentes produzidos. Esses efluentes apresentam uma composição complexa, contendo compostos sulfurosos, organoclorados e substâncias com potencial efeito tóxico, como fenóis e ácidos resinosos (SHARMA et al., 2021; YADAV; CHANDRA, 2018).

Atualmente, o sistema de tratamento de lodo ativado é amplamente utilizado na indústria de polpa celulósica, estando presente em até 75% das ETEs instaladas (CABRERA, 2017b).

Normalmente, tendo uma sequência de tratamentos que contam com peneiras (tratamentos preliminares), decantação com processo físico-químico, para remoção do lodo primário, e tratamento biológico com lodo ativado, composto por reator biológico aerado com recirculação do lodo ativado e retirada de lodo secundário (CABRERA, 2017b).

Os lodos primário e secundário são classificados como Classe II-A, ou seja, não são perigosos e não são inertes (ABNT, 2004a; SUHR et al., 2015a). Em 2022, aproximadamente 1,4 milhões de toneladas, de ambos os lodos, foram gerados no Brasil e mundo (IBÁ, 2023a).

A conversão térmica do lodo, reaproveitando-o para fins mais nobres que o aterro, é uma alternativa atraente, visto que possui alto teor de matéria orgânica. A maioria das indústrias de polpa celulósica kraft branqueada já possui caldeira de biomassa, adequadas para destinação dessa biomassa (FAUBERT et al., 2019a; VALDÉS et al., 2020a).

A biomassa na forma de pellets e briquetes na forma *in natura* ou tratada termicamente (torrefação) surge como processos industriais que aumentam a densidade energética das fontes convencionais de biomassa. A busca por novas fontes de energia e a futura escassez de fontes não renováveis incentivam o desenvolvimento de fontes de energia sustentáveis nas indústrias e em nível global (FAUBERT et al., 2019a; MARAVER, 2013a; VALDÉS et al., 2020a).

Os lodos possuem características heterogêneas, ampla faixa de tamanho e densidade, além de alto teor de umidade, dificultando o uso direto como combustível. Portanto, é necessário buscar tratamentos e tecnologias para maximizar a eficiência do combustível, dentre os quais se destacam a torrefação e a peletização (KINNARINEN et al., 2016a; MONTE et al., 2009a).

Atualmente, todas as avaliações de cenários econômicos internacionais consideram o meio ambiente como uma premissa básica. Nesse contexto, a "Economia Circular" busca soluções integradas em diversos setores industriais, utilizando materiais residuais como matéria-prima em outras indústrias. Essa abordagem promove bem-estar tanto local quanto global, pois contribui diretamente para alcançar as 17 metas dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da ONU e os objetivos do Protocolo de Kyoto para redução das emissões de CO₂. Além disso, reduz o impacto ambiental, diminui a necessidade de aterros sanitários e industriais, aumenta a reciclagem e transforma os resíduos em uma possível fonte de energia renovável (CARRILLO-PARRA et al., 2020a; GARCÍA et al., 2019; NIELSEN; MANDØ; ROSENØRN, 2020a; SANTANA et al., 2020a).

O presente trabalho tem como objetivo abordar as principais formas de gerenciamento e possíveis tratamentos térmicos de lodo primário e secundário visando a geração de energia.

2 PROCESSO PRODUTIVO DE CELULOSE

Apesar do alto potencial poluidor associado ao setor de polpa celulósica, é importante ressaltar que a indústria tem investido em tecnologias para mitigar seus impactos ambientais, especialmente nos processos de cozimento e branqueamento (COLODETTE, 2015a; TRAN; VAKKILAINNEN, 2012).

A produção de polpa celulósica envolve uma variedade de processos químicos, como soda, kraft, sulfito e organosolve, além dos processos mecânicos. Globalmente, o processo químico dominante é o processo kraft (Figura 1.1) (IBÁ, 2020).

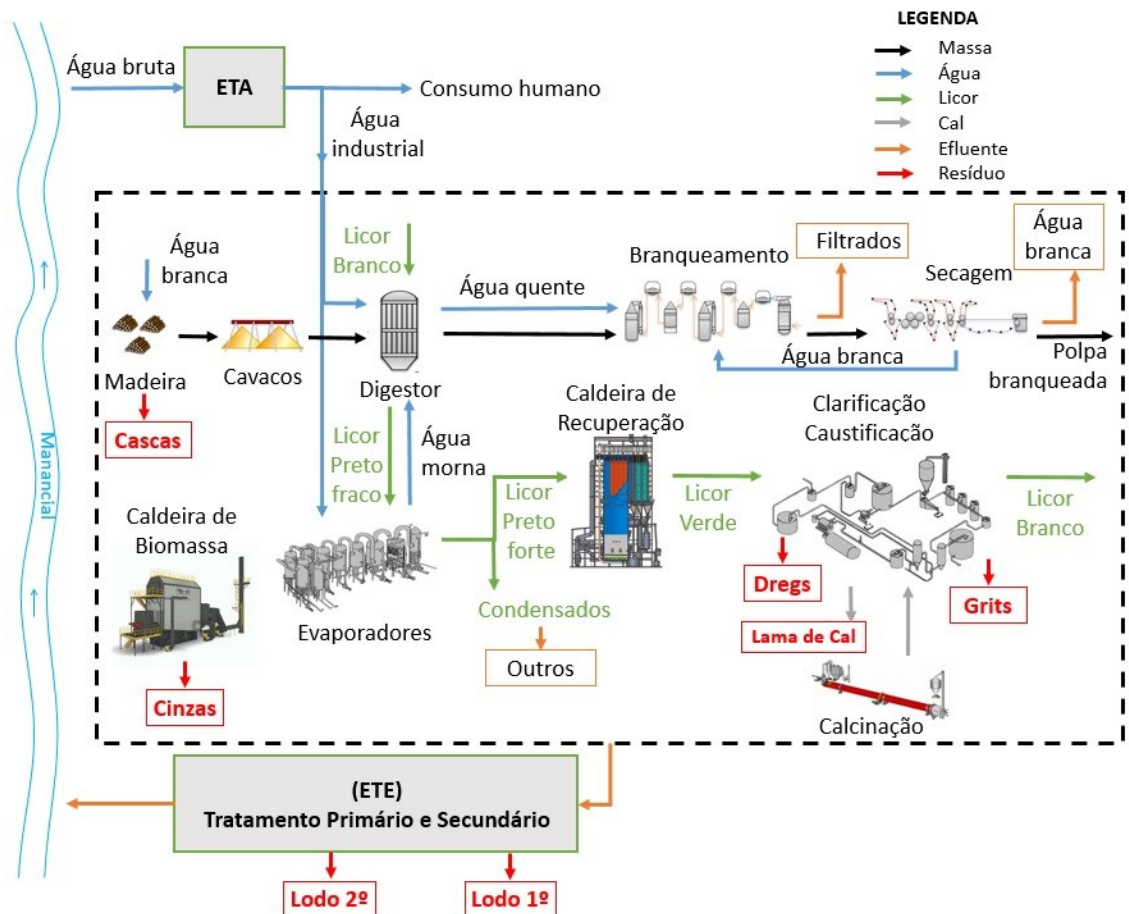


Figura 1.1 Fluxograma do processo de produção de celulose kraft branqueada.

Fonte: Autor.

No processo kraft, os cavacos da madeira é submetida a uma solução aquosa contendo hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S) em condições elevadas de temperatura (160-180°C) e pressão (BRITT, 1964; COLODETTE, 2015a). Esse processo promove a despolimerização e solubilização da lignina, além da individualização das fibras (BRITT, 1964; COLODETTE, 2015a; TRAN; VAKKILAINNEN, 2012). A polpa celulósica resultante,

conhecida como polpa marrom, passa por etapas de lavagem e depuração para remover impurezas residuais e é direcionada ao setor de branqueamento.

O estágio de branqueamento desempenha um papel fundamental na produção de celulose kraft e na obtenção de polpa celulósica de alta qualidade. Nesse estágio, são realizadas etapas de lavagem, deslignificação, extração e alveamento, onde a polpa é submetida à oxidação com produtos químicos, como o dióxido de cloro ou peróxido de hidrogênio. Esses produtos químicos têm a finalidade de degradar e remover impurezas, pigmentos e compostos indesejáveis presentes na polpa, garantindo assim um alto nível de branqueamento desejado (BRITT, 1964; COLODETTE, 2015a; TRAN; VAKKILAINNEN, 2012).

Após a etapa de branqueamento, a polpa celulósica branqueada é submetida ao processo de secagem. Essa etapa tem como objetivo remover o excesso de água da polpa, preparando-a para a embalagem e o armazenamento final. Dessa forma, o processo de linha de fibras na produção da polpa kraft branqueada é concluído.

Uma das principais características do processo kraft é a eficiente recuperação dos reagentes químicos utilizados no digestor, com perdas máximas inferiores a 5% (BRITT, 1964; COLODETTE, 2015a; TRAN; VAKKILAINNEN, 2012). O ciclo de recuperação química tem início após a lavagem da polpa. Os compostos orgânicos e inorgânicos dissolvidos no licor negro são, em sua maioria, provenientes da lignina e dos extrativos da madeira, que são removidos durante o processo de cozimento. Esses compostos são solubilizados e dissolvidos no licor negro, que é um subproduto líquido resultante do processo de digestão da madeira.

O licor negro "fraco", que possui baixa concentração de sólidos (cerca de 15%), é evaporado para transformar-se em licor negro "forte" com teores de sólidos entre 70% e 80%, dependendo da eficiência do processo. A queima controlada do licor negro "forte" na caldeira de recuperação gera calor, convertido em vapor de alta pressão. Esse vapor é usado para gerar energia térmica, que alimenta os processos da fábrica de celulose, incluindo a produção de eletricidade por meio de turbinas acopladas a geradores. A energia elétrica produzida é usada normalmente para suprir as necessidades da fábrica e para exportar para a rede elétrica (BRITT, 1964; COLODETTE, 2015a).

Após a queima do licor negro na caldeira de recuperação, é gerado um material inorgânico chamado "*smelt*" no fundo da caldeira. Esse *smelt* é constituído principalmente por sais inorgânicos, como carbonatos, sulfetos e óxidos de sódio.

O *smelt* é removido da caldeira e transferido para um tanque, onde é resfriado com a adição de licor branco fraco ou água. Esse resfriamento é necessário para evitar reações indesejáveis e danos aos equipamentos. Após o resfriamento, o *smelt* é denominado licor verde.

O licor verde contém componentes indesejáveis, conhecidos como "*dregs*" ou impurezas inorgânicas, que precisam ser removidos antes de serem reutilizados no processo. O licor verde é enviado para a etapa de caustificação, onde ocorre a remoção dos *dregs*.

Na etapa de caustificação, o licor verde clarificado, que consiste em uma solução de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e sulfeto de sódio (Na_2S), é misturado com cal hidratada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). A cal hidratada reage com os componentes do licor verde, neutralizando os ácidos presentes e precipitando as impurezas inorgânicas na forma de *grits*. Os *grits* são resíduos sólidos removidos do sistema, sendo basicamente uma cal não reagida. Essa reação forma licor branco, composto por hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na_2S), e lama de cal, composta por carbonato de cálcio (CaCO_3).

A lama de cal resultante da caustificação passa por uma etapa de lavagem para remover impurezas e, em seguida, é enviada para o forno de cal, onde ocorre a calcinação. Nesse processo, a lama de cal é aquecida a altas temperaturas, resultando na formação de óxido de cálcio (CaO), conhecido como cal virgem. A cal virgem é um produto valioso e pode ser reutilizada em várias aplicações, incluindo a própria caustificação. Dessa forma, a etapa de caustificação permite a recuperação do licor branco e a reutilização dos componentes químicos necessários no processo de polpação, enquanto a lama de cal é recuperada e a cal virgem é produzida como um subproduto útil (MARTINS et al., 2007).

3 ORIGEM DOS EFLUENTES

O lançamento dos efluentes da indústria de celulose nos corpos hídricos sem o tratamento adequado resulta em diversos impactos negativos, como a depleção de oxigênio dissolvido, devido a presença de matéria biodegradável; toxicidade crônica em peixes, atribuído aos produtos químicos utilizados na indústria; formação de bancos de lodos, devido ao aporte de sólidos, e aspecto visual desagradável (BRINK; SHERIDAN; HARDING, 2018). A diversidade química dos poluentes pode causar ainda uma variedade de efeitos endócrinos, mutagênicos e carcinogênicos em peixes e outras comunidades aquáticas (KUMAR; KUMAR; BHARDWAJ, 2017b).

Diante do exposto, fica evidente a necessidade de tratar os efluentes gerados no setor para reduzir o impacto ambiental e cumprir as normas ambientais. O efluente da indústria de celulose e papel contém uma variedade de compostos orgânicos, produtos químicos e sólidos em suspensão que podem ser prejudiciais ao meio ambiente, se não forem tratados adequadamente.

Dentre os processos comumente adotados para o tratamento de efluentes dessa indústria, estão os processos biológicos aeróbios, como lodos ativados e lagoas aeradas. Esses processos são amplamente utilizados devido à sua eficiência de tratamento, viabilidade econômica e facilidade de operação (KAMALI et al., 2016b; POKHREL; VIRARAGHAVAN, 2004a; PÖYKIÖ; WATKINS; DAHL, 2018; VON SPERLING, 2016a).

O tratamento de efluentes (Figura 1.2) é geralmente composto pelas etapas de tratamentos preliminares (remoção de sólidos grosseiros, correção de pH e resfriamento), primários (responsável pela remoção de cerca de 80% de sólidos decantados ou suspensos), secundários (remoção de matéria orgânica e toxicidade) e às vezes terciários (redução de cor e matéria orgânica recalcitrante do efluente final) e são lançados em corpos d'água receptores, normalmente sem serem usados na cadeia produtiva industrial (KAMALI et al., 2016b; POKHREL; VIRARAGHAVAN, 2004a; PÖYKIÖ; WATKINS; DAHL, 2018).

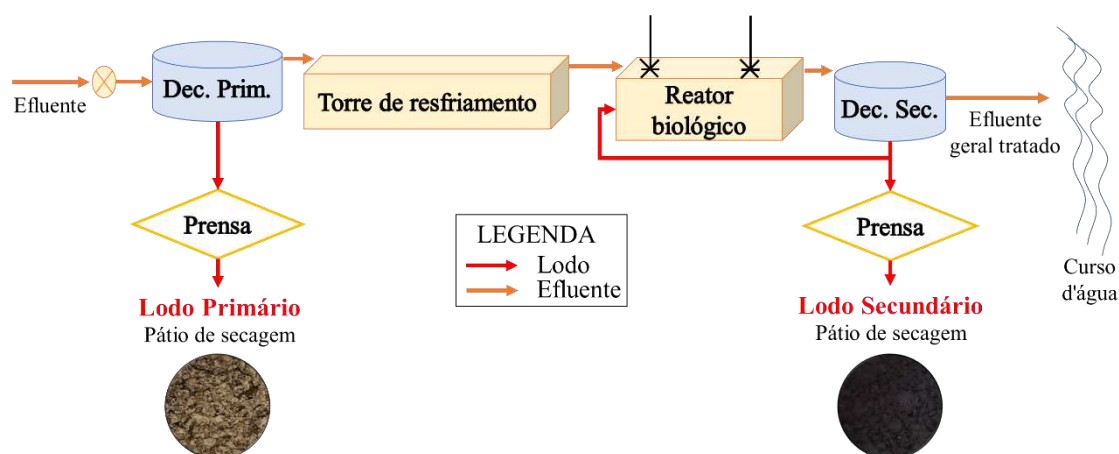


Figura 1.2 Fluxograma da Estação de Tratamento de Efluentes (ETE).

Fonte: Autor.

A partir do tratamento de efluentes das indústrias de celulose e papel, são formados dois tipos diferentes de lodo: o lodo primário e o lodo secundário. A formação desses lodos depende do tipo de tratamento realizado e da matéria-prima utilizada na produção de celulose e papel (GRIMM et al., 2019a).

O lodo primário é composto de sólidos sedimentados e geralmente contém uma quantidade significativa de matéria orgânica (componentes da madeira, como cascas e fibras), produtos químicos e impurezas removidas durante o tratamento físico-químico (FAHIM et al., 2018a). O lodo secundário devido ao seu alto teor de matéria microbiana é difícil manuseio, por isso, muitas vezes, pode ser misturado com o lodo primário para facilitar a remoção de água, onde há um aumento de sólidos secos de 25-40% (FANG et al., 2017a).

A quantidade de lodo gerado na fábrica varia muito com o tipo de produção. As fábricas de kraft produzem em média 58 kg por tonelada de celulose seca ao ar (kg. tsa^{-1}), 70% dos quais se referem a lodo primário e 30% a lodo secundário (FAHIM et al., 2018a; LOPES et al., 2018a). Esses valores podem variar dependendo da fábrica e da finalidade do produto final (FAHIM et al., 2018a; LOPES et al., 2018a).

A matéria-prima utilizada também terá muita influência na fração e composição do lodo e biomassa produzidos (Tabela 1.1). Tanto o lodo primário, quanto o secundário são classificados como Classe II-A pela NBR, sendo denominados como não perigosos e não são inertes (ABNT, 2004a; MALAISKIENE et al., 2018a; SUHR et al., 2015a).

O principal destino dos lodos primários e secundários são os aterros industriais, prática que se tornou uma opção cara e inviável, pois além de ocupar grandes extensões de terras, também promovem a poluição dos lençóis freáticos por lixiviação e geração de gases de efeito estufa (FANG et al., 2017a; LIKON; TREBŠE, 2012; PERVAIZ; SAIN, 2015).

A incineração dos lodos em caldeira de biomassa tem sido objeto de extensas pesquisas recentes como uma alternativa promissora para a produção de energia. No entanto, é importante ressaltar que a eficiência desse processo pode ser impactada negativamente pelo baixo teor de sólidos e alto teor de umidade dos lodos, resultando em um ganho energético próximo a zero ou até mesmo negativo (BEKHTA et al., 2019a; GRIMM et al., 2019a; JARIA et al., 2017a).

Para suprir esses pontos negativos, o uso do lodo também tem sido estudado como matéria-prima para produtos mais nobres, como produção de pellets e torrefação para geração de energia, isolamento térmico, na construção civil, papel e adesivo de madeira, produção de defensivos agrícolas ou fertilizantes e produção de carvão ativado para aplicação em tratamento de água (BACH et al., 2014; FARIA et al., 2020a; FERREIRA et al., 2016a; GOTTUMUKKALA et al., 2016a; JARIA et al., 2017a; NOSEK et al., 2020; SALAMEH et al., 2020).

Tabela 1.1 Caracterização do lodo gerado em diferentes fábricas de celulose e outras plantas de biomassa

Parâmetros	Siglas	Composição elementar (%), b.s					Composição imediata (%), b.s			Potencial energético (MJ.kg ⁻¹), b.s		Fontes
		C	H	N	S	O	Sólidos voláteis	Cinzas	Umidade	PCS	PCI	
Lodo Primário	PS-1	45,80	6,05	0,07	0,32	46,35	-	1,46	20,00	17,25	16,00	Autor
	PS-2	34,60	4,70	0,30	0,00	44,40	-	16,00	60,10	15,50	14,53	Saha et al., 2019
	PS-3	44,10	6,04	0,06	0,40	48,80	31,56	0,59	-	-	-	Lopes et al., 2018
Lodo Secundário	SS-1	50,70	6,45	6,22	1,73	31,60	-	3,30	20,00	18,40	17,07	Autor
	SS-2	30,50	4,20	1,70	3,10	25,80	-	33,90	9,70	11,67	10,80	Grimm et al., 2019
	SS-3	45,20	5,83	4,85	1,82	29,80	11,73	12,50	-	-	-	Lopes et al., 2018
	SS-4	45,10	5,90	6,60	1,40	23,60	68,40	17,00	-	-	-	Mäkelä et al., 2017
	SS-5	41,20	4,51	4,18	2,33	25,70	60,60	24,40	-	-	-	Zhang et al., 2010
Mistura (Lodo primário + secundário)	MIX-1	38,40	5,30	2,30	0,90	30,30	-	22,80	64,10	21,40	20,31	Saha et al., 2019
	MIX-2	42,80	6,10	0,70	0,20	45,80	-	4,50	76,50	19,60	18,34	
	MIX-3	44,41	5,98	1,43	0,81	34,86	25,90	3,99	-	-	-	Lopes et al., 2018
	MIX-4	39,20	5,60	2,10	0,00	17,70	-	35,40	25,60	16,30	15,10	Mäkelä et al., 2016
	MIX-5	55,20	6,40	4,40	1,00	26,00	37,60	7,10	-	24,10	22,78	Kowalczyk, 2012
	MIX-6	48,00	5,70	1,20	0,80	36,30	40,00	8,00	-	-	-	
Lodo Anaeróbico	AS	34,23	6,42	4,16	0,71	30,28	-	24,20	77,20	13,30	11,98	Bhatt et al., 2018
Bagaço da Cana-de-açúcar	SCB	47,05	6,00	0,30	-	-	-	-	20,00	18,48	17,24	Faria et al., 2021
<i>Eucalyptus sp.</i>	EW	-	-	-	-	-	-	1,70	12,00	20,89	19,53	Santos et al., 2020
<i>Pinus sp.</i>	PW	46,70	5,80	0,17	0,00	46,58	-	0,75	12,23	20,71	19,52	Martinez et al., 2019b
Caule de café	CS	50,64	6,12	1,86	0,21	41,16	-	1,67	10,96	19,00	17,74	Martinez et al., 2019a

Fonte: Autor e adaptado de (BHATT et al., 2018; FARIA et al., 2020a, 2021a; GRIMM et al., 2019a; KOWALCZUK, 2012; LOPES et al., 2018a; MÄKELÄ; BENAVENTE; FULLANA, 2016; MÄKELÄ; EDLER; GELADI, 2017; MARTINEZ et al., 2019a, 2019c; SAHA et al., 2019; SANTOS et al., 2020; ZHANG; XU; CHAMPAGNE, 2010).

3.1 Lodo primário

O lodo primário, também conhecido como lodo físico-químico, é composto principalmente por materiais orgânicos, com uma fração inorgânica inferior, como argila e cinzas (MONTE et al., 2009a). Os principais elementos presentes nesse material incluem celulose, hemicelulose, lignina, muscovita, carbonato de cálcio, talco, caulinita e quartzo SiO_2 . Além disso, o lodo primário contém altas concentrações de água, o que pode dificultar seu manejo (MALAISKIENE et al., 2018a).

O processo de obtenção do lodo primário ocorre a partir do tratamento físico-químico do efluente, também conhecido como tratamento primário. Esse tratamento é realizado por meio de técnicas como decantação e flotação, que têm como objetivo remover os sólidos em suspensão, partículas coloidais e materiais flutuantes presentes no efluente.

Durante o tratamento físico-químico, ocorre a formação do lodo primário, que possui uma consistência geralmente entre 20% e 40%. Essa consistência pode variar dependendo das características do efluente e do processo de tratamento utilizado. O lodo primário contém uma alta proporção de C:N (carbono:nitrogênio), que pode variar de 111:1 a 943:1. Essa relação C:N é importante, pois influencia a degradação biológica do lodo e pode afetar sua disposição final ou a possibilidade de aproveitamento como fonte de nutrientes ou energia (FAHIM et al., 2018a; FAUBERT et al., 2016a; POKHREL; VIRARAGHAVAN, 2004a).

O lodo primário úmido pode conter altas proporções de matéria orgânica e cinzas. Em média, o lodo primário úmido pode conter até 94,3% de matéria orgânica e 5,7% de cinzas. No entanto, esses valores podem variar dependendo das características do efluente e do processo de tratamento utilizado (GRIMM et al., 2019a; LOPES et al., 2018a).

Quando o lodo primário é seco, seu poder calorífico superior pode chegar a 20,1 MJ/kg. Isso significa que o lodo primário seco possui um potencial energético significativo, o que pode ser explorado em processos de aproveitamento energético, como a combustão (GRIMM et al., 2019a; LOPES et al., 2018a; RODRIGUES et al., 2021). Estima-se que sejam gerados cerca de 40 a 60 kg de lodo primário por tonelada de celulose seca ao ar. Essa quantidade varia de acordo com a matéria-prima utilizada, o processo de produção de celulose e papel e as práticas de tratamento adotadas pela indústria (GRIMM et al., 2019a; LOPES et al., 2018a; RODRIGUES et al., 2021).

Devido ao seu alto teor de materiais lignocelulósicos, o lodo primário pode ser beneficiado e utilizado como matéria-prima para diferentes finalidades. Alguns exemplos incluem a produção de papéis reciclados, bioetanol, componentes de adesivos utilizados na

produção de compensados e a produção de carvão ativado granular (BEKHTA et al., 2019a; GRIMM et al., 2019a; GURRAM et al., 2015; JARIA et al., 2019b; NIJU; VIJAYAN, 2020).

3.2 Lodo Secundário

O lodo secundário, também conhecido como lodo biológico, é obtido a partir de tratamentos biológicos que envolvem a ação de microrganismos, como fungos, bactérias, algas e enzimas. Esses microrganismos decompõem a matéria orgânica solúvel presente no efluente, convertendo-a em dióxido de carbono (CO₂), biomassa e água (KAMALI et al., 2016b; POKHREL; VIRARAGHAVAN, 2004a).

Existem diferentes processos biológicos utilizados para tratar o efluente e produzir o lodo secundário. Esses processos podem ser aeróbios, anaeróbios ou uma combinação de ambos, dependendo das condições de tratamento desejadas.

O processo de tratamento de efluentes mais aplicado na indústria de polpa celulósica é o sistema de tratamento de lodo ativado, utilizado em até 75% de todas as ETEs instaladas (CABRERA, 2017b). O efluente é misturado com microrganismos em um tanque aerado, permitindo a oxigenação e o crescimento dos microrganismos para a degradação da matéria orgânica. O tratamento biológico com lodo ativado pode ser aplicado em pequenas plantas e consiste de um reator biológico aerado e recirculação do lodo ativado, geralmente com a adição de nutrientes como N e P, que são elementos fundamentais para o crescimento bacteriano e estabilização do pH (BAYR; RINTALA, 2012; CABRERA, 2017b).

Após o tratamento primário, nutrientes como nitrogênio, compostos orgânicos dissolvidos, fósforo e partículas coloidais ainda estão presentes no efluente. Para reduzir esses componentes, utiliza-se um tratamento biológico que irá promover a oxidação desses materiais em frações de baixa massa molecular (KAMALI et al., 2016b).

Os processos aeróbios, como os processos biológicos aeróbios mencionados anteriormente, geralmente são considerados mais vantajosos do ponto de vista econômico e ambiental em comparação com os processos físico-químicos. Esses processos biológicos aeróbios são altamente eficientes na remoção de matéria orgânica solúvel e partículas coloidais, e também podem ser eficazes na remoção de nutrientes, como nitrogênio e fósforo, do efluente. No entanto, é importante notar que os processos aeróbios podem não ser tão eficazes na remoção de compostos de cor e recalcitrantes presentes no efluente (KAMALI et al., 2016b).

O lodo secundário é composto principalmente por água, microrganismos, proteínas, bactérias, fibras e hidrocarbonetos menores resultantes da quebra da lignina, além de conter

inorgânicos como o carbonato de cálcio. Ao contrário do lodo primário, o lodo secundário apresenta dificuldade de desidratação na prensa e/ou centrifugas. Isso se deve, em parte, ao seu teor de sólidos relativamente baixo, variando entre 0,5% e 2%, e ao pH que geralmente varia de 6,0 a 7,4. Essas características tornam o processo de desidratação do lodo secundário mais desafiador quando comparado ao lodo primário (DODDAPANENI; PÄRN; KIKAS, 2022; FIOREZE et al., 2022). Em termos de geração de lodo, estima-se que aproximadamente 20 kg de lodo secundário sejam gerados por tonelada de celulose produzida. No entanto, é importante ressaltar que o lodo secundário representa apenas cerca de 30% do total de lodo gerado na planta (FIOREZE et al., 2022; LOPES et al., 2018a).

O poder calorífico superior fica entre 22-25 MJ/kg, mas a queima desse lodo diretamente na caldeira para a produção de energia sem nenhum tratamento prévio pode apresentar desafios e restrições. O alto teor de umidade do lodo secundário, juntamente com o baixo teor de sólidos, pode resultar em vapor de baixa qualidade quando queimado na caldeira, além de gerar problemas operacionais (FIOREZE et al., 2022; LOPES et al., 2018a).

O lodo secundário é comumente destinado ao aterro industrial ou à incineração como formas de disposição final. No entanto, há também algumas possibilidades de aproveitamento desse material em outras áreas. Algumas citações mencionam o uso do lodo secundário na indústria de papelão, onde pode ser empregado como aditivo na produção de papelão reciclado. Além disso, o lodo secundário pode ser utilizado na agricultura, sendo aplicado no solo como fertilizante e corretivo, contribuindo para o enriquecimento de nutrientes e melhorando suas características físicas. Outras opções incluem a utilização do lodo secundário na produção de agregados leves e sua incorporação na fabricação de tijolos, proporcionando uma forma de reutilização desse material e reduzindo seu descarte em aterros ou a necessidade de incineração. Essas alternativas visam promover a valorização do lodo secundário, transformando-o em recursos úteis e minimizando seu impacto ambiental (NIJU; VIJAYAN, 2020).

4 PROPRIEDADES DOS LODOS

As características químicas do lodo secundário apresentam maior potencial energético quando comparado ao lodo primário, com maior teor de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre e menor teor de oxigênio (Tabela 1.1). Este fato possivelmente ocorre devido à não degradação da composição celular do material no tratamento primário do efluente e também pela adição de nutrientes no tratamento secundário (MALAISKIENE et al., 2018a; STOICA; SANDBERG; HOLBY, 2009).

Os lodos apresentam características que os tornam atrativos como matéria-prima para tratamentos térmicos, devido à sua alta disponibilidade e baixo custo. Além disso, eles contêm componentes valiosos, como celulose, hemicelulose e lignina, em sua composição (LOPES et al., 2018a). O lodo primário é composto principalmente por celulose, enquanto o lodo secundário possui maior teor de lignina (Tabela 1.2), sendo esta última uma macromolécula com uma estrutura rica em carbono e a principal responsável pelo desempenho no tratamento térmico (ACHARYA; DUTTA, 2016; LOPES et al., 2018a; NHUCHHEN; BASU; ACHARYA, 2014a).

Tabela 1.2 Principais componentes estruturais dos lodos

Parâmetros	Celulose (%) (%), b.s	Hemicelulose (%) (%), b.s	Lignina (%) (%), b.s	Fontes
Lodo Primário	81	12	6	Lopes et al., 2018
Lodo Secundário	31	6	30	Lopes et al., 2018
Mistura	61–65	14–17	17–22	Majumdar et al., 2020
(Lodo primário	67	10	13	Lopes et al., 2018
+ secundário)	8	20	33	Mäkelä et al., 2016

Fonte: Adaptado de Majumdar et al. (2020), Lopes et al. (2018) e Mäkelä et al. (2016).

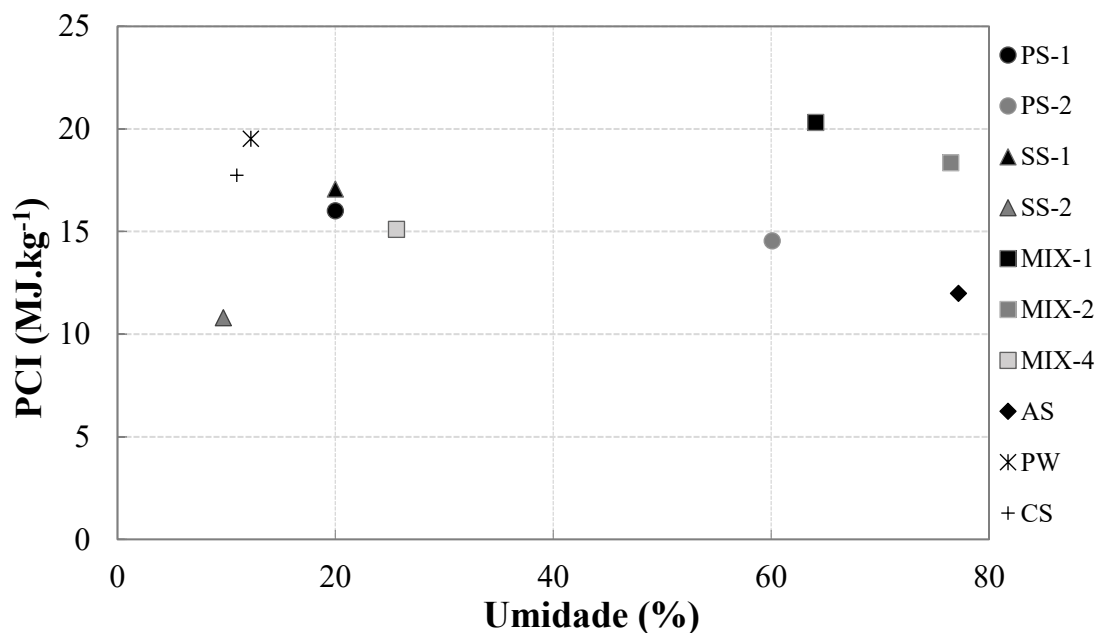
O tratamento térmico é capaz de remover os componentes menos energéticos da biomassa, que têm uma contribuição limitada para o seu poder calorífico. Considerando a semelhança dos lodos com a biomassa lignocelulósica, a torrefação e a pelletização são favorecidas (FARIA et al., 2020a; LOPES et al., 2018a; MAJUMDAR et al., 2020; NHUCHHEN; BASU; ACHARYA, 2014a).

O poder calorífico (PC) de um material é definido como a quantidade de calor liberada quando uma unidade de massa desse material é completamente queimada em condições específicas. O poder calorífico superior (PCS) inclui o calor latente de condensação do vapor de água, resultando na quantidade total de calor liberada durante a combustão. Por outro lado, o poder calorífico inferior (PCI) considera que a água formada pela combustão permanece no estado de vapor. Além disso, o poder calorífico útil (PCU) é calculado para estimar a energia necessária para evaporar a água contida nos lodos e está diretamente relacionado com a quantidade de energia liberada durante a combustão. Essas relações explicam por que o PCS é sempre maior que o PCI, seguido pelo PCU em ordem crescente (ACAR; AYANOGLU, 2012).

O poder calorífico superior do lodo primário e secundário é semelhante ao de outras biomassas (Tabela 1.1), permitindo assim a sua incineração com a implementação de um sistema de tratamento integrado de utilização dos coprodutos condensáveis e não condensáveis (MONTE et al., 2009a; VALKENBURT et al., 2008).

É importante conhecer o poder calorífico inferior das biomassas em relação aos níveis de umidade em que são geradas, a fim de compreender e otimizar o aproveitamento de energia do lodo primário e secundário. A Figura 1.3 apresenta uma comparação entre diferentes fontes de biomassa, incluindo o caule de café, *pinus sp.* e com lodo secundário anaeróbico urbano.

Ao comparar o PCI com diferentes fontes de biomassa (caule de café e *pinus sp.*), estima-se que o lodo secundário, primário e anaeróbico, respectivamente, apresentam menores potenciais de geração de energia para umidade semelhante. Lodos com elevados graus de desidratação podem ser considerados fontes potenciais de combustível, mas o alto teor de umidade pode deixar o ganho de energia nulo ou mesmo negativo (BEKHTA et al., 2019a; GRIMM et al., 2019a; JARIA et al., 2017a, 2019b; LOPES et al., 2018b; ROSA; CHERNICHARO; MELO, 2015; ROSA et al., 2020a).

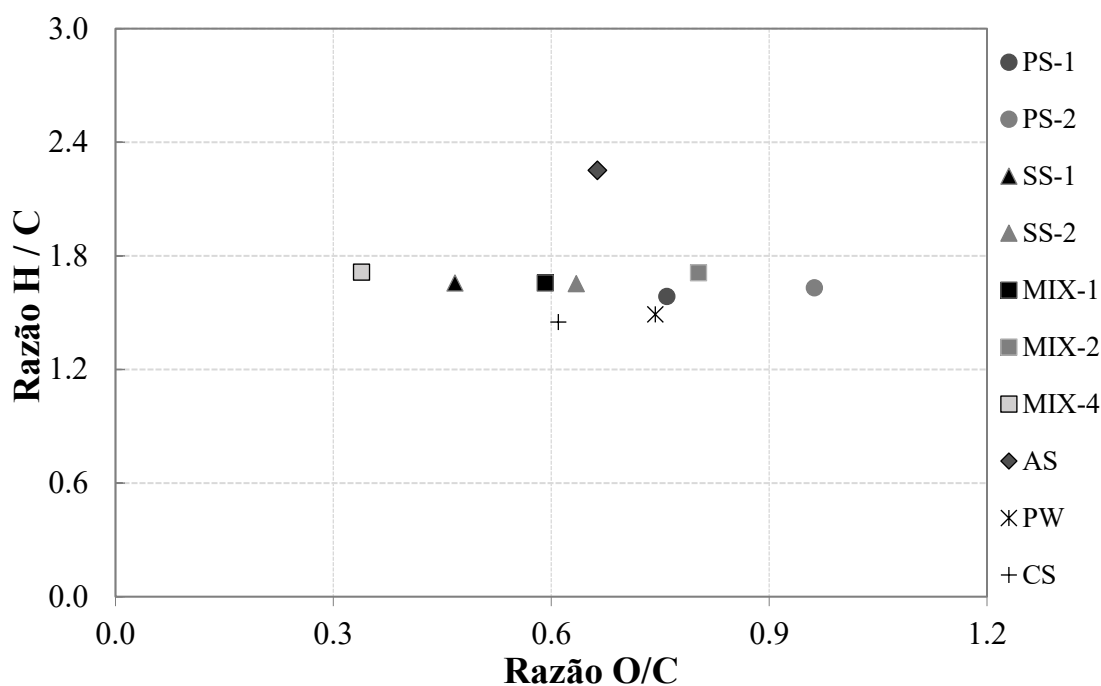


*(PS – Lodo Primário; SS – Lodo Secundário; MIX – Mistura (Lodo primário e secundário); AS – Lodo Anaeróbico; PW – *Pinus sp.*; CS – Caule de café).

Figura 1.3 Poder calorífico inferior dos lodos e outras fontes de biomassa, em função da umidade.

Fonte: Autor e adaptado de (BHATT et al., 2018; FARIA et al., 2020a, 2021a; GRIMM et al., 2019a; KOWALCZUK, 2012; LOPES et al., 2018a; MÄKELÄ; BENAVENTE; FULLANA, 2016; MÄKELÄ; EDLER; GELADI, 2017; MARTINEZ et al., 2019a, 2019c; SAHA et al., 2019; SANTOS et al., 2020; ZHANG; XU; CHAMPAGNE, 2010).

A estrutura química em relação à influência das relações da razão molar H:C e na razão molar O:C no poder calorífico, são apresentadas no diagrama de Van Krevelen (Figura 1.4).



*(PS – Lodo Primário; SS – Lodo Secundário; MIX – Mistura (Lodo primário e secundário); AS – Lodo Anaeróbico; PW – *Pinus sp.*; CS – Caule de café).

Figura 1.4 Diagrama de Van Krevelen dos lodos e outras fontes de biomassa.

Fonte: Autor e adaptado de (BHATT et al., 2018; FARIA et al., 2020a, 2021a; GRIMM et al., 2019a; KOWALCZUK, 2012; LOPES et al., 2018a; MÄKELÄ; BENAVENTE; FULLANA, 2016; MÄKELÄ; EDLER; GELADI, 2017; MARTINEZ et al., 2019a, 2019c; SAHA et al., 2019; SANTOS et al., 2020; ZHANG; XU; CHAMPAGNE, 2010).

Os lodos se assemelham à biomassa lignocelulósica, mostrando uma razão molar H:C semelhante e auxiliando na eficiência energética (FARIA et al., 2020a, 2021a; NHUCHHEN; BASU; ACHARYA, 2014a).

O lodo secundário possui uma razão molar O:C menor em relação ao lodo primário, justificando seu alto poder calorífico (BURATTI et al., 2015a; LOPES et al., 2018b; PRINS; PTASINSKI; JANSSEN, 2006a).

Alguns componentes presentes no lodo, como nitrogênio, enxofre e cloro, podem ter um impacto negativo na valoração energética do lodo devido às emissões de gases prejudiciais durante a combustão. A presença de grandes quantidades desses elementos pode levar à formação de gases como óxido nítrico (NO_x) e dióxido de enxofre (SO₂), que são poluentes e têm efeitos negativos no meio ambiente e na saúde humana. Além disso, esses gases podem causar problemas de corrosão nos equipamentos de combustão (GOTTUMUKKALA et al., 2016a; OBERNBERGER; BRUNNER; BÄRNTHALER, 2006a; SHI; KANG; LEE, 2015; ZAMBARE; CHRISTOPHER, 2020a).

Apesar desses desafios, estudos têm sido realizados para melhorar a viabilidade técnica da produção de biogás a partir do lodo, utilizando processos aprimorados. Embora o baixo teor

de nitrogênio e a estrutura complexa lignocelulósica do lodo possam ser obstáculos, as pesquisas têm mostrado a possibilidade de produção de biogás com sucesso a partir do lodo, por meio de melhorias no processo (LOPES et al., 2018b; SETHUPATHY; SIVASHANMUGAM, 2021; VELUCHAMY; KALAMDHAD, 2020).

Outra alternativa para o gerenciamento do lodo é a co-combustão com carvão. A mistura de lodo primário e secundário com carvão tem sido estudada como uma prática alternativa, pois não altera significativamente as propriedades de combustão do carvão e pode reduzir as emissões de CO₂ e NO_x (COIMBRA et al., 2015).

A mistura de lodo primário e secundário também pode conter nitrogênio disponível, tornando-se uma alternativa aos fertilizantes minerais (ALVARENGA et al., 2019a; FAUBERT et al., 2016a, 2019a). No entanto, a alta relação carbono-nitrogênio (C:N) do lodo pode ser uma limitação para sua aplicação no solo, uma vez que pode ocorrer mineralização e imobilização de nitrogênio. A compostagem e o pré-condicionamento do lodo são práticas que visam reduzir a relação C:N, permitindo seu uso para melhorar as propriedades físico-químicas do solo (ALVARENGA et al., 2019a).

5 INOVAÇÕES NO GERENCIAMENTO DO LODO

As indústrias de celulose e papel são reconhecidas pelo alto consumo de água e, conseqüentemente, alta geração de lodo. Devido a uma legislação cada vez mais rígida, há necessidade de estabelecer novas formas de gestão em consolidação com sua valorização (JARIA et al., 2017a; MOLINA-SÁNCHEZ et al., 2018).

Pesquisas têm sido realizadas em todo o mundo (Tabela 1.3), na tentativa de encontrar alternativas para se desconectar da economia linear clássica, de forma a consolidar uma economia circular na gestão e destinação dos lodos e outros materiais (BURUBERRI; SEABRA; LABRINCHA, 2015; KAMALI et al., 2016b; MOLINA-MORENO et al., 2017).

Tabela 1.3 Análise comparativa das diferentes rotas térmicas para pré-tratamento dos lodos - balanço de vantagens e desvantagens

Alternativa	Vantagens	Desvantagens
Torrefação	<ul style="list-style-type: none"> • Biomassa com menor higroscopicidade e maior poder calorífico superior 	<ul style="list-style-type: none"> • Baixa maturidade tecnológica. • Demanda prévia de secagem do lodo.
Pellets	<ul style="list-style-type: none"> • Padronizar o tamanho e a forma do material, reduzir o teor de umidade e aumentar a densidade de energia 	<ul style="list-style-type: none"> • Demanda prévia de secagem do lodo.
Biogás	<ul style="list-style-type: none"> • Promover a estabilização do lodo, removendo odores e patógenos; • Redução de DQO e geração de energia 	<ul style="list-style-type: none"> • Produção de hidrogênio e metano • Elevado custo de tratamento dos efluentes gasosos e líquidos
Carvão vegetal e bio-óleo	<ul style="list-style-type: none"> • Maior conversão de energia bruta devido à maior produção de compostos orgânicos condensáveis • Gerar produtos derivados do processo de pirólise 	<ul style="list-style-type: none"> • Elevado custo operacional e de manutenção
Carbonização Hidrotérmica	<ul style="list-style-type: none"> • Não é necessário secá-lo previamente 	<ul style="list-style-type: none"> • Tecnologia complexa e pouco disponível comercialmente • Custo elevado de implantação e operação

Fonte: Autor e adaptado de (BURUBERRI; SEABRA; LABRINCHA, 2015; KAMALI et al., 2016b; MOLINA-MORENO et al., 2017).

5.1 Diferentes rotas térmicas para pré-tratamento dos lodos

A conversão energética dos lodos provenientes das indústrias de celulose e papel tem se mostrado uma alternativa interessante, especialmente considerando a necessidade global de substituição dos combustíveis fósseis e a produção expressiva desses resíduos. Metas estabelecidas pela União Europeia para 2030 visam reduzir as emissões de gases de efeito estufa e aumentar a participação de fontes renováveis de energia, incluindo o aproveitamento de bioresíduos, como forma de reduzir o descarte em aterros (FERREIRA et al., 2016b; MOLINA-MORENO et al., 2017).

Os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) estabelecidos pela ONU também reforçam a importância de diversificar a matriz energética e promover o uso de matérias-primas renováveis, especialmente resíduos agroindustriais, como forma de produzir energia limpa. A utilização direta e indireta dos resíduos cria uma tendência de redução do uso de áreas para aterros e oferece a possibilidade de utilizar biomassa residual gerar energia eficiente e renovável (CARRILLO-PARRA et al., 2020a; GARCIA et al., 2018a; NIELSEN; MANDØ; ROSENØRN, 2020a; SANTANA et al., 2020a).

Ao longo dos anos, muitas pesquisas têm sido realizadas para investigar o potencial energético do lodo primário e secundário gerado nas indústrias de celulose e papel. Alguns métodos de aproveitamento energético incluem a combustão direta do lodo na caldeira de biomassa para recuperação de energia. No entanto, devido ao alto teor de umidade e à heterogeneidade do lodo, essa prática nem sempre é eficiente. Estima-se que apenas cerca de 35% do conteúdo total de energia do lodo seja aproveitado por meio desse processo (LOPES et al., 2018b; MOHAMMADI et al., 2019a).

5.1.1 Torrefação

A torrefação é uma técnica promissora para melhorar as características do lodo *in natura* e solucionar os desafios relacionados ao seu tratamento térmico e à sua destinação final mais adequada. Nesse processo, ocorre uma pirólise parcial da biomassa em um ambiente com restrição de oxigênio (MOHAMMADI et al., 2019a).

A torrefação é conduzida em temperaturas de 200 a 300 °C, podendo ser realizada com ou sem pressão, em atmosfera inerte ou não, e com tempos de residência mais curtos em comparação com a pirólise convencional utilizada na produção de carvão vegetal. Essa técnica promove a redução da higroscopicidade da biomassa e aumenta o poder calorífico superior, resultando em um material conhecido como biomassa torrificada (Acharya and Dutta, 2016; Arteaga-Pérez et al., 2015; Bach et al., 2014; Barzegar et al., 2020; Chen et al., 2014; Faria et al., 2020; Garcia et al., 2018; Huang et al., 2017; Magalhães et al., 2018; Mäkelä et al., 2016a; Mostafa et al., 2019; Nhuchhen et al., 2014; Peng et al., 2013; Prins et al., 2006; Saba et al., 2020; Tumuluru et al., 2011; Wang et al., 2019).

A literatura apresenta diversos estudos que abordam a torrefação de diferentes tipos de biomassa, incluindo resíduos de madeira, palha e outros materiais lignocelulósicos. No entanto, encontram-se poucos estudos que investigam especificamente a utilização do lodo da indústria de celulose em conjunto com resíduos de madeira para a produção de biocombustível sólido torreficado (HUANG et al., 2017).

Não foram encontrados estudos técnicos-científicos que permitissem concluir sobre a viabilidade da utilização exclusiva do lodo primário e secundário como matéria-prima na integração dos processos de torrefação e produção de pellets torreficados. Portanto, ainda há uma lacuna de pesquisa nessa área, e mais estudos são necessários para avaliar a viabilidade técnica e econômica dessa abordagem específica.

5.1.2 Produção de Pellets

O processo de produção de pellets é uma estratégia amplamente utilizada para transformar biomassa em um combustível altamente competitivo. Isso se deve à padronização do tamanho e forma do material, à redução do teor de umidade e ao aumento da densidade dos pellets. Essas características dos pellets proporcionam uma maior economia e praticidade nas operações de manejo, armazenamento e transporte (MOSTAFA et al., 2019a; NUNES; MATIAS; CATALÃO, 2014a; RENTIZELAS; TOLIS; TATSIPOULOS, 2009a).

Nos últimos anos, houve uma expansão significativa na produção de pellets, especialmente na Europa, devido à sua utilização como fonte de energia. Os pellets têm sido uma alternativa ecologicamente atrativa para substituir os combustíveis fósseis (CARRILLO-PARRA et al., 2020a; NIELSEN; MANDØ; ROSENØRN, 2020a; SANTANA et al., 2020a).

O lodo primário e secundário, em sua forma natural, possui alto teor de umidade (70-90%) e partículas heterogêneas. Essas propriedades tornam o processo de queima ineficiente, transformando o lodo em uma fonte de energia desfavorável (DE AZEVEDO et al., 2020; ZAMBARE; CHRISTOPHER, 2020a). No entanto, a compactação do lodo, transformando-o em pellets, surge como uma alternativa capaz de contornar esses problemas.

Nos últimos anos, muitas pesquisas têm sido realizadas para encontrar a melhor forma de produzir combustíveis densificados a partir de resíduos (JIANG et al., 2016). A mistura do lodo de uma fábrica de papel reciclado com serragem de madeira e palha de trigo para a produção de pellets mostrou-se tecnicamente viável e pode ser considerada uma forma alternativa de gerenciamento desses resíduos. O elevado teor de fibra do lodo também contribui para melhorar as propriedades físicas e mecânicas dos pellets (MATÚŠ et al., 2018; NOSEK et al., 2017, 2020).

5.1.3 Produção de Biogás

A produção de biogás por meio da digestão anaeróbia é uma alternativa interessante para o aproveitamento energético do lodo primário e secundário. A digestão anaeróbia é um processo biológico no qual microorganismos decompõem a matéria orgânica em um ambiente livre de oxigênio, resultando na produção de biogás, composto principalmente por metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2) (LOPES et al., 2018b).

Esse processo apresenta algumas vantagens, como a estabilização do lodo, que ajuda a reduzir odores e a eliminar patógenos presentes no material. Além disso, a produção de biogás a partir do lodo contribui para a redução da emissão de gases de efeito estufa, uma vez que o

metano, um gás com alto potencial de aquecimento global, é capturado e utilizado como fonte de energia.

Embora os lodos primário e secundário apresentem desafios devido ao baixo teor de nitrogênio e à complexa estrutura lignocelulósica, muitos estudos têm explorado melhorias no processo para superar essas limitações e comprovar a viabilidade técnica da produção de biogás a partir desses materiais. Uma das técnicas utilizadas é a co-digestão, que consiste na adição de outras fontes de matéria orgânica com alto teor de nitrogênio, como resíduos de alimentos ou dejetos de animais, a fim de equilibrar a relação carbono-nitrogênio do sistema digestor. Essa abordagem permite a otimização da produção de biogás e o aumento da eficiência do processo (LOPES et al., 2018b; SETHUPATHY; SIVASHANMUGAM, 2021; VELUCHAMY; KALAMDHAD, 2020).

Uma alternativa é realizar um pré-tratamento térmico em estufa de ar quente ou autoclave. Esse processo promoveu aumento na produção de metano e redução do tempo de digestão, resultando em maior biodegradabilidade do lodo e, conseqüentemente, maior produção de biogás (VELUCHAMY; KALAMDHAD, 2020).

Outro tipo de pré-tratamento que também pode ser implantado para otimizar o processo de produção do biogás é no tratamento biológico, que pode ser por meio da adição de enzimas hidrolíticas antes da fase de digestão, ou pela adição de cepas bacterianas que secretam as enzimas hidrolíticas. Este pré-tratamento permite um aumento na digestibilidade anaeróbia do lodo, resultando em um aumento na produção de biogás (BONILLA et al., 2018; SETHUPATHY; SIVASHANMUGAM, 2021).

A adição de nitrogênio no lodo, principalmente no lodo primário, também pode promover o maior rendimento de biogás. Houve aumento de 2% na produção de metano no lodo primário e na mistura do lodo primário e secundário com a adição de nitrogênio na forma de NH_3 . Apesar de ser considerada uma baixa incremental, esta é outra alternativa que pode ser considerada para promover melhorias no processo (LOPES et al., 2018b).

O sequenciamento do sistema de produção de hidrogênio e metano por meio do processo de fermentação e digestão anaeróbia no tratamento do efluente, resultou uma redução de DQO e geração de energia (VAEZ; ZILOUEI, 2020).

A combinação da digestão anaeróbia e da pirólise para produzir biogás e biochar, respectivamente, é de fato uma abordagem interessante que pode trazer benefícios ambientais significativos. Esse sistema integrado permite a obtenção de dois produtos de maior valor agregado a partir do lodo primário e secundário. A digestão anaeróbia converte a matéria orgânica presente no lodo em biogás, que é composto principalmente por metano e dióxido de

carbono. Esse biogás pode ser utilizado como fonte de energia renovável, contribuindo para a redução do uso de combustíveis fósseis e das emissões de gases de efeito estufa (CAO; PAWŁOWSKI, 2012; MOSTAFA et al., 2019a).

5.1.4 Produção de carvão e bio-óleo

A pirólise é um processo que envolve a decomposição térmica da biomassa na ausência de oxigênio, resultando na formação de produtos como carvão vegetal, bio-óleo e gás. A taxa de aquecimento e o tempo de residência durante a pirólise podem influenciar a composição e as proporções desses produtos. Existem diferentes tipos de pirólise, incluindo a lenta, intermediária e rápida, cada uma com características distintas.

Na pirólise lenta, o aquecimento ocorre em taxas mais baixas e o tempo de residência do material é maior. Esse processo favorece a produção de carvão vegetal, pois permite uma decomposição mais completa da biomassa. Por outro lado, a pirólise rápida envolve taxas de aquecimento mais altas e menor tempo de residência, maximizando a produção de gás e favorecendo a formação de bio-óleo. Já a pirólise intermediária, com taxas de aquecimento moderadas, tem o potencial de produzir tanto carvão vegetal quanto bio-óleo (GOTTUMUKKALA et al., 2016a; GUEDES; LUNA; TORRES, 2018; OUADI et al., 2013; RIDOUT et al., 2016).

No contexto do lodo de fábricas de papel e celulose, vários estudos têm investigado a aplicação da pirólise para produzir bio-óleo. Alguns desses estudos compararam a pirólise lenta e rápida em diferentes tipos de lodo. Por exemplo, Ridout et al. (2016) observaram que a pirólise rápida resultou em maior conversão de energia bruta, principalmente devido à maior produção de compostos orgânicos condensáveis. O carvão, bio-óleo e alcatrão produzidos a partir do lodo com baixo teor de cinzas apresentaram potencial para aproveitamento energético industrial devido ao maior poder calorífico. No entanto, o carvão produzido a partir do lodo com alto teor de cinzas apresentou baixo poder calorífico. A produção de bio-óleo por meio da pirólise rápida foi mais adequada para esse lodo, potencializando o aproveitamento energético dos produtos (RIDOUT et al., 2016).

Além disso, a combinação de técnicas de pré-tratamento do lodo, como hidrólise ácida e torrefação, também pode melhorar a qualidade do bio-óleo produzido. Essa combinação resultou no aumento da levoglucosana, um importante produto derivado da celulose, e na redução da formação de componentes indesejáveis, como ácidos, aldeídos e cetonas, que afetam negativamente as propriedades físico-químicas do bio-óleo (RECKAMP; GARRIDO; SATRIO, 2014).

Um estudo específico realizado com lodo de uma fábrica de papel reciclado mostrou que a pirólise lenta a 500 °C produziu aproximadamente 40% de bio-óleo, 36% de carvão e 24% de biogás. Esses resultados demonstram o potencial do lodo de papel como uma fonte de produtos derivados do processo de pirólise, oferecendo uma alternativa viável para o gerenciamento desses resíduos (STREZOV; EVANS, 2009).

5.1.5 Carbonização hidrotérmica

A carbonização hidrotérmica é um processo utilizado para a produção de hidrocarvão a partir do lodo. Esse método envolve a aplicação de temperaturas entre 180 a 220 °C e pressões de 2,5 a 5 MPa, e uma das suas principais vantagens é a não necessidade de secagem prévia do lodo. Além disso, o processo é capaz de eliminar patógenos que possam estar presentes no material (BHATT et al., 2018; MÄKELÄ et al., 2018; MÄKELÄ; BENAVENTE; FULLANA, 2016; PETERSON et al., 2008).

Durante a carbonização hidrotérmica, a água presente no lodo desempenha um papel importante (KHAN et al., 2019). Em condições críticas, a água passa por mudanças de comportamento que afetam sua constante dielétrica, tornando-se um solvente orgânico eficiente. Isso contribui para aumentar a capacidade de desidratação do lodo (WANG; CHANG; LI, 2019a).

Durante o processo, os componentes do lodo, como celulose e hemicelulose, são hidrolisados em fragmentos de monômeros. É importante ressaltar que o teor de umidade do material não pode ser muito elevado, pois isso resultaria em maior dissolução dos componentes orgânicos, reduzindo o rendimento de hidrocarvão e resultando em um produto com menor poder calorífico. No entanto, altas concentrações de sólidos também podem afetar o transporte dos fragmentos produzidos pela hidrólise, portanto, é necessário encontrar uma taxa de umidade ideal. No caso do lodo de esgoto, essa taxa ideal varia entre 75% e 99% de umidade (KHAN et al., 2019; WANG; CHANG; LI, 2019a).

O produto final da carbonização hidrotérmica é um hidrocarboneto sólido, hidrofóbico, friável e com alta densidade energética. Esse hidrocarvão é considerado um combustível renovável ideal para co-queima com outros combustíveis não renováveis, o que aumenta a sustentabilidade da matriz energética global (SAHA et al., 2019).

6 VIABILIDADE DOS PROCESSOS TÉRMICOS PROPOSTOS PARA TRATAMENTO DOS LODOS

A grande expansão das indústrias de polpa celulósica nos últimos anos, gera um aumento significativo na geração de resíduos, principalmente da estação de tratamento de efluentes. O descarte em aterros industriais torna-se uma opção onerosa e ambientalmente questionável (FAUBERT et al., 2016a; NOSEK et al., 2017).

Nesse contexto, a conversão termoquímica do lodo apresenta-se como uma opção interessante. Esse processo permite a transformação do lodo em produtos úteis, como as cinzas, que ocupam um volume consideravelmente menor em comparação com o lodo original. Isso facilita o transporte e a disposição final dessas cinzas, reduzindo os custos e os impactos ambientais associados. Além disso, durante a conversão termoquímica, também é gerado vapor, que pode ser aproveitado energeticamente na própria fábrica, contribuindo para a eficiência energética do processo (ELLIOTT; MAHMOOD, 2005; MONTE et al., 2009a; NOSEK et al., 2017).

Dessa forma, a conversão termoquímica do lodo não apenas oferece uma alternativa mais sustentável para o tratamento e o gerenciamento dos resíduos, mas também apresenta benefícios econômicos, permitindo a recuperação de recursos e a otimização dos processos industriais. Essa abordagem está alinhada com a tendência global da economia circular, que visa maximizar o uso eficiente dos recursos e minimizar os impactos ambientais (RIDOUT; CARRIER; GÖRGENS, 2015; TOLEDO et al., 2015).

Os processos térmicos propostos para o tratamento de lodos (Figura 1.5) podem revelar-se uma opção viável e interessante do ponto de vista ambiental e econômico, sendo alternativas atrativas para promover a valorização destes resíduos e promover a fomentação do estabelecimento de uma economia circular.

A utilização dos lodos *in natura* combinada com a torrefação oferece benefícios significativos, como o aumento do teor de carbono fixo e outros componentes, resultando em uma melhoria na eficiência energética. Além disso, essa abordagem também proporciona facilidades logísticas no manuseio das etapas de trabalho.

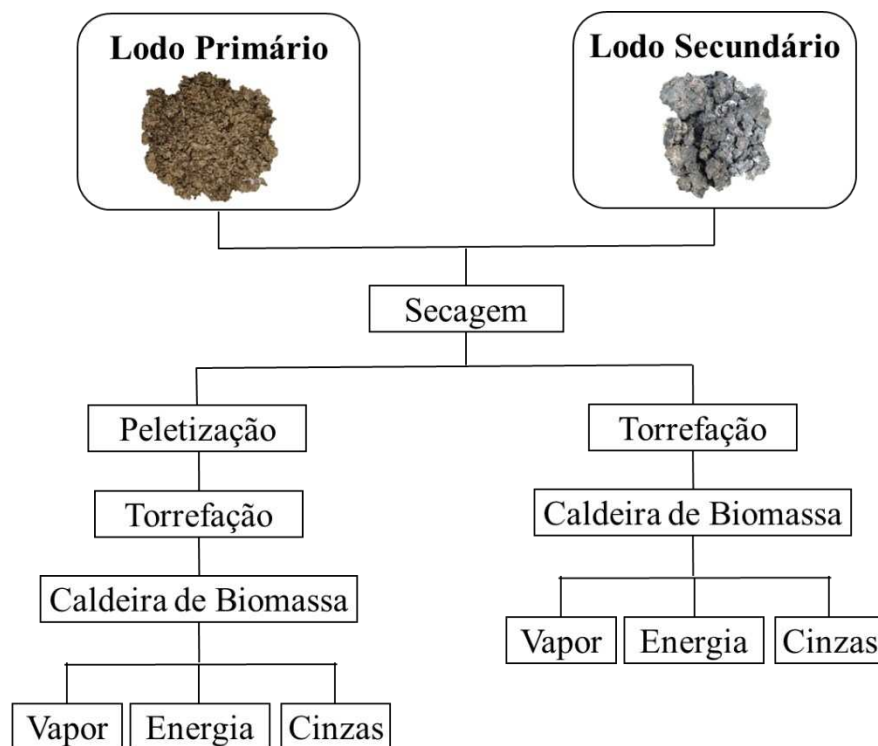


Figura 1.5 Fluxograma da integração dos processos industriais.

Fonte: Autor.

A torrefação realizada após a produção de pellets de lodos *in natura* possibilita a concentração dos compostos derivados da lignina, resultando em um aumento do poder calorífico e maior eficiência no sistema de combustão. Além disso, a torrefação promove a densificação desses resíduos, permitindo a obtenção de um produto padronizado e uniforme em tamanho, o que facilita as operações de transporte, armazenamento, carregamento ou descarregamento e uso, especialmente em sistemas automatizados.

6.1 Integração fabril

A integração fabril dos dois processos térmicos (torrefação e pellets torrificados) proposta para o tratamento do lodo primário e secundário parece ser uma alternativa promissora, a partir de estudos anteriores, porém mais pesquisas são necessárias para determinar sua viabilidade técnica, ambiental e econômica. Esses tratamentos têm como objetivo aumentar a densidade energética, obter um combustível mais homogêneo, reduzir a umidade e melhorar a eficiência energética em comparação com o lodo primário e secundário *in natura*, bem como com os pellets de lodo não torrificados.

A integração dos processos fabris com a torrefação, conforme ilustrado na Figura 1.6, pode ser realizada direcionando os lodos para um galpão de secagem com o uso de fontes de calor provenientes da própria fábrica, até atingir um teor de umidade de aproximadamente 30% na base seca.

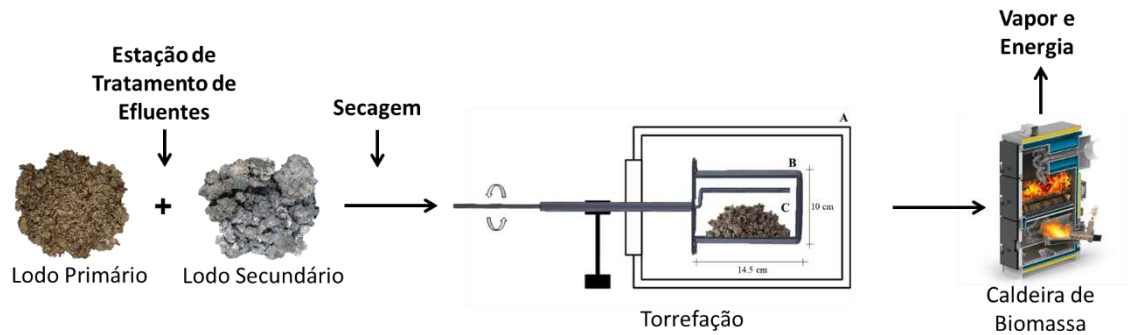


Figura 1.6 Integração dos processos fabris na torrefação dos lodos.
Fonte: Autor.

A torrefação será uma pirólise parcial dos lodos em ambiente com restrição de oxigênio, com controle de temperatura, tempo e gases. O lodo torreficado gerado pode alimentar o reator de torrefação e a caldeira de biomassa, gerando energia para a fábrica.

A integração dos processos fabris de peletização com torrefação (Figura 1.7) pode ser realizada com os lodos destinados a um galpão e secos com fonte de calor de "energia" da fábrica até atingir um teor de umidade de aproximadamente 90% na base seca.

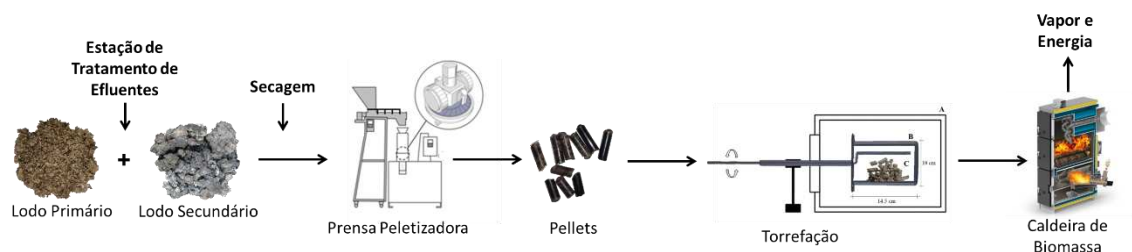


Figura 1.7 Integração dos processos fabris na peletização com torrefação dos lodos.
Fonte: Autor.

Os pellets podem ser formados adicionando os lodos a uma prensa peletizadora laboratorial com matriz circular horizontal, que consiste na aglutinação de partículas dentro de uma matriz peletizadora.

A torrefação consiste em uma pirólise parcial dos pellets em ambiente com restrição de oxigênio, com controle de temperatura, tempo e gases. O pellet torreficado pode alimentar o reator de torrefação e a caldeira de biomassa, gerando energia para a fábrica.

A transformação dos resíduos de lodo primário e secundário em produtos de maior valor agregado, como ao lodo torreficado e os pellets torreficados, traz uma série de benefícios para a indústria de celulose e papel. Ao utilizar esses materiais na caldeira de biomassa, o desempenho da caldeira é aprimorado, resultando em uma maior geração de vapor e energia. Isso significa que a indústria de celulose e papel pode obter um maior aproveitamento energético dos resíduos de lodo, reduzindo a dependência de fontes de energia não renováveis.

Além dos benefícios em termos de eficiência energética, a transformação dos resíduos de lodo em produtos de maior valor agregado também possui um caráter inovador na indústria. A promoção de energias renováveis por meio do aproveitamento dos lodos contribui para a sustentabilidade ambiental, reduzindo a emissão de gases de efeito estufa e diminuindo a emissão de carbono da indústria.

Outro aspecto importante é a redução de custos associados à disposição, transporte e aterro industrial dos resíduos de lodo. Ao transformar esses resíduos em produtos de maior valor, evita-se a necessidade de descarte em aterros industriais, que são onerosos e apresentam preocupações ambientais. Isso resulta em economia de recursos financeiros e redução do impacto ambiental. Dessa forma, a transformação dos resíduos de lodo em produtos de maior valor agregado, como a biomassa torreficada e os pellets torreficados, representa uma abordagem inovadora na indústria de celulose e papel. Ela impulsiona a utilização de energias renováveis, melhora a eficiência energética, reduz os custos e contribui para a sustentabilidade ambiental, demonstrando um apelo ambiental positivo e alinhando-se com os princípios da economia circular.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O lodo primário e secundário *in natura* apresenta uma composição rica em compostos derivados da lignocelulose, tornando-o uma matéria-prima atrativa para tratamentos térmicos. Sua disponibilidade em grande quantidade e baixo custo contribuem para seu potencial como recurso na indústria.

No âmbito da economia circular, busca-se substituir práticas de disposição de resíduos, como o descarte em aterros industriais, por abordagens mais sustentáveis. A transformação dos lodos em produtos de maior valor agregado surge como uma alternativa alinhada a essa perspectiva, pois promove a utilização eficiente e sustentável desses materiais.

No entanto, a viabilidade técnica e econômica da conversão dos lodos em produtos de maior valor agregado em escala comercial ainda representa um desafio. São necessários mais estudos e pesquisas para aprimorar e integrar os processos envolvidos nessa conversão, a fim de otimizar a eficiência, a sustentabilidade e a viabilidade econômica.

Com o avanço do conhecimento e o desenvolvimento de tecnologias apropriadas, espera-se que seja possível aproveitar de forma mais eficiente o lodo primário e secundário, transformando-os em produtos de maior valor agregado de maneira sustentável e economicamente viável. Essa abordagem representa uma oportunidade promissora para a indústria, contribuindo para a redução do impacto ambiental e a promoção de uma economia mais circular e sustentável.

REFERÊNCIAS

ABNT. **ABNT NBR 10004 - Resíduos sólidos – Classificação**. Rio de Janeiro: ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2004. Disponível em: <<http://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=936>>. Acesso em: 18 out. 2017.

ACAR, S.; AYANOGLU, A. Determination of higher heating values (HHVs) of biomass fuels. **Energy Education Science and Technology Part A: Energy Science and Research**, v. 28, p. 749–758, 1 jan. 2012.

ACHARYA, B.; DUTTA, A. Fuel property enhancement of lignocellulosic and nonlignocellulosic biomass through torrefaction. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 6, n. 2, p. 139–149, 1 jun. 2016.

ALVARENGA, P. et al. Use of wastes from the pulp and paper industry for the remediation of soils degraded by mining activities: Chemical, biochemical and ecotoxicological effects. **Science of The Total Environment**, v. 686, p. 1152–1163, 10 out. 2019.

ARTEAGA-PÉREZ, L. E. et al. Torrefaction of *Pinus radiata* and *Eucalyptus globulus*: A combined experimental and modeling approach to process synthesis. **Energy for Sustainable Development**, v. 29, p. 13–23, 1 dez. 2015.

BACH, Q.-V. et al. Effects of wet torrefaction on reactivity and kinetics of wood under air combustion conditions. **Fuel**, v. 137, p. 375–383, 1 dez. 2014.

BARZEGAR, R. et al. TGA and kinetic study of different torrefaction conditions of wood biomass under air and oxy-fuel combustion atmospheres. **Journal of the Energy Institute**, v. 93, n. 3, p. 889–898, 1 jun. 2020.

BAYR, S.; RINTALA, J. Thermophilic anaerobic digestion of pulp and paper mill primary sludge and co-digestion of primary and secondary sludge. **Water Research**, v. 46, n. 15, p. 4713–4720, 1 out. 2012.

BEKHTA, P. et al. Lignocellulosic waste fibers and their application as a component of urea-formaldehyde adhesive composition in the manufacture of plywood. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 77, n. 4, p. 495–508, 1 jul. 2019.

BHATT, D. et al. Hydrothermal Carbonization of Biosolids from Waste Water Treatment Plant. **Energies**, v. 11, n. 9, p. 2286, set. 2018.

BONILLA, S. et al. Evaluating the effect of enzymatic pretreatment on the anaerobic digestibility of pulp and paper biosludge. **Biotechnology Reports**, v. 17, p. 77–85, 1 mar. 2018.

BRINK, A.; SHERIDAN, C.; HARDING, K. Combined biological and advance oxidation processes for paper and pulp effluent treatment. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 25, p. 116–122, 1 jun. 2018.

BRITT, K. W. Handbook of pulp and paper technology. **Handbook of pulp and paper technology**, p. 15–294, 1964.

- BURATTI, C. et al. Thermogravimetric analysis of the behavior of sub-bituminous coal and cellulosic ethanol residue during co-combustion. **Bioresource Technology**, v. 186, p. 154–162, 1 jun. 2015.
- BURUBERRI, L. H.; SEABRA, M. P.; LABRINCHA, J. A. Preparation of clinker from paper pulp industry wastes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 286, p. 252–260, 9 abr. 2015.
- CABRERA, M. N. Pulp Mill Wastewater: Characteristics and Treatment. **Biological Wastewater Treatment and Resource Recovery**, 29 mar. 2017.
- CAO, Y.; PAWŁOWSKI, A. Sewage sludge-to-energy approaches based on anaerobic digestion and pyrolysis: Brief overview and energy efficiency assessment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 3, p. 1657–1665, 1 abr. 2012.
- CARNEIRO, A. DE C. O. et al. Potencial energético da madeira de Eucalyptus sp. em função da idade e de diferentes materiais genéticos. **Revista Árvore**, v. 38, n. 2, p. 375–381, abr. 2014.
- CARRILLO-PARRA, A. et al. Agro-Pellets from Oil Palm Residues/Pine Sawdust Mixtures: Relationships of Their Physical, Mechanical and Energetic Properties, with the Raw Material Chemical Structure. **Applied Sciences**, v. 10, n. 18, p. 6383, jan. 2020.
- CHEN, D. et al. Upgrading of Rice Husk by Torrefaction and its Influence on the Fuel Properties. **BioResources**, v. 9, n. 4, p. 5893–5905, 11 ago. 2014.
- COIMBRA, R. N. et al. Combustion of primary and secondary pulp mill sludge and their respective blends with coal: A thermogravimetric assessment. **Renewable Energy**, v. 83, p. 1050–1058, 1 nov. 2015.
- COLODETTE, P. Branqueamento de Polpa Celulósica. Em: **Management of pulp and paper mill waste**. [s.l.] Springer, Cham, 2015. p. 9–17.
- DE AZEVEDO, A. R. G. et al. Technological and environmental comparative of the processing of primary sludge waste from paper industry for mortar. **Journal of Cleaner Production**, v. 249, p. 119336, 10 mar. 2020.
- ELLIOTT, A.; MAHMOOD, T. Survey benchmarks generation, management of solid residues. **Pulp Pap**, v. 79, n. 12, p. 49–55, 2005.
- FAHIM, S. et al. Managing Paper and Pulp Industry By-Product Waste Utilizing Sludge as a Bio-Fertilizer. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 28, n. 1, p. 83–90, 20 nov. 2018.
- FANG, S. et al. Co-pyrolysis characters between combustible solid waste and paper mill sludge by TG-FTIR and Py-GC/MS. **Energy Conversion and Management**, v. 144, p. 114–122, 1 jul. 2017.
- FARIA, B. DE F. H. DE et al. Effect of Leaching and Fungal Attacks During Storage on Chemical Properties of Raw and Torrefied Biomasses. **Waste and Biomass Valorization**, 6 maio 2020.
- FARIA, B. DE F. H. DE et al. Emulation of field storage conditions for assessment of energy properties of torrefied sugarcane bagasses. **Biomass and Bioenergy**, v. 145, p. 105938, 1 fev. 2021.

FAUBERT, P. et al. Pulp and paper mill sludge management practices: What are the challenges to assess the impacts on greenhouse gas emissions? **Resources, Conservation and Recycling**, v. 108, p. 107–133, 1 mar. 2016.

FAUBERT, P. et al. Land application of pulp and paper mill sludge may reduce greenhouse gas emissions compared to landfilling. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 150, p. 104415, 1 nov. 2019.

FERREIRA, C. I. A. et al. Comparative adsorption evaluation of biochars from paper mill sludge with commercial activated carbon for the removal of fish anaesthetics from water in Recirculating Aquaculture Systems. **Aquacultural Engineering**, v. 74, p. 76–83, 1 set. 2016a.

FIOREZE, M. et al. Effects of Pretreatments on the Solubilization and Theoretical Methane Production of Waste Activated Sludge from a Brazilian Eucalyptus Kraft Pulp Mill. **BioResources**, v. 17, n. 3, p. 5300–5318, 26 jul. 2022.

FURSZYFER DEL RIO, D. D. et al. Decarbonizing the pulp and paper industry: A critical and systematic review of sociotechnical developments and policy options. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 167, p. 112706, 1 out. 2022.

GARCIA, D. P. et al. Comparative Energy Properties of Torrefied Pellets in Relation to Pine and Elephant Grass Pellets. **BioResources**, v. 13, n. 2, p. 2898–2906, 28 fev. 2018.

GARCÍA, R. et al. Pelletization of wood and alternative residual biomass blends for producing industrial quality pellets. **Fuel**, v. 251, p. 739–753, 1 set. 2019.

GOTTUMUKKALA, L. D. et al. Opportunities and prospects of biorefinery-based valorisation of pulp and paper sludge. **Bioresource Technology**, Waste Biorefinery - Advocating Circular Economy. v. 215, p. 37–49, 1 set. 2016.

GRIMM, A. et al. **Slagging and fouling characteristics during co-combustion of Scots pine bark with low-temperature dried pulp and paper mill chemical sludge**. [s.l: s.n.]. v. 193

GUEDES, R. E.; LUNA, A. S.; TORRES, A. R. Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 129, p. 134–149, 1 jan. 2018.

GURRAM, R. N. et al. Bioconversion of paper mill sludge to bioethanol in the presence of accelerants or hydrogen peroxide pretreatment. **Bioresource Technology**, v. 192, p. 529–539, 1 set. 2015.

HUANG, M. et al. Production of Torrefied Solid Bio-Fuel from Pulp Industry Waste. **Energies**, v. 10, n. 7, p. 910, jul. 2017.

IBÁ. **Statistics of Brazilian tree industry/ 4th Quarter 2019**. São Paulo/Brasília: IBÁ, 2020. Disponível em: <https://iba.org/datafiles/e-mail-marketing/cenarios/60-cenarios_2.pdf>. Acesso em: 11 out. 2020.

IBÁ. **Statistics of Brazilian tree industry/ 4th Quarter 2022**. São Paulo/Brasília: IBÁ, 2023. Disponível em: <<https://www.iba.org/datafiles/publicacoes/cenarios/72-edicao.pdf>>. Acesso em: 3 abr. 2023.

JARIA, G. et al. Sludge from paper mill effluent treatment as raw material to produce carbon adsorbents: An alternative waste management strategy. **Journal of Environmental Management**, v. 188, p. 203–211, 1 mar. 2017.

JARIA, G. et al. Production of highly efficient activated carbons from industrial wastes for the removal of pharmaceuticals from water—A full factorial design. **Journal of Hazardous Materials**, II International Caparica Congress on Pollutant Toxic Ions and Molecules. v. 370, p. 212–218, 15 maio 2019.

JIANG, L. et al. A comparative study of biomass pellet and biomass-sludge mixed pellet: Energy input and pellet properties. **Energy Conversion and Management**, v. 126, p. 509–515, 15 out. 2016.

KAMALI, M. et al. Anaerobic digestion of pulp and paper mill wastes – An overview of the developments and improvement opportunities. **Chemical Engineering Journal**, v. 298, p. 162–182, 15 ago. 2016.

KHAN, T. A. et al. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for carbon rich material preparation: A review. **Biomass and Bioenergy**, v. 130, p. 105384, 1 nov. 2019.

KINNARINEN, T. et al. Separation, treatment and utilization of inorganic residues of chemical pulp mills. **Journal of Cleaner Production**, v. 133, p. 953–964, 1 out. 2016.

KOWALCZUK, W. **Technology Assessment Report - Aqueous Sludge Gasification Technologies**. Cincinnati, OH: United States Environmental Protection Agency - US EPA, jun. 2012. Disponível em: <https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_report.cfm?Lab=NRMRL&dirEntryId=306872>. Acesso em: 14 jan. 2021.

KUMAR, P.; KUMAR, S.; BHARDWAJ, N. Pollution reduction from pulp bleaching effluents by process change. **IPPTA: Quarterly Journal of Indian Pulp and Paper Technical Association**, v. 29, 1 abr. 2017.

LIKON, M.; TREBŠE, P. Recent Advances in Paper Mill Sludge Management. **Industrial Waste**, 7 mar. 2012.

LOPES, A. DO C. P. et al. Biogas production from thermophilic anaerobic digestion of kraft pulp mill sludge. **Renewable Energy, SI: Waste Biomass to Biofuel**. v. 124, p. 40–49, 1 ago. 2018a.

LOPES, A. DO C. P. et al. Biogas production from thermophilic anaerobic digestion of kraft pulp mill sludge. **Renewable Energy, SI: Waste Biomass to Biofuel**. v. 124, p. 40–49, 1 ago. 2018b.

MAGALHÃES, M. A. DE et al. CHEMICAL PROPERTIES OF PELLETS OF Pinus sp. TORREFIED IN A SCREW TYPE REACTOR. **FLORESTA**, v. 48, n. 4, p. 493–502, 2 out. 2018.

MAJUMDAR, S. et al. Biotransformation of paper mill sludge by *Serratia marcescens* NITDPER1 for prodigiosin and cellulose nanocrystals: A strategic valorization approach. **Biochemical Engineering Journal**, v. 164, p. 107766, 15 dez. 2020.

MÄKELÄ, M. et al. Process water properties from hydrothermal carbonization of chemical sludge from a pulp and board mill. **Bioresource Technology**, v. 263, p. 654–659, 1 set. 2018.

MÄKELÄ, M.; BENAVENTE, V.; FULLANA, A. Hydrothermal carbonization of industrial mixed sludge from a pulp and paper mill. **Bioresource Technology**, v. 200, p. 444–450, 1 jan. 2016.

MÄKELÄ, M.; EDLER, J.; GELADI, P. Low-temperature drying of industrial biosludge with simulated secondary heat. **Applied Thermal Engineering**, v. 116, p. 792–798, 1 abr. 2017.

MALAIKIENE, J. et al. The impact of primary sludge from paper industry on the properties of hardened cement paste and mortar. **Construction and Building Materials**, v. 172, p. 553–561, 30 maio 2018.

MARAVAR, A. G. **Optimización del proceso de pelletización de residuos agrícolas procedentes del olivar para su aplicación en calderas domésticas**. <http://purl.org/dc/dc/type/Text>—[s.l.] Universidad de Granada, 2013.

MARTINEZ, C. L. M. et al. Characterization of residual biomasses from the coffee production chain and assessment the potential for energy purposes. **Biomass and Bioenergy**, v. 120, p. 68–76, 1 jan. 2019a.

MARTINEZ, C. L. M. et al. Production and characterization of coffee-pine wood residue briquettes as an alternative fuel for local firing systems in Brazil. **Biomass and Bioenergy**, v. 123, p. 70–77, 1 abr. 2019b.

MARTINS, F. M. et al. Mineral phases of green liquor dregs, slaker grits, lime mud and wood ash of a Kraft pulp and paper mill. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, n. 1, p. 610–617, 17 ago. 2007.

MATÚŠ, M. et al. The effect of papermaking sludge as an additive to biomass pellets on the final quality of the fuel. **Fuel**, v. 219, p. 196–204, 1 maio 2018.

MOHAMMADI, A. et al. Environmental performance of end-of-life handling alternatives for paper-and-pulp-mill sludge: Using digestate as a source of energy or for biochar production. **Energy**, v. 182, p. 594–605, 1 set. 2019.

MOLINA-MORENO, V. et al. Proposal to Foster Sustainability through Circular Economy-Based Engineering: A Profitable Chain from Waste Management to Tunnel Lighting. **Sustainability**, v. 9, n. 12, p. 2229, dez. 2017.

MOLINA-SÁNCHEZ, E. et al. Proposal of Sustainability Indicators for the Waste Management from the Paper Industry within the Circular Economy Model. **Water**, v. 10, n. 8, p. 1014, ago. 2018.

MONTE, M. C. et al. Waste management from pulp and paper production in the European Union. **Waste Management**, v. 29, n. 1, p. 293–308, 1 jan. 2009.

MOSTAFA, M. E. et al. The significance of pelletization operating conditions: An analysis of physical and mechanical characteristics as well as energy consumption of biomass pellets. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 105, p. 332–348, 1 maio 2019.

NHUCHHEN, D.; BASU, P.; ACHARYA, B. A Comprehensive Review on Biomass Torrefaction. **International Journal of Renewable Energy & Biofuels**, v. DOI: 10.5171/2014.506376, p. 56, 30 abr. 2014.

NIELSEN, S. K.; MANDØ, M.; ROSENØRN, A. B. Review of die design and process parameters in the biomass pelleting process. **Powder Technology**, v. 364, p. 971–985, 15 mar. 2020.

NIJU, S.; VIJAYAN, V. Paper Mill Sludge as a Potential Feedstock for Microbial Ethanol Production. Em: [s.l: s.n.]. p. 35–57.

NOSEK, R. et al. Analysis of Paper Sludge Pellets for Energy Utilization. **BioResources**, v. 12, n. 4, p. 7032–7040, 7 ago. 2017.

NOSEK, R. et al. Investigation of Pellet Properties Produced from a Mix of Straw and Paper Sludge. **Applied Sciences**, v. 10, n. 16, p. 5450, jan. 2020.

NUNES, L. J. R.; MATIAS, J. C. O.; CATALÃO, J. P. S. Mixed biomass pellets for thermal energy production: A review of combustion models. **Applied Energy**, v. 127, p. 135–140, 15 ago. 2014.

OBERNBERGER, I.; BRUNNER, T.; BÄRNTHALER, G. Chemical properties of solid biofuels—significance and impact. **Biomass and Bioenergy**, v. 30, n. 11, p. 973–982, 1 nov. 2006.

OLIVEIRA, R. C. P.; MATEUS, M.; SANTOS, D. M. F. Chronoamperometric and chronopotentiometric investigation of Kraft black liquor. **International Journal of Hydrogen Energy**, VI Symposium on Hydrogen, Fuel Cells and Advanced Batteries – HYCELTEC 2017, 19-23 June 2017, Porto, Portugal. v. 43, n. 35, p. 16817–16823, 30 ago. 2018.

OUADI, M. et al. The intermediate pyrolysis of de-inking sludge to produce a sustainable liquid fuel. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 102, p. 24–32, 1 jul. 2013.

PENG, J. H. et al. Torrefaction and densification of different species of softwood residues. **Fuel**, v. 111, p. 411–421, 1 set. 2013.

PEREIRA, B. L. C. et al. Influence of Chemical Composition of Eucalyptus Wood on Gravimetric Yield and Charcoal Properties. **BioResources**, v. 8, n. 3, p. 4574–4592, 23 jul. 2013.

PERVAIZ, M.; SAIN, M. Recycling of Paper Mill Biosolids: A Review on Current Practices and Emerging Biorefinery Initiatives. **CLEAN – Soil, Air, Water**, v. 43, n. 6, p. 919–926, 2015.

PETERSON, A. A. et al. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies. **Energy & Environmental Science**, v. 1, n. 1, p. 32–65, 2008.

POKHREL, D.; VIRARAGHAVAN, T. Treatment of pulp and paper mill wastewater—a review. **Science of The Total Environment**, v. 333, n. 1, p. 37–58, 15 out. 2004.

PÖYKIÖ, R.; WATKINS, G.; DAHL, O. Characterization of primary and secondary wastewater treatment sludge from a pulp and board mill complex to evaluate the feasibility of utilization as a soil amendment agent and a fertilizer product. **Journal of Bioresources and Bioproducts**, v. 3, n. 3, p. 88–95, 2018.

PRINS, M. J.; PTASINSKI, K. J.; JANSSEN, F. J. J. G. Torrefaction of wood: Part 1. Weight loss kinetics. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 77, n. 1, p. 28–34, 1 ago. 2006.

RECKAMP, J. M.; GARRIDO, R. A.; SATRIO, J. A. Selective pyrolysis of paper mill sludge by using pretreatment processes to enhance the quality of bio-oil and biochar products. **Biomass and Bioenergy**, v. 71, p. 235–244, 1 dez. 2014.

RENTIZELAS, A. A.; TOLIS, A. J.; TATSIPOULOS, I. P. Logistics issues of biomass: The storage problem and the multi-biomass supply chain. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 4, p. 887–894, 1 maio 2009.

RIDOUT, A. J. et al. Energy conversion assessment of vacuum, slow and fast pyrolysis processes for low and high ash paper waste sludge. **Energy Conversion and Management**, v. 111, p. 103–114, 1 mar. 2016.

RIDOUT, A. J.; CARRIER, M.; GÖRGENS, J. Fast pyrolysis of low and high ash paper waste sludge: Influence of reactor temperature and pellet size. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 111, p. 64–75, 1 jan. 2015.

ROSA, A. P.; CHERNICHARO, C. A. DE L.; MELO, G. C. B. DE. Contribuição para o aproveitamento energético do lodo de ETEs em processos térmicos. **Revista DAE**, v. 63, n. 198, p. 55–62, 2015.

ROSA, T. S. D. et al. Efficiency of Different Acetylation Methods Applied to Cellulose Fibers Waste from Pulp and Paper Mill Sludge. **Journal of Natural Fibers**, v. 0, n. 0, p. 1–14, 15 mar. 2020.

SABA, A. et al. Binder-free torrefied biomass pellets: significance of torrefaction temperature and pelletization parameters by multivariate analysis. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 28 abr. 2020.

SAHA, N. et al. Hydrothermal Carbonization of Various Paper Mill Sludges: An Observation of Solid Fuel Properties. **Energies**, v. 12, n. 5, p. 858, jan. 2019.

SALAMEH, T. et al. Energy saving in the process of bioethanol production from renewable paper mill sludge. **Energy**, v. 196, p. 117085, 1 abr. 2020.

SANTANA, D. A. R. et al. Pelletizing of lignocellulosic wastes as an environmentally friendly solution for the energy supply: insights on the properties of pellets from Brazilian biomasses. **Environmental Science and Pollution Research**, 30 out. 2020.

SANTOS, C. P. DE S. et al. Quality of Briquettes Produced with Jatropha and Eucalyptus. **Floresta e Ambiente**, v. 27, n. 2, 2020.

SETHUPATHY, A.; SIVASHANMUGAM, P. Amelioration of methane production efficiency of paper industry waste sludge through hydrolytic enzymes assisted with poly3hydroxybutyrate. **Energy**, v. 214, p. 119083, 1 jan. 2021.

SHARMA, P. et al. In-situ toxicity assessment of pulp and paper industry wastewater on *Trigonella foenum-graecum* L: Potential source of cytotoxicity and chromosomal damage. **Environmental Technology & Innovation**, v. 21, p. 101251, 1 fev. 2021.

SHI, S.; KANG, L.; LEE, Y. Y. Production of Lactic Acid from the Mixture of Softwood Pre-hydrolysate and Paper Mill Sludge by Simultaneous Saccharification and Fermentation. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 175, n. 5, p. 2741–2754, 1 mar. 2015.

STOICA, A.; SANDBERG, M.; HOLBY, O. Energy use and recovery strategies within wastewater treatment and sludge handling at pulp and paper mills. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 14, p. 3497–3505, 1 jul. 2009.

STREZOV, V.; EVANS, T. J. Thermal processing of paper sludge and characterisation of its pyrolysis products. **Waste Management**, First international conference on environmental management, engineering, planning and economics. v. 29, n. 5, p. 1644–1648, 1 maio 2009.

SUHR, M. et al. **Best available techniques (BAT)–Reference document for the production of pulp, paper and board**. Seville, Spain: European Commission, 2015.

TOLEDO, F. H. S. F. DE et al. Composto de resíduos da fabricação de papel e celulose na produção de mudas de eucalipto. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, n. 7, p. 711–716, 2015.

TRAN, H.; VAKKILAINNEN, E. K. The Kraft Chemical Recovery Process. n. TAPPI Kraft Recovery Course, p. 8, 2012.

TUMULURU, J. S. et al. A review of biomass densification systems to develop uniform feedstock commodities for bioenergy application. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 5, n. 6, p. 683–707, 6 out. 2011.

VAEZ, E.; ZILOUEI, H. Towards the development of biofuel production from paper mill effluent. **Renewable Energy**, v. 146, p. 1408–1415, 1 fev. 2020.

VALDÉS, C. F. et al. Co-gasification and co-combustion of industrial solid waste mixtures and their implications on environmental emissions, as an alternative management. **Waste Management**, v. 101, p. 54–65, 1 jan. 2020.

VALKENBURT, C. et al. **Municipal Solid Waste (MSW) to Liquid Fuels Synthesis, Volume 1: Availability of Feedstock and Technology**. [s.l.] Pacific Northwest National Lab. (PNNL), Richland, WA (United States), 1 dez. 2008. Disponível em: <<https://www.osti.gov/biblio/962858>>. Acesso em: 17 dez. 2020.

VELUCHAMY, C.; KALAMDHAD, A. S. Screening of different thermal heating processes for increased methane production from lignocellulose waste material. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 12 jul. 2020.

VIRKUTYTE, J. 4 - Aerobic Treatment of Effluents From Pulp and Paper Industries. Em: LEE, D.-J. et al. (Eds.). **Current Developments in Biotechnology and Bioengineering**. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 103–130.

VON SPERLING, M. Lodos Ativados. Em: **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. [s.l.] Editora UFMG, 2016. v. 4p. 461.

WANG, L.; CHANG, Y.; LI, A. Hydrothermal carbonization for energy-efficient processing of sewage sludge: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 108, p. 423–440, 1 jul. 2019.

YADAV, S.; CHANDRA, R. Detection and assessment of the phytotoxicity of residual organic pollutants in sediment contaminated with pulp and paper mill effluent. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 190, n. 10, p. 581, 11 set. 2018.

ZAMBARE, V. P.; CHRISTOPHER, L. P. Integrated biorefinery approach to utilization of pulp and paper mill sludge for value-added products. **Journal of Cleaner Production**, v. 274, p. 122791, 20 nov. 2020.

ZHANG, L.; XU, C. (CHARLES); CHAMPAGNE, P. Energy recovery from secondary pulp/paper-mill sludge and sewage sludge with supercritical water treatment. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 8, p. 2713–2721, 1 abr. 2010.

CAPÍTULO 2

TORREFAÇÃO DOS LODOS DE FÁBRICAS DE POLPA CELULÓSICA KRAFT

TORREFACTION OF KRAFT PULP MILLS SLUDGES

Abstract

Torrefaction emerges as an industrial process that increases the energy content of conventional biomass. Primary and secondary sludge are the main solid residues generated in the wastewater treatment plant (WWTP) of bleached kraft pulp mills, and can be considered as agroforestry biomass. Typically, these wastes are sent to industrial landfills. The present study aimed to evaluate the technical feasibility of transforming the primary sludge, secondary sludge and mixed sludge (primary and secondary sludge) into torrefied biomass for energy generation. Three temperatures (260, 290 and 320 °C) and three residence times (20, 40 and 60 minutes) were used in the sludge torrefaction process. Increasing the torrefaction temperature and residence time of the sludges produced several benefits on their physical and chemical properties. They promoted an increase in the heating value, due to the elimination of less energetic compounds and the concentration of the fixed carbon content; caused a reduction of moisture, with a consequent increase in the net heating value of the sludges; and led to a high energy yield and an increased energy density, important parameters in sludges energy generation. The treatment at 320 °C for 60 minutes showed the best energy efficiency for the sludges.

Keywords: Torrefaction, energy, primary sludge, secondary sludge, waste management, kraft pulp mills, bioeconomy.

1 INTRODUÇÃO

A energia renovável emergiu nos últimos anos como um importante impulsionador do desenvolvimento econômico social e para ajudar a proteger as comunidades dos efeitos das mudanças climáticas. A bioenergia é a principal fonte de energia renovável no planeta, podendo contribuir com um aumento no consumo final global de energia em até quatro vezes até o ano de 2060 (IEA, 2017, 2022).

A biomassa pode ser obtida em abundância de várias fontes, sejam agrícolas, florestais ou industriais e podem advir de cultivos energéticos ou de resíduos provenientes de diversas atividades (FAUBERT et al., 2019b; MARAVER, 2013b; VALDÉS et al., 2020b). A sua transformação em uma biomassa com uma maior densidade energética e poder calorífico pode ser obtida a partir do processo de torrefação.

Os lodos primários e secundários são os principais resíduos sólidos gerados nas estações de tratamento de efluentes (ETE) das fábricas de polpa celulósica kraft branqueada e podem ser considerados como biomassa agroflorestal. De acordo com a Norma ABNT NBR 10004/2004, os lodos são classificados como Classe II A, ou seja, não perigosos e não inertes (ABNT, 2004b; MALAISKIENE et al., 2018b; SUHR et al., 2015b).

O lodo primário é proveniente do tratamento primário e possui alto teor de fibras. O lodo secundário advém do tratamento biológico (lodos ativados) e é constituído principalmente por microrganismos. Normalmente, os lodos são destinados a aterros industriais. Em 2022, as fábricas de polpa celulósica brasileiras geraram aproximadamente um milhão toneladas de lodo primário e 375 mil toneladas de lodo secundário (IBÁ, 2023a).

O conteúdo energético dos lodos é comparável ao da madeira e de outras biomassas que já são frequentemente utilizadas para a geração de energia. Na busca de um aumento do potencial energético do lodo, a torrefação surge como uma alternativa capaz de produzir uma biomassa com uma menor higroscopicidade, um maior poder calorífico e um elevado teor de carbono (BARZEGAR et al., 2020; SABA et al., 2020; WANG; CHANG; LI, 2019).

A torrefação pode ser aplicada na biomassa *in natura* ou na forma de briquetes e pellets. Para uma melhor adequação e desempenho dos materiais torreficados, as variáveis do processo precisam ser otimizadas e adequadamente definidas. Tem se observado uma lacuna dos parâmetros, tais como as temperaturas e tempos de residência de torrefação ótimos. Esses parâmetros afetam diretamente o balanço de massa, a qualidade e o custo final dos produtos torreficados obtidos a partir de lodos da ETE de fábricas de polpa celulósica kraft.

O presente estudo objetivou avaliar a viabilidade técnica da transformação de lodo primário, do lodo secundário e da mistura dos lodos (primário e secundário) gerados em uma ETE de uma fábrica de polpa celulósica kraft branqueada brasileira em biomassas torrificadas para geração de energia por meio de otimização dos parâmetros de processo.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Aproximadamente 25 kg de lodo primário e 50 kg de lodo secundário foram adquiridos de uma ETE de uma empresa brasileira de polpa celulósica kraft branqueada. O experimento foi desenvolvido nos Laboratórios de Celulose e Papel (LCP) e de Painéis e Energia da Madeira (LAPEM), ambos vinculados ao Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa, no município de Viçosa, Minas Gerais, Brasil.

A porcentagem da mistura dos lodos (75% de lodo primário e 25% de lodo secundário) foi baseada na proporção usualmente gerada na fábrica. As amostras dos lodos foram armazenadas separadamente em sacos plásticos com um teor de umidade, em base úmida, de $61 \pm 1\%$ do lodo primário, $86 \pm 1\%$ do lodo secundário e $72 \pm 1\%$ da mistura dos lodos. Foram colocadas em uma câmara fria à temperatura de $6 \pm 2^\circ \text{C}$ para evitar a contaminação e manter a sua conservação.

Os lodos foram submetidos ao roteiro experimental descrito pelo fluxograma da Figura 2.1.

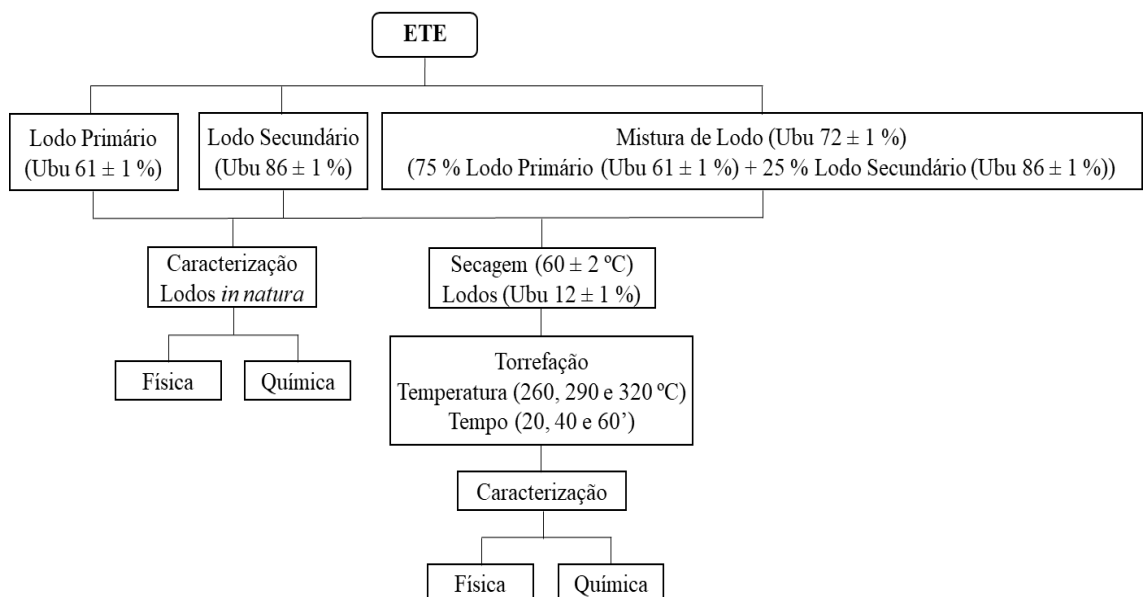


Figura 2.1 Fluxograma esquemático do plano experimental
Fonte: Autor.

Os lodos primário, secundário e a sua mistura foram caracterizados *in natura* úmidos, ou seja, na saída da ETE, determinando-se os teores de umidade, o poder calorífico útil e a densidade a granel.

Os lodos foram secos em estufa, com circulação e renovação de ar SOLAB modelo SL-102/1000, à temperatura de $60 \pm 2^\circ\text{C}$, até atingirem um teor de umidade, em base úmida, de $12 \pm 1\%$. Após a secagem, os lodos foram caracterizados para obtenção de suas propriedades (poder calorífico - superior e útil, teores de umidade, densidade a granel, química - imediata e elementar e densidade energética).

O lodo secundário, após secagem formava aglomerados rígidos e irregulares, sendo necessário triturá-lo para a sua homogeneização. Essa característica se deve ao fato de ser um material fino, geralmente não mineralizado, formado principalmente por microrganismos e biopolímeros complexos, como os compostos lignocelulósicos (MIKI et al., 2022; LOPES et al., 2018; VON SPERLING, 2016).

Os produtos torreficados dos lodos primário, secundário e a mistura dos lodos foram caracterizados quanto as suas propriedades (poder calorífico - superior e útil, teores de umidade, densidade a granel, composição química - imediata e elementar, rendimento em energia e densidade energética).

2.1 Propriedade dos lodos

Os teores de umidade dos lodos foram obtido de acordo com a Norma EN 14.774-1 (DIN, 2009).

O teor de cinzas dos lodos foi obtida de acordo com a Norma EN 14.775 (DIN, 2012a). O material voláteis dos lodos foi obtido de acordo com a Norma EN 15.148 (DIN, 2010a). O carbono fixo foi calculado com o somatório do teor de cinzas e materiais voláteis decrescido de 100.

A densidade a granel (kg/m^3) dos lodos foi obtida de acordo com a Norma EN 15.103 (DIN, 2010b).

Para a realização dos percentuais da composição química elementar (carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre) dos lodos foram determinados a partir do equipamento Analisador Elementar, modelo TruSpec CHN Micro, TruSpec S. O valor de oxigênio foi obtido pelo somatório do carbono, nitrogênio, hidrogênio, enxofre e teor de cinzas decrescido de 100, conforme a norma EN 15296 (DIN, 2011a).

O poder calorífico superior foi determinado utilizando uma bomba calorimétrica adiabática Parr 6300 calorimeter baseado na Norma ASTM D2015 (ASTM, 1982).

A estimativa do poder calorífico útil foi realizada utilizando-se a Equação 1, conforme o Anexo E da Norma EN 14918 (DIN, 2010c).

$$\text{PCU (pressão constante)} = (\text{PCS} - 212,2 * \text{H} - 0,8*(\text{O} + \text{N})) * (1 - 0,01 * \text{M}) - (24,43 * \text{M}) \quad (1)$$

onde,

PCU (pressão constante): poder calorífico útil em pressão constante, em J.g^{-1} ;

PCS: poder calorífico superior, em J.g^{-1} ;

H, O, N: hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, respectivamente, em porcentagem (%);

M: umidade, base úmida, em porcentagem (%);

A entalpia de vaporização (pressão constante) para a água a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ é de $44,01\text{ kJ.mol}^{-1}$. Isto corresponde a $218,3\text{ J.g}^{-1}$ para 1% (m.m^{-1}) de hidrogênio na amostra ou $24,43\text{ J.g}^{-1}$ para 1% (m.m^{-1}) de umidade, respectivamente.

A densidade energética (GJ.m^{-3}) foi obtida por meio do produto do poder calorífico útil pela densidade a granel.

2.2 Torrefação dos lodos

No tratamento térmico, para a torrefação dos lodos, as amostras de $132 \pm 2\text{ g}$ dos lodos foram acondicionados no interior de um container metálico, com dimensões de 10 cm de diâmetro e 14,5 cm de altura, capacidade volumétrica de 1300 ml, dotado de uma tampa para saída dos gases resultantes da degradação térmica (Figura 2.2 B).

O container foi inserido em um forno elétrico, mufla com rampas modelo SSFMr 16L, conectado ao meio externo mediante uma haste metálica oca de 38 cm de comprimento, permitindo a sua movimentação constante e a liberação dos compostos voláteis advindos da degradação térmica parcial dos lodos (Figura 2.2).

O container permaneceu por cinco minutos até atingir a temperatura pré-estabelecida de torrefação em função do tratamento. Transcorrido esse período, iniciou-se a contagem do tempo de residência do tratamento térmico. Os lodos foram agitados, por meio de uma tubulação metálica, dentro do container a cada dez minutos, visando maior homogeneização da amostra.

Três temperaturas ($260, 290$ e $320\text{ }^{\circ}\text{C}$) e três tempos de residência (20, 40 e 60 minutos) foram utilizados no processo de torrefação dos lodos, obtidos a partir de testes preliminares. A

temperatura do forno mufla foi monitorada por meio de um termopar, tipo K, controlada por meio de um *datalogger*. Para controlar o tempo de residência dos lodos utilizou-se um cronômetro digital portátil.

Após o tratamento térmico, o container foi retirado da mufla e a tubulação para exaustão dos gases provenientes da degradação térmica do lodo foi vedada para cessar as reações. Colocou-se o container sobre uma bancada, em temperatura ambiente, até atingir temperatura de aproximadamente 25 °C.

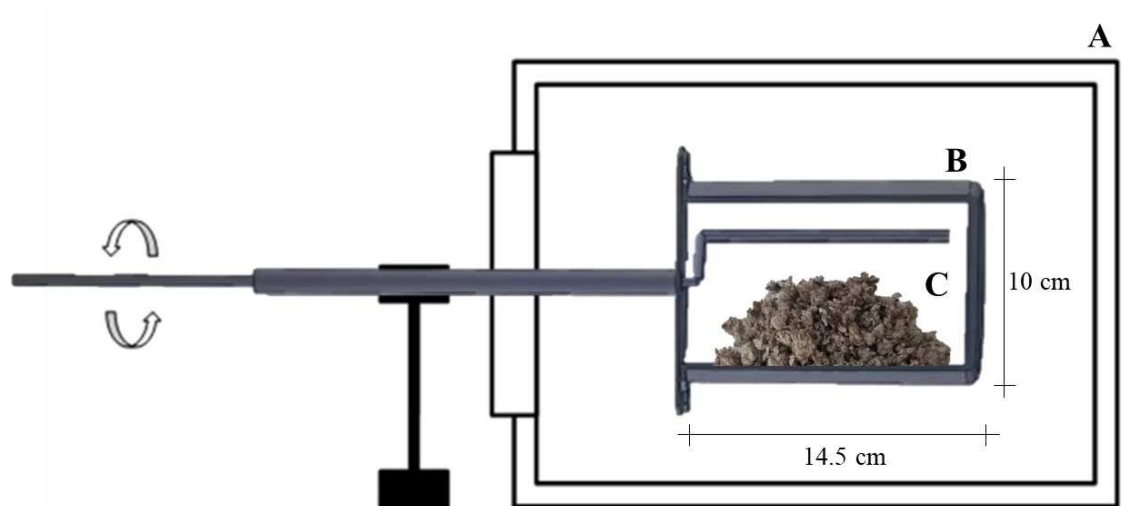


Figura 2.2 Layout do tratamento térmico do lodo. Mufla (A); contêiner (B) e lodo (C).
Fonte: Autor.

Após o resfriamento, os lodos torreficados foram retirados do container e pesados para obtenção do balanço de massa do processo e armazenados em sacos plásticos lacrados para posterior caracterização.

2.3 Eficiência do processo de torrefação

O rendimento em massa do lodo torreficado foi obtido dividindo-se a massa final de partículas dos lodos torreficados pela massa inicial de partículas dos lodos *in natura*, multiplicado por 100, conforme a Equação 2. A perda de massa foi obtida pela diferença entre 100 e o rendimento em massa.

$$\mathbf{RM} = (\mathbf{MF}_{it}/\mathbf{MI}_i) \times 100 \quad (2)$$

sendo,

RM: rendimento em massa, em %;

MF_{it}: massa final de partículas dos lodos torrificada, em kg;

MI_i: massa inicial de partículas dos lodos *in natura*, em kg.

O rendimento energético foi obtido dividindo-se o valor médio do poder calorífico superior (PCS) dos lodos torrificadas pelo valor médio de PCS das partículas dos lodos *in natura* multiplicado pelo rendimento em massa, conforme a Equação 3.

$$\mathbf{RE} = (\mathbf{PCS}_{it}/\mathbf{PCS}_i) \times \mathbf{RM} \quad (3)$$

sendo,

RE: rendimento em energia, em %;

PCS_{it}: poder calorífico superior das partículas dos lodos torrificada, em kcal/kg;

PCS_i: poder calorífico superior das partículas dos lodos *in natura*, em kcal/kg;

RM: rendimento em massa, em %.

A densidade energética ($\text{GJ}\cdot\text{m}^{-3}$) dos lodos foi obtida por meio do produto do poder calorífico útil pela densidade a granel.

2.4 Delineamento experimental

O delineamento experimental utilizado para a análise estatística foi inteiramente casualizado, arranjado em fatorial com dois fatores, sendo três tempos (20, 40 e 60 minutos), três temperaturas (260, 290 e 320 °C), em quatro repetições, além da testemunha, totalizando 37 unidades amostrais para cada lodo. Os lodos foram avaliados de modo independente. Na Tabela 2.1 é apresentado a composição dos tratamentos utilizados nesta pesquisa.

Os dados (teores de umidade, densidade a granel, química - elementar e imediata, poder calorífico - superior e útil e densidade energética) foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e quando estabelecidas as diferenças significativas entre os tratamentos, aplicou-se o teste *Tukey* para os tratamentos a 5% de significância. Os resultados consideraram os valores da testemunha e foram submetidos ao teste de *Dunnnett* para os tratamentos a 5% de significância.

As análises estatísticas foram realizadas utilizando os software SigmaPlot 14.0 (Systat Software, Inc.) e RStudio (R Core team 2020).

Tabela 2.1 Delineamento experimental		
Lodos	Temperatura e Tempo	
Lodo Primário	*Testemunha	
		20'
	260 °C	40'
		60'
		20'
	290 °C	40'
		60'
		20'
	320 °C	40'
	60'	
Lodo Secundário	*Testemunha	
		20'
	260 °C	40'
		60'
		20'
	290 °C	40'
		60'
		20'
	320 °C	40'
	60'	
Mistura dos Lodos	*Testemunha	
		20'
	260 °C	40'
		60'
		20'
	290 °C	40'
		60'
		20'
	320 °C	40'
	60'	

*Testemunha: Lodo não tratado termicamente (*in natura*)

Fonte: Autor.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Propriedade dos lodos úmidos

O poder calorífico útil, teores de umidade, densidade a granel e energética do lodo primário, secundário e mistura dos lodos, antes do processo de secagem, ou seja, após a retirada das prensas desaguadoras da estação de tratamento de efluentes (ETE) são apresentadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 Valores médios e o seu desvio padrão das propriedades dos lodos úmidos

Propriedades	Lodo								
	Primário			Secundário			Mistura		
Poder Calorífico Útil (MJ kg ⁻¹)	4,84	±	0,01	0,08	±	0,07	2,65	±	0,02
Umidade - base úmida (%)	60	±	0	86	±	0	72	±	1
Densidade a Granel (kKg m ⁻³)	419	±	17	978	±	10	683	±	13
Densidade Energética (GJ m ⁻³)	2,03	±	0,01	0,08	±	0,07	1,81	±	0,02

Fonte: Autor.

Os lodos possuem baixo poder calorífico útil devido ao alto teor de umidade. O lodo secundário apresentou o menor poder calorífico útil quando comparado ao lodo primário e à mistura dos lodos, o que está diretamente relacionado ao seu maior teor de umidade. A combustão dos lodos, com alto teor de umidade, em uma caldeira de biomassa pode acarretar um balanço energético nulo ou mesmo negativo. Estima-se que o aproveitamento energético dos lodos *in natura* seja igual a 35% do seu conteúdo energético total (GRIMM et al., 2019b; LOPES et al., 2018c; MOHAMMADI et al., 2019b).

A densidade a granel é um fator que geralmente contribui positivamente para o aumento da densidade energética. Entretanto, é importante ressaltar que a densidade energética é influenciada pelo poder calorífico útil e pela densidade a granel do material, ambos afetados pelo teor de umidade (CASTRO et al., 2021; SANTANA et al., 2020b). No caso dos lodos, a alta densidade a granel está diretamente relacionada ao seu elevado teor de umidade. Isso resulta em uma baixa densidade energética dos lodos *in natura*, o que representa um ponto negativo em relação ao reaproveitamento de energia (ZAMBARE; CHRISTOPHER, 2020b).

3.2 Propriedades dos lodos torrificados

3.2.1 Análises física

O teor de umidade, em base úmida, e a densidade a granel dos lodos primário, secundário e mistura dos lodos *in natura* (testemunha) e torrificados são apresentados nas Tabelas 2.3 e 2.4, respectivamente.

A umidade dos lodos reduziu significativamente com o aumento do tempo e da temperatura de torrefação, com uma redução superior a 90% em relação às testemunhas quando tratados termicamente à 320 °C por 60'. A menor umidade dos lodos está relacionada à eliminação de alguns componentes químicos mais hidrofílicos, como as hemiceluloses, que são ricas em grupos hidroxila (-OH), e à concentração de componentes mais estáveis termicamente (LOPES et al., 2018c; MALAISKIENE et al., 2018b; ROSA et al., 2020b; YARAS, 2020). A perda de umidade dos lodos torrificados contribui para sua baixa biodegradabilidade e para a não geração de mofo, facilitando o seu armazenamento por longos períodos de tempo.

Tabela 2.3 Valores médios de teor de umidade (%), em base úmida, dos lodos *in natura* (testemunha) e torrificados

Tipo de Lodo	Temperatura	Umidade - base úmida (%)					
		Tempo de residência					
		20'		40'		60'	
PS - Lodo Primário	260 °C	4,3	Ab	1,7	Bc	1,1	Cc
	290 °C	2,6	Ac	1,8	Bc	1,4	Cb
	320 °C	1,6	Bd	1,9	Ab	1,1	Cc
	Testemunha	11,6					
SS - Lodo Secundário	260 °C	3,4	Ab	2,3	Bb	1,0	Cb
	290 °C	3,0	Ac	1,1	Bc	0,6	Cc
	320 °C	2,2	Ad	1,1	Bc	0,3	Cc
	Testemunha	11,9					
MS - Mistura dos lodos	260 °C	2,1	Ab	0,9	Bb	0,6	Cb
	290 °C	1,4	Ac	0,9	Bb	0,5	Cb
	320 °C	1,5	Ac	1,3	Bb	0,7	Cb
	Testemunha	12,3					

As médias seguidas da mesma letra maiúsculas entre linhas (tempo) e minúscula entre colunas (temperatura) não diferem entre si, a 5% de significância, pelo teste *Tukey*, para cada tipo de lodo. *Não diferem da testemunha, a 5% de significância, pelo teste *Dunnet*, para cada tipo de lodo.

Fonte: Autor.

A densidade a granel do lodo primário e mistura dos lodos diminuiu com o aumento da temperatura e do tempo de torrefação comparado a testemunha. A redução da densidade a granel dos lodos ocorreu devido à perda da umidade e em decorrência da degradação térmica dos seus principais componentes. No tratamento, a 320 °C por 60', houve um decréscimo de 45 e 22 % para o lodo primário e para a mistura dos lodos, respectivamente. A densidade a granel do lodo

secundário *in natura*, não diferiu dos lodos torreficados à 260 °C por 40' e 60'; 290 °C por 20' e 60' e 320 °C por 20' e 60'.

Tabela 2.4 Valores médios da densidade a granel (kg/m³) dos lodos *in natura* (testemunha) e torreficados

Tipo de Lodo	Temperatura	Tempo de residência					
		Densidade a Granel (Kg m ⁻³)					
		20'		40'		60'	
PS - Lodo Primário	260 °C	165,9	Ab	149,8	Bb	136,5	Cc
	290 °C	159,1	Ac	147,5	Bbc	140,7	Cb
	320 °C	148,4	Ad	144,9	Bc	103,0	Cd
	Testemunha	186,3					
SS - Lodo Secundário	260 °C	603,3	Aa	593,4	Ba*	597,4	Aba*
	290 °C	596,8	Aab*	586,8	Bb	592,5	Aba*
	320 °C	588,3	Ab*	584,8	Ab	586,7	Ab*
	Testemunha	592,0					
MS - Mistura dos lodos	260 °C	192,7	Ab	193,5	Ac	182,1	Bc
	290 °C	191,7	Bb	196,0	ABbc	196,4	Bb
	320 °C	194,3	Ab	197,6	Ab	170,8	Bd
	Testemunha	218,6					

As médias seguidas da mesma letra maiúsculas entre linhas (tempo) e minúscula entre colunas (temperatura) não diferem entre si, a 5% de significância, pelo teste *Tukey*, para cada tipo de lodo. *Não diferem da testemunha, a 5% de significância, pelo teste *Dunnet*, para cada tipo de lodo.

Fonte: Autor.

Os valores médios da umidade, base úmida, e da densidade a granel dos lodos primário, secundário e da mistura dos lodos em função dos tratamentos são apresentados na Figura 2.3.

A composição lignocelulósica dos lodos com o aumento do tempo e da temperatura de torrefação, preserva o componente mais hidrofóbico, principalmente os compostos derivados da lignina (DODDAPANENI; PÄRN; KIKAS, 2022; LOPES et al., 2018c). O lodo secundário e a mistura dos lodos possuem maiores concentrações de componentes hidrofóbicos, tendo assim maiores perdas de umidade durante os tratamentos térmicos quando comparado ao lodo primário.

O lodo primário e a mistura dos lodos tiveram um maior decréscimo na densidade a granel, pois sua matéria-prima é proveniente principalmente de materiais lignocelulósicos com uma maior concentração de açúcares, como as hemiceluloses, que é a fração mais degradada durante a torrefação (DODDAPANENI; PÄRN; KIKAS, 2022; MALAISKIENE et al., 2018b).

Em geral, a densidade a granel dos tratamentos térmicos do lodo secundário não diferiu do lodo *in natura*. Houve uma redução no tamanho das partículas do lodo secundário após a trituração para a sua homogeneização, o que promoveu um aumento da área superficial e, conseqüentemente, uma maior acomodação das partículas. Além disso, este fato mostra que não houve modificações ou perdas por degradação térmica na composição do lodo, provavelmente

devido a sua natureza. O lodo secundário é fino e consiste essencialmente de microrganismos e biopolímeros complexos, como a lignina (MIKI et al., 2022; PRADHAN; MAHAJANI; ARORA, 2018).

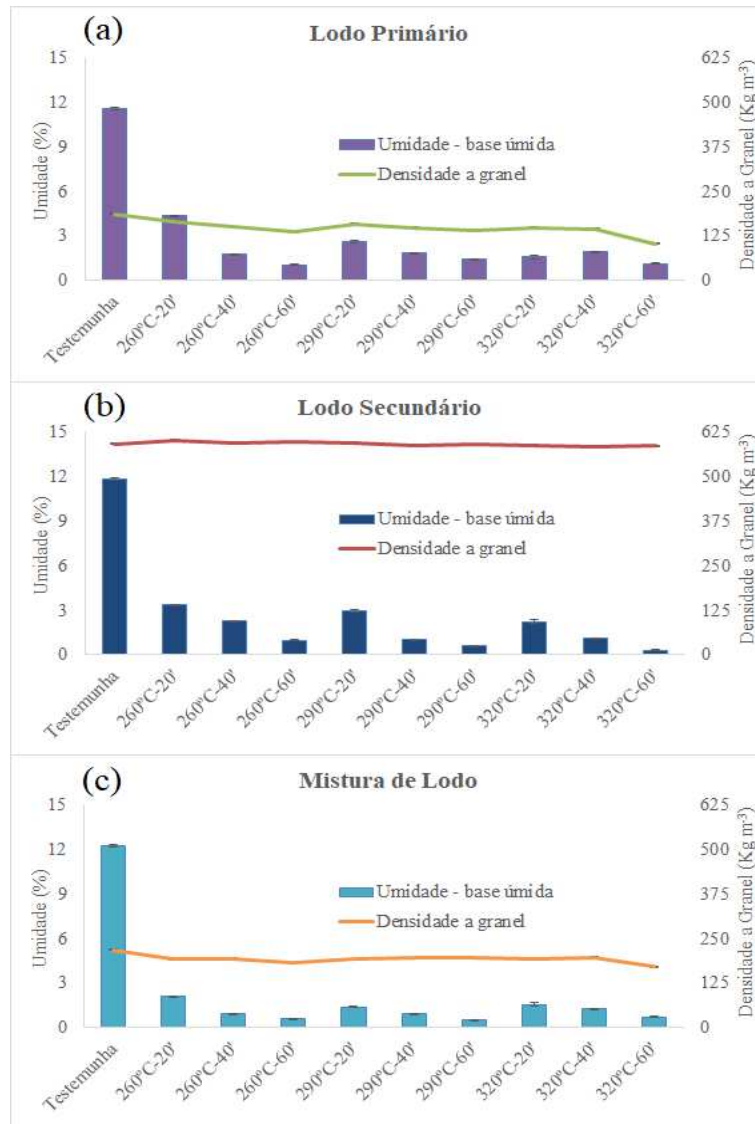


Figura 2.3 Valores médios de umidade e densidade a granel dos lodos primário (a), secundário (b) e mistura dos lodos (c) *in natura* (testemunha) e dos tratamentos térmicos.

Fonte: Autor.

3.2.2 Análise imediata e elementar

Os valores médios da composição química imediata (teor de cinzas, carbono fixo e materiais voláteis) dos lodos primário, secundário e mistura dos lodos *in natura* (testemunha) e torreficados são apresentados na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 Valores médios da composição química imediata (Teor de cinzas, carbono fixo e materiais voláteis), dos lodos *in natura* (testemunha) e torreficados

Tipo de Lodo	Temperatura	Teor de Cinzas (%)			Carbono Fixo (%)			Materiais Voláteis (%)		
		Tempo de residência			Tempo de residência			Tempo de residência		
		20'	40'	60'	20'	40'	60'	20'	40'	60'
PS - Lodo Primário	260 °C	1,7 Bb*	1,8 Bc	2,0 Ac*	11,3 Bab*	11,2 Bbc*	13,0 Ac*	87,0 Aab*	87,0 Aa*	85,1 Aa*
	290 °C	1,7 Cb*	2,2 Bb	2,6 Ab	12,0 Bab*	13,0 Bb	22,1 Ab	86,3 Aab*	84,8 Bb	75,3 Cb
	320 °C	2,0 Ba	2,3 Ba	4,6 Aa	12,7 Ca	19,8 Ba	46,8 Aa	85,3 Ab	77,9 Bc	48,6 Cc
	Testemunha	1,6			10,7			87,7		
SS - Lodo Secundário	260 °C	25,7 Ba	25,6 Bb	27,0 Ac	11,6 Aab*	10,9 Bab*	12,9 Ab	62,7 Ab	63,5 Ab	60,1 Bb
	290 °C	26,4 Ca	27,7 Ba	29,6 Ab	11,5 Ba	12,3 Ba	14,8 Aa	62,1 Ab	60,0 Bc	55,6 Cc
	320 °C	25,9 Ca	27,6 Ba	32,1 Aa	11,6 Ba	12,3 Ba	16,2 Aa	62,5 Ab	60,1 Bc	51,7 Cd
	Testemunha	24,2			9,5			66,2		
MS - Mistura dos lodos	260 °C	7,5 Aa*	7,3 Ab*	8,6 Ab*	8,6 Bc	9,9 Bb*	13,2 Ac	83,9 Aa*	82,8 Aa*	78,2 Bb
	290 °C	8,1 Aa*	7,9 Ab*	8,0 Ab*	8,8 Cbc*	13,2 Ba	17,6 Ab	83,1 Aa*	78,9 Bb	74,5 Cc
	320 °C	7,8 Ca*	11,1 Ba	13,9 Aa	11,1 Ca*	15,3 Ba	29,9 Aa	81,1 Ab	73,6 Bc	56,1 Cd
	Testemunha	7,0			10,1			82,9		

As médias seguidas da mesma letra maiúsculas entre linhas (tempo) e minúscula entre colunas (temperatura) não diferem entre si, a 5% de significância, pelo teste *Tukey*, para cada tipo de lodo. *Não diferem da testemunha, a 5% de significância, pelo teste *Dunnet*, para cada tipo de lodo.

Fonte: Autor.

Os teores de materiais voláteis lodos primário e da mistura dos lodos *in natura* foram similares aos observados em outras biomassas lignocelulósicas como eucalipto (84%) e café (83%) (MARTINEZ et al., 2019b; NEIVA et al., 2018). Os teores de carbono fixo foram inferiores aos observados para a madeira de eucalipto (15 %) (NEIVA et al., 2018). Os teores de materiais voláteis do lodo secundário foram menores que os observados para os demais lodos, devido a seus biopolímeros, principalmente lignina (MIKI et al., 2022; PRADHAN; MAHAJANI; ARORA, 2018). Altos teores de materiais voláteis resultam em uma queima mais rápida do material (GARCIA et al., 2018b; SANTANA et al., 2020b).

O teor de materiais voláteis nos lodos primário, secundário e na mistura dos lodos na torrefação foi reduzido em 45, 22 e 32 %, respectivamente, quando tratados termicamente a temperatura de 320 °C por 60' em comparação com os lodos *in natura*. Nas mesmas condições de torrefação, o teor de carbono fixo aumentou em 339, 70 e 196%. Ressalta-se que quanto maior o teor de carbono fixo na biomassa, mais lenta será a sua queima, resultando em um maior tempo de residência do lodo na caldeira (Barbosa et al., 2022; Santana et al., 2020).

O teor de cinzas é indesejável para a geração de energia, pois reduz o poder calorífico, aumenta a frequência de limpeza dos cinzeiros e causa a corrosão nos equipamentos da caldeira de biomassa (GARCIA et al., 2018b; LOPES et al., 2018c; PEREIRA et al., 2013a). Com a torrefação, o teor de cinzas aumentou, o que era esperado dada a degradação da fração orgânica dos lodos. Quando tratados termicamente a temperatura de 320 °C por 60', o teor de cinzas nos lodos primário, secundário e na mistura dos lodos aumentou em 182, 32 e 98 %, respectivamente, em comparação com os lodos *in natura*.

O teor de cinzas no lodo primário se refere possivelmente a compostos inorgânicos presentes nos efluentes da fábrica, sobretudo os efluentes do setor de caustificação (CABRERA, 2017a; KAMALI et al., 2016a; VIRKUTYTE, 2017a)

O teor de cinzas observado para o lodo secundário foi superior aos valores médios encontrados na literatura (12,5 %) (LOPES et al., 2018c), provavelmente devido ao elevado tempo de residência celular (idade do lodo) no processo de lodos ativados utilizado na fábrica (MIKI et al., 2022; VON SPERLING, 2016b).

Os valores médios da composição química elementar (C, H, N, S e O) dos lodos primário, secundários e mistura dos lodos *in natura* (testemunha) e torrificados são apresentados na Tabela 2.6.

Tabela 2.6 Valores médios da composição química elementar (C, H, N, S e O), dos lodos *in natura* (testemunha) e torrificados

Tipo de Lodo	Temperatura	Carbono (%)			Hidrogênio (%)			Nitrogênio (%)			Enxofre (%)			Oxigênio (%)																	
		Tempo de residência			Tempo de residência			Tempo de residência			Tempo de residência			Tempo de residência																	
		20'	40'	60'	20'	40'	60'	20'	40'	60'	20'	40'	60'	20'	40'	60'															
PS - Lodo Primário	260 °C	44,1	Cb*	44,7	Bc	46,5	Ac	6,4	Aa*	6,4	Aa*	5,8	Bb	0,01	Bc	0,01	Bc	0,03	Ab	0,17	Bb*	0,17	Bb*	0,24	Ab	47,7	Ab*	47,0	Bb	45,5	Cb
	290 °C	43,4	Cc	46,1	Bb	53,3	Ab	5,5	Cc	6,1	Ab	5,9	Bb	0,06	Bb	0,13	Aa*	0,02	Cbc	0,21	Aa	0,17	Cb	0,19	Bc	49,2	Aa	45,3	Bc	38,0	Cc
	320 °C	45,1	Ca	50,4	Ba	67,6	Aa	6,2	Ab	5,6	Bc	5,1	Cc	0,07	Ab	0,04	Bb	0,02	Cc	0,22	Ba	0,21	Ca	0,35	Aa	46,4	Ac	41,5	Bd	22,4	Cd
	Testemunha	44,1			6,3			0,14			0,16			47,7																	
SS - Lodo Secundário	260 °C	40,2	Aab*	39,4	Bd	39,0	Cd	5,3	Ab	4,8	Bc	4,8	Bc	4,76	Ab	4,85	Ac	4,51	Bc	1,41	Ab	1,32	Bb	1,31	Bb	22,6	Ba*	24,1	Aa	23,4	Aba*
	290 °C	40,4	Ca*	41,0	Bb	41,8	Ab	5,3	Ab	5,1	Bb	5,1	Bb	4,35	Cc	4,75	Bc	5,02	Ab	1,40	Ab	1,24	Bb	1,16	Cc	22,1	Aa*	20,1	Bc	17,4	Cb
	320 °C	40,0	Cb	42,7	Ba	43,5	Aa	5,2	Ab	5,1	Bb	4,6	Cd	4,69	Bb	4,98	Ab	4,61	Cc	1,42	Ab	1,28	Bb	0,96	Cd	22,7	Aa*	18,3	Bd	14,3	Cc
	Testemunha	40,5			5,5			5,48			1,50			22,8																	
MS - Mistura dos lodos	260 °C	43,1	Bb*	42,5	Cd	45,3	Ac	6,3	Aa*	5,1	Cd	5,7	Bb	0,56	Ac	0,43	Cd	0,50	Bd	0,41	Bb	0,47	Aa*	0,37	Cb	42,1	Ba*	44,3	Aa	39,5	Cb
	290 °C	43,3	Cab*	45,0	Bb	48,3	Ab	5,9	Bb	6,1	Ab	5,7	Cb	0,62	Bab*	0,49	Cc	0,46	Cd	0,41	Ab	0,34	Bc	0,34	Bc	41,7	Aa*	40,1	Ac	37,3	Bc
	320 °C	43,5	Ca*	47,2	Ba	53,9	Aa	5,9	Ab	5,8	Ac	4,9	Bc	0,62	Ca	0,54	Cd	0,40	Cd	0,46	Aa*	0,38	Bb	0,35	Bb	41,7	Aa*	35,0	Bd	26,6	Cd
	Testemunha	43,5			6,4			0,61			0,44			42,1																	

As médias seguidas da mesma letra maiúsculas entre linhas (tempo) e minúscula entre colunas (temperatura) não diferem entre si, a 5% de significância, pelo teste *Tukey*, para cada tipo de lodo. *Não diferem da testemunha, a 5% de significância, pelo teste *Dunnet*, para cada tipo de lodo.

Fonte: Autor.

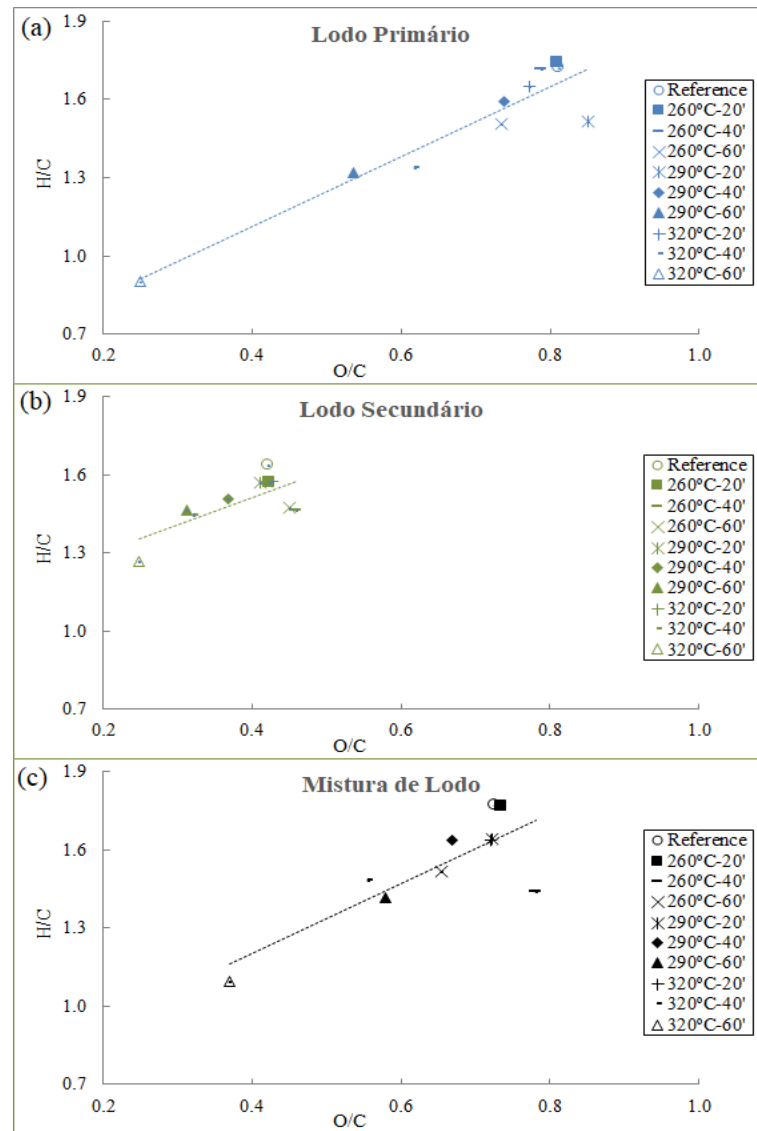
O teor de carbono de todos os lodos aumentou com o incremento da temperatura e do tempo de torrefação, porém houve uma redução nos teores de hidrogênio e oxigênio. Os teores de carbono para os lodos primário, secundário e de sua mistura submetidos à torrefação a 320 °C por 60' tiveram um incremento de cerca de 53, 7 e 24 %, respectivamente, em comparação às testemunhas. Os teores de oxigênio dos lodos tiveram reduções de 53, 37, 40 %, respectivamente, em relação aos lodos *in natura*. Essa desoxigenação ocorre principalmente devido à desidratação e despolimerização dos lodos torreficados (DODDAPANENI; PÄRN; KIKAS, 2022; MA et al., 2019).

Avaliando-se o efeito do tratamento térmico nos lodos, geralmente nota-se uma redução no teor de nitrogênio e uma estabilização do teor de enxofre no lodo primário e na mistura dos lodos. No lodo secundário não houve incremento desses elementos. Salienta-se que já existem altas concentrações desses elementos em sua composição *in natura*, de aproximadamente 5% de nitrogênio e 1% de enxofre. A presença de teores de nitrogênio no lodo pode afetar negativamente o seu valor energético, e aumenta as emissões de gases nocivos durante a sua combustão (DODDAPANENI; PÄRN; KIKAS, 2022; GOTTUMUKKALA et al., 2016b; ZAMBARE; CHRISTOPHER, 2020b).

O diagrama de Van Krevelen para os lodos primário, secundário e mistura dos lodos *in natura* (testemunha) e torreficados são apresentados na Figura 2.4.

As relações atômicas H/C quanto O/C dos lodos diminuíram com o aumento do tempo e da temperatura de torrefação, movendo-se para a região inferior esquerda. As relações H/C e O/C dos lodos torreficados à temperatura de 320 °C por 60 minutos foram mais eficientes energeticamente, apresentando uma razão atômica H/C mais próxima de 1,1 e uma razão atômica O/C de 0,3. Principalmente para o lodo primário que obteve a menor relação atômica.

Normalmente, os combustíveis com menores relações H/C e O/C possuem alto poder calorífico, o que auxilia na maior eficiência energética (DODDAPANENI; PÄRN; KIKAS, 2022; FARIA et al., 2020b, 2021b; HUANG; CHIUEH; LO, 2021; NHUCHHEN; BASU; ACHARYA, 2014b).



*(PS – Lodo Primário; SS – Lodo Secundário MS – Mistura dos lodos).

Figura 2.4 Diagrama de Van Krevelen dos lodos primário (a), secundário (b) e mistura dos lodos (c) *in natura* (testemunha) e dos tratamentos térmicos.

Fonte: Autor.

O poder calorífico superior e útil dos lodos primário, secundário e mistura dos lodos *in natura* (testemunha) e torreficados são apresentados na Tabela 2.7.

O poder calorífico superior dos lodos *in natura* foi semelhante à de lodos de ETE urbanas ($17,5 \text{ MJ kg}^{-1}$) e também à de outras biomassas lignocelulósicas que são utilizadas para energia, como os resíduos de caule de café ($17,7 \text{ MJ kg}^{-1}$), bagaço da cana-de-açúcar ($17,4 \text{ MJ kg}^{-1}$) e de soja ($16,8 \text{ MJ kg}^{-1}$) (FARIA et al., 2020b; MARTINEZ et al., 2021; SCATOLINO et al., 2018; WANG et al., 2020). Os dados obtidos em outros estudos incentivam a incineração de lodo em caldeiras que possuem alto potencial de produção de energia nas fábricas (BEKHTA et al., 2019b).

Tabela 2.7 Valores médios do poder calorífico superior e útil, dos lodos *in natura* (testemunha) e torreficados

Tipo de Lodo	Temperatura	Poder Calorífico Superior (MJ kg ⁻¹)			Poder Calorífico Útil (MJ kg ⁻¹)		
		Tempo de residência			Tempo de residência		
		20'	40'	60'	20'	40'	60'
PS - Lodo Primário	260 °C	17,5 Bc	17,6 Bc	17,9 Ac	15,3 Cc	15,8 Bc	16,4 Ac
	290 °C	17,7 Cb	18,1 Bb	19,7 Ab	16,0 Cb	16,4 Bb	18,1 Ab
	320 °C	18,1 Ca	19,5 Ba	25,5 Aa	16,4 Ca	17,8 Ba	24,0 Aa
	Testemunha	17,2			13,7		
SS - Lodo Secundário	260 °C	17,6 Ba	17,5 Bb	17,7 Ac	15,8 Cab	16,0 Bb	16,5 Ac
	290 °C	17,4 Cb	17,7 Ba	18,0 Ab	15,7 Cb	16,4 Ba	16,8 Ab
	320 °C	17,4 Cab	17,8 Ba	18,6 Aa	15,8 Ca	16,4 Ba	17,5 Aa
	Testemunha	17,2			13,8		
MS - Mistura dos lodos	260 °C	17,1 Cb	17,3 Bc	17,6 Ac	15,3 Cc	16,0 Bc	16,2 Ac
	290 °C	17,1 Cbc*	17,7 Bb	18,2 Ab	15,5 Cb	16,1 Bb	16,8 Ab
	320 °C	17,4 Ca	18,2 Ba	20,1 Aa	15,8 Ca	16,6 Ba	18,8 Aa
	Testemunha	17,0			13,4		

As médias seguidas da mesma letra maiúsculas entre linhas (tempo) e minúscula entre colunas (temperatura) não diferem entre si, a 5% de significância, pelo teste *Tukey*, para cada tipo de lodo. *Não diferem da testemunha, a 5% de significância, pelo teste *Dunnet*, para cada tipo de lodo.

Fonte: Autor.

O poder calorífico dos lodos aumentou com o incremento da temperatura e do tempo de torrefação. O tratamento com torrefação a 320 °C por 60 minutos teve um aumento significativo de 48, 8 e 18 % em relação a testemunha, respectivamente para os lodos primário, secundário e mistura dos lodos.

Conforme apresentado nas Tabelas 2.5 e 2.7, a perda de materiais voláteis e a degradação de constituintes de baixo poder calorífico menos estáveis termicamente, podem ser a principal razão para os ganhos de energia com o aumento da temperatura e tempo de torrefação. Consequentemente, há um aumento de carbono fixo em decorrência da concentração de lignina nos lodos (BARZEGAR et al., 2020b; FARIA et al., 2020b, 2021b; LOPES et al., 2018c; ROSA et al., 2020b; SABA et al., 2020b; WANG; CHANG; LI, 2019b).

De modo geral, nota-se que os lodos secundários tiveram menores incrementos no poder calorífico com a torrefação. Isso pode ter ocorrido devido ao maior teor de cinzas e ao menor teor de carbono e hidrogênio na sua composição, que influenciam negativamente na geração de energia de qualquer biomassa (CARNEIRO et al., 2014b; FARIA et al., 2020b).

Os valores médios do poder calorífico superior (PCS) e útil (PCU) dos lodos primário, secundário e mistura dos lodos *in natura* e após os tratamentos térmicos são apresentados na Figura 2.5, bem como os seus respectivos incrementos em ganhos de energia, expressos em percentagem.

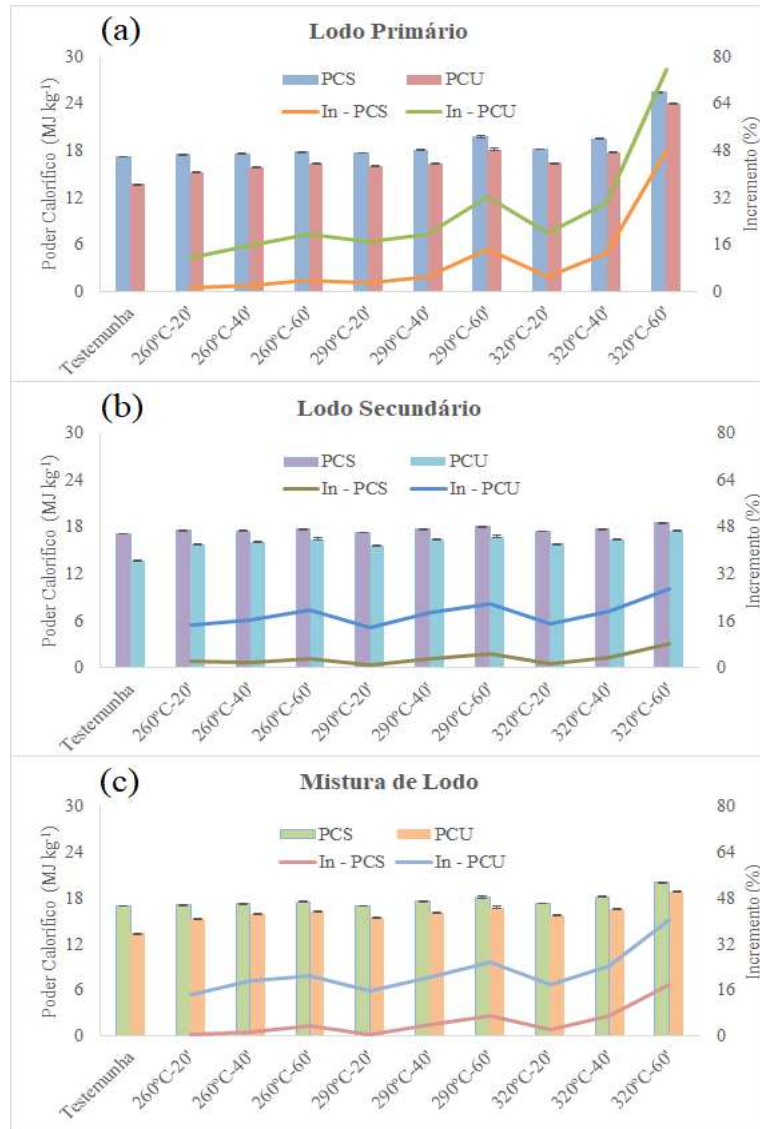


Figura 2.5 Valores médios do poder calorífico superior (PCS) e útil (PCU) dos lodos primário (a), secundário (b) e mistura dos lodos (c) *in natura* (testemunha) e dos tratamentos térmicos, com os seus incrementos (In).

Fonte: Autor.

O aumento do PCU a partir da torrefação dos lodos é desejável, pois o processo reduz o teor de umidade e a relação atômica O/C, Figura 2.4 (DODDAPANENI; PÄRN; KIKAS, 2022; HUANG; CHIUEH; LO, 2021; MARTINEZ et al., 2021).

Seguindo a mesma tendência do PCS, o poder calorífico útil dos lodos aumentou com o aumento da temperatura e do tempo de torrefação. Os lodos torreficados à temperatura de 320 °C por 60 minutos obtiveram incrementos de 76, 27 e 41 % em relação à testemunha, para os lodos primário, secundário e mistura dos lodos, respectivamente.

Os lodos secundários torreficados tiveram menores incrementos no poder calorífico útil quando comparados aos lodos primários e à mistura dos lodos. O lodo secundário apresentou

altas relações atômicas H/C e O/C e elevados teores de nitrogênio que podem contribuir para a formação de compostos nitrogenados indesejáveis, como NO_x, N₂O e HCN, reduzindo a eficiência energética do processo (DODDAPANENI; PÄRN; KIKAS, 2022; MARTINEZ et al., 2019b; RODRIGUES et al., 2021).

Os lodos com baixo teor de umidade podem ser considerados fontes potenciais de combustível, mas o alto teor de umidade pode deixar o ganho energético nulo ou até mesmo negativo (BEKHTA et al., 2019b; GRIMM et al., 2019b; JARIA et al., 2017b, 2019a; LOPES et al., 2018c; ROSA et al., 2020b).

A densidade energética dos lodos primário, secundário e mistura dos lodos *in natura* (testemunha) e torreficados são apresentados na Tabela 2.8.

A densidade energética indica o potencial energético dos lodos, em quantidade de energia por unidade de volume. Houve um efeito dos tratamentos térmicos na densidade energética dos lodos. Ocorreu um aumento de densidade energética de 8,2 e 2,9 GJ m⁻³ para 10,3 e 3,2 GJ m⁻³ da testemunha para os lodos secundário e mistura dos lodos, respectivamente, submetidos à torrefação a 320 °C por 60 minutos. Os lodos torreficados à temperatura de 320 °C por 60 minutos tiveram incrementos significativos de 26 e 10 % em relação a testemunha, para os lodos secundário e mistura dos lodos, respectivamente.

Tabela 2.8 Valores médios de densidade energética, dos lodos *in natura* (testemunha) e torreficados

Tipo de Lodo	Temperatura	Densidade Energética (GJ m ⁻³)					
		Tempo de residência					
		20'		40'		60'	
PS - Lodo Primário	260 °C	2,53	Aa*	2,37	Bb	2,24	Cc
	290 °C	2,55	Aa*	2,41	Bb	2,55	Aa*
	320 °C	2,44	Bb	2,58	Aa*	2,48	Bb
	Testemunha	2,55					
SS - Lodo Secundário	260 °C	9,52	Ba	9,51	Bb	9,84	Ac
	290 °C	9,34	Ca	9,62	Ba	9,95	Ab
	320 °C	9,32	Ca	9,61	Ba	10,27	Aa
	Testemunha	8,15					
MS - Mistura de Lodo	260 °C	2,96	Bb*	3,09	Ac	2,95	Bc*
	290 °C	2,97	Cb	3,16	Bb	3,30	Aa
	320 °C	3,06	Ba	3,29	Aa	3,22	Ab
	Testemunha	2,93					

As médias seguidas da mesma letra maiúsculas entre linhas (tempo) e minúscula entre colunas (temperatura) não diferem entre si, a 5% de significância, pelo teste *Tukey*, para cada tipo de lodo. *Não diferem da testemunha, a 5% de significância, pelo teste *Dunnet*, para cada tipo de lodo.

Fonte: Autor.

Os valores médios de densidade energética e rendimento em energia dos lodos primário, secundário e mistura dos lodos *in natura* em função dos tratamentos térmicos são apresentadas na Figura 2.6.

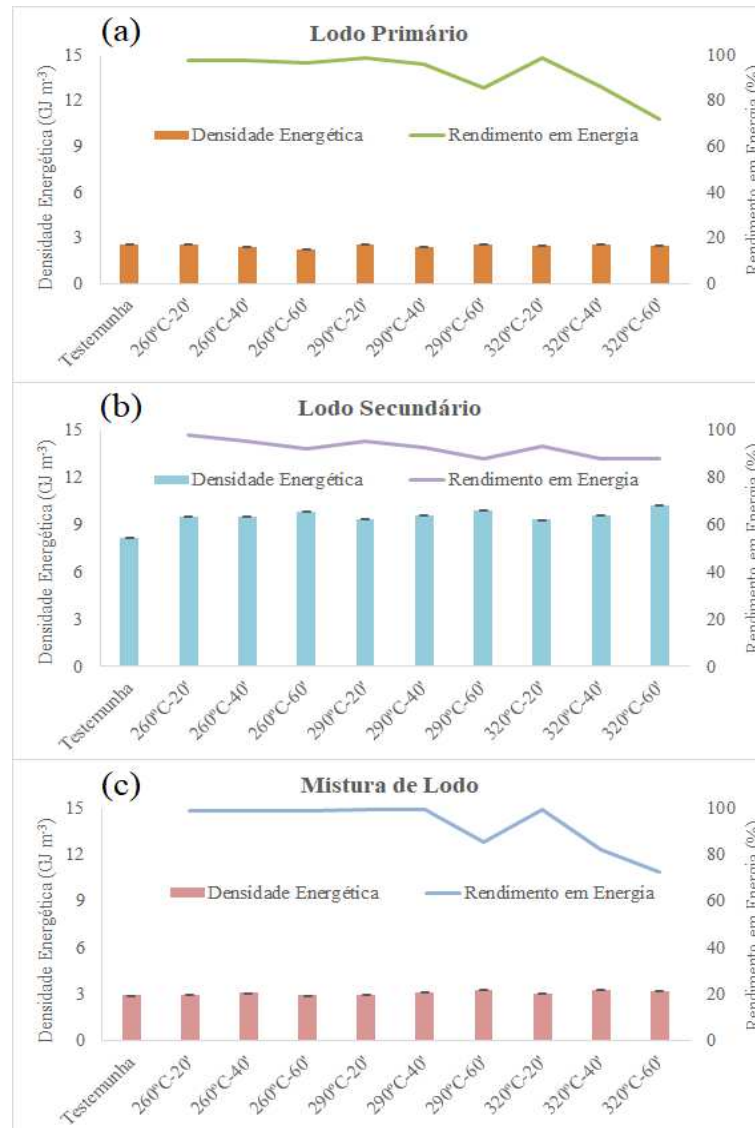


Figura 2.6 Valores médios de densidade energética e rendimento em energia dos lodos primário (a), secundário (b) e mistura dos lodos (c) *in natura* (testemunha) e dos tratamentos térmicos.

Fonte: Autor.

O lodo primário torreficado à temperatura de 320 °C por 60 minutos, ao contrário, obteve um decréscimo de 3 % na densidade energética em relação a testemunha. Este fato se deveu às suas características físico-químicas de maior concentração de açúcares, como as hemiceluloses, que é a fração menos estável termicamente e conseqüentemente que mais degradada durante a torrefação (DODDAPANENI; PÄRN; KIKAS, 2022; MALAISKIENE et al., 2018b).

A torrefação tende a aumentar a densidade energética dos lodos, sendo um método viável tecnicamente para eliminar algumas das desvantagens dos lodos *in natura* para fins energéticos. O processo reduz os custos com transporte e armazenamento, uma vez que aumenta a quantidade de energia por unidade de volume (FARIA et al., 2021b; NHUCHHEN; BASU; ACHARYA, 2014b).

O rendimento em energia dos lodos diminuiu com o aumento temperatura e tempo de torrefação, apresentando um menor desempenho quando torrificados à temperatura de 320 °C por 60 minutos. O rendimento energético dos lodos variou de 99 a 72%, para a faixa de temperatura de 260-320 °C.

O rendimento energético dos lodos diminui durante a torrefação, principalmente devido à maior degradação das hemiceluloses, fração menos estável termicamente, enquanto que a celulose e a lignina degradam apenas parcialmente, termicamente mais estáveis nas temperaturas utilizadas neste experimento (DODDAPANENI; PÄRN; KIKAS, 2022; HUANG; CHIUEH; LO, 2021; LOPES et al., 2018c).

Essa é uma das grandes vantagens do processo de torrefação dos lodos, eliminando materiais de baixa energia e potencializando suas características energéticas para combustão em caldeiras de biomassa nas próprias fábricas de polpa celulósica kraft.

4 CONCLUSÕES

O presente estudo apresentou a avaliação da viabilidade técnica da transformação dos lodos primário, secundário e mistura dos lodos (primário e secundário), gerados na estação de tratamento de efluentes de fábricas de polpa celulósica kraft, em lodos torrificados para geração de energia. Esta pesquisa desempenha um papel fundamental na promoção da economia circular, dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) e dos critérios Ambientais, Sociais e de Governança (ESG).

O aumento da temperatura de torrefação e do tempo de residência nas propriedades físicas e químicas dos lodos primário, secundário e mistura dos lodos promoveu:

- i) o aumento do poder calorífico devido à eliminação de compostos menos energéticos e concentração do teor de carbono fixo;
- ii) a redução da umidade, com consequente aumento do poder calorífico útil dos lodos;

iii) alto rendimento energético e aumento da densidade energética, parâmetros importantes a serem considerados quando os lodos são destinados para uso energético.

O lodo primário em relação aos demais lodos foi o que mais se destacou após os tratamentos térmicos para geração de energia. O tratamento de 320°C por 60 minutos apresentou a melhor eficiência energética para os lodos.

A transformação dos lodos em biomassas torrificadas é um exemplo prático de uma economia circular, que busca maximizar o uso eficiente de recursos e minimizar o desperdício. Ao utilizar esses lodos como fonte de energia renovável, em vez de descartá-los, promove-se a reutilização de subprodutos e evitam-se impactos negativos no meio ambiente.

Além disso, a pesquisa está alinhada com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), especialmente o ODS 7 (Energia Limpa e Acessível) e o ODS 12 (Consumo e Produção Responsáveis). A geração de energia por meio da torrefação dos lodos contribui para o acesso a fontes de energia limpa, promovendo o desenvolvimento sustentável e a mitigação das mudanças climáticas.

No contexto dos critérios ESG, essa pesquisa destaca-se por abordar questões ambientais, sociais e de governança. A transformação dos lodos em biomassas torrificadas promove a redução das emissões de gases de efeito estufa, a gestão adequada dos resíduos industriais e a utilização de uma fonte de energia renovável. Além disso, ao otimizar os parâmetros de processo, busca-se garantir a eficiência e a segurança operacional, bem como a conformidade com regulamentações ambientais.

A transformação dos lodos em biomassas torrificadas para geração de energia representa uma solução inovadora e sustentável, que pode beneficiar a indústria de polpa celulósica kraft branqueada brasileira, ao mesmo tempo em que contribui para a preservação do meio ambiente, a redução das emissões de gases de efeito estufa e o desenvolvimento socioeconômico sustentável.

REFERÊNCIAS

- ABNT. **ABNT NBR 10004 - Resíduos sólidos – Classificação**. Rio de Janeiro: ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2004. Disponível em: <<http://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=936>>. Acesso em: 18 out. 2017.
- ASTM. **ASTM D2015 - Standard test method for Gross Calorific Value of Coal and Coke by the adiabatic bomb calorimeter**. Philadelphia, PA, U.S.A.: ASTM International - American Society for Testing and Materials, 1982.
- BARBOSA, B. M. et al. Structural and chemical characterization of lignin and hemicellulose isolated from corn fibers toward agroindustrial residue valorization. **Cellulose**, v. 29, n. 15, p. 8117–8132, 1 out. 2022.
- BARZEGAR, R. et al. TGA and kinetic study of different torrefaction conditions of wood biomass under air and oxy-fuel combustion atmospheres. **Journal of the Energy Institute**, v. 93, n. 3, p. 889–898, 1 jun. 2020.
- BEKHTA, P. et al. Lignocellulosic waste fibers and their application as a component of urea-formaldehyde adhesive composition in the manufacture of plywood. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 77, n. 4, p. 495–508, 1 jul. 2019.
- CABRERA, M. N. Pulp Mill Wastewater: Characteristics and Treatment. **Biological Wastewater Treatment and Resource Recovery**, 29 mar. 2017.
- CARNEIRO, A. DE C. O. et al. Potencial energético da madeira de Eucalyptus sp. em função da idade e de diferentes materiais genéticos. **Revista Árvore**, v. 38, n. 2, p. 375–381, abr. 2014.
- CASTRO, P. G. S. DE et al. Quality of Pinus sp. pellets with kraft lignin and starch addition. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, p. 900, 13 jan. 2021.
- DIN. **DIN EN 14774-1 - Solid biofuels - Determination of moisture content - Oven dry method - Part 2: Total moisture - Simplified method**. Berlin, BE, Germany: DIN-DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, 2009.
- DIN. **DIN EN 15148 - Solid biofuels - Determination of the content of volatile matter**. Berlin, BE, Germany: DIN-DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, 2010a.
- DIN. **DIN EN 15103 - Solid biofuels - Determination of bulk density**. Berlin, BE, Germany: DIN-DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, 2010b.
- DIN. **DIN EN 14918 - Determination of calorific value**. Berlin, BE, Germany: DIN-DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, 2010c.
- DIN. **DIN EN 15296 - Conversion of analytical results from one basis to another**. Berlin, BE, Germany: DIN-DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, 2011.
- DIN. **DIN EN 14775 - Solid Biofuels - Determination of Ash Content**. Berlin, BE, Germany: DIN-DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, 2012.

DODDAPANENI, T. R. K. C.; PÄRN, L.; KIKAS, T. Torrefaction of Pulp Industry Sludge to Enhance Its Fuel Characteristics. **Energies**, v. 15, n. 17, p. 6175, jan. 2022.

FAHIM, S. et al. Managing Paper and Pulp Industry By-Product Waste Utilizing Sludge as a Bio-Fertilizer. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 28, n. 1, p. 83–90, 20 nov. 2018.

FARIA, B. DE F. H. DE et al. Effect of Leaching and Fungal Attacks During Storage on Chemical Properties of Raw and Torrefied Biomasses. **Waste and Biomass Valorization**, 6 maio 2020.

FARIA, B. DE F. H. DE et al. Emulation of field storage conditions for assessment of energy properties of torrefied sugarcane bagasses. **Biomass and Bioenergy**, v. 145, p. 105938, 1 fev. 2021.

FAUBERT, P. et al. Land application of pulp and paper mill sludge may reduce greenhouse gas emissions compared to landfilling. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 150, p. 104415, 1 nov. 2019.

GARCIA, D. P. et al. Comparative Energy Properties of Torrefied Pellets in Relation to Pine and Elephant Grass Pellets. **BioResources**, v. 13, n. 2, p. 2898–2906, 28 fev. 2018.

GOTTUMUKKALA, L. D. et al. Opportunities and prospects of biorefinery-based valorisation of pulp and paper sludge. **Bioresource Technology**, Waste Biorefinery - Advocating Circular Economy. v. 215, p. 37–49, 1 set. 2016.

GRIMM, A. et al. Slagging and fouling characteristics during co-combustion of Scots pine bark with low-temperature dried pulp and paper mill chemical sludge. **Fuel Processing Technology**, v. 193, p. 282–294, 1 out. 2019.

HUANG, Y.-F.; CHIUEH, P.-T.; LO, S.-L. Energy recovery from sewage sludge: Product characteristics, heating value prediction and reaction kinetics. **Chemosphere**, v. 268, p. 128783, 1 abr. 2021.

IBÁ. **Statistics of Brazilian tree industry/ 4th Quarter 2021**. São Paulo/Brasília: IBÁ, 2022. Disponível em: <https://www.iba.org/datafiles/publicacoes/cenarios/68cenarios_2.pdf>. Acesso em: 2 maio. 2020.

IEA. **Technology Roadmap: Delivering Sustainable Bioenergy**. p. 94, 2017.

IEA. **Global biorefinery status report 2022**. Paris, France: International Energy Agency (IEA) Bioenergy, 2022. Disponível em: <<https://www.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2022/09/IEA-Bioenergy-Task-42-Global-biorefinery-status-report-2022-220712.pdf>>. Acesso em: 24 out. 2022.

JARIA, G. et al. Sludge from paper mill effluent treatment as raw material to produce carbon adsorbents: An alternative waste management strategy. **Journal of Environmental Management**, v. 188, p. 203–211, 1 mar. 2017.

JARIA, G. et al. Obtaining granular activated carbon from paper mill sludge – A challenge for application in the removal of pharmaceuticals from wastewater. **Science of The Total Environment**, v. 653, p. 393–400, 25 fev. 2019.

KAMALI, M. et al. Anaerobic digestion of pulp and paper mill wastes – An overview of the developments and improvement opportunities. **Chemical Engineering Journal**, v. 298, p. 162–182, 15 ago. 2016.

LOPES, A. DO C. P. et al. Biogas production from thermophilic anaerobic digestion of kraft pulp mill sludge. **Renewable Energy, SI: Waste Biomass to Biofuel**, v. 124, p. 40–49, 1 ago. 2018.

MA, Z. et al. Oxygen migration characteristics during bamboo torrefaction process based on the properties of torrefied solid, gaseous, and liquid products. **Biomass and Bioenergy**, v. 128, p. 105300, 1 set. 2019.

MALAIKIENE, J. et al. The impact of primary sludge from paper industry on the properties of hardened cement paste and mortar. **Construction and Building Materials**, v. 172, p. 553–561, 30 maio 2018.

MARAVAR, A. G. **Optimización del proceso de pelletización de residuos agrícolas procedentes del olivar para su aplicación en calderas domésticas**. <http://purl.org/dc/dcmitype/Text>—[s.l.] Universidad de Granada, 2013.

MARTINEZ, C. L. M. et al. Characterization of residual biomasses from the coffee production chain and assessment the potential for energy purposes. **Biomass and Bioenergy**, v. 120, p. 68–76, 1 jan. 2019.

MARTINEZ, C. L. M. et al. Evaluation of thermochemical routes for the valorization of solid coffee residues to produce biofuels: A Brazilian case. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 137, p. 110585, 1 mar. 2021.

MIKI, M. K. et al. (EDS.). **Tratamento Biológico de Esgoto: Princípios, Modelagem e Projeto, 2a edição**. [s.l.] IWA Publishing, 2022.

MOHAMMADI, A. et al. Environmental performance of end-of-life handling alternatives for paper-and-pulp-mill sludge: Using digestate as a source of energy or for biochar production. **Energy**, v. 182, p. 594–605, 1 set. 2019.

NEIVA, D. M. et al. Potential of Eucalyptus globulus industrial bark as a biorefinery feedstock: Chemical and fuel characterization. **Industrial Crops and Products**, v. 123, p. 262–270, 1 nov. 2018.

NHUCHHEN, D.; BASU, P.; ACHARYA, B. A Comprehensive Review on Biomass Torrefaction. **International Journal of Renewable Energy & Biofuels**, v. DOI: 10.5171/2014.506376, p. 56, 30 abr. 2014.

PEREIRA, B. L. C. et al. Influence of Chemical Composition of Eucalyptus Wood on Gravimetric Yield and Charcoal Properties. **BioResources**, v. 8, n. 3, p. 4574–4592, 2013.

PRADHAN, P.; MAHAJANI, S. M.; ARORA, A. Production and utilization of fuel pellets from biomass: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 181, p. 215–232, 1 dez. 2018.

RODRIGUES, B. V. C. et al. Wet route pellets production using primary sludge from kraft pulp mill. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, 2 abr. 2021.

ROSA, T. S. D. et al. Efficiency of Different Acetylation Methods Applied to Cellulose Fibers Waste from Pulp and Paper Mill Sludge. **Journal of Natural Fibers**, v. 0, n. 0, p. 1–14, 15 mar. 2020.

SABA, A. et al. Binder-free torrefied biomass pellets: significance of torrefaction temperature and pelletization parameters by multivariate analysis. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 28 abr. 2020.

SANTANA, D. A. R. et al. Pelletizing of lignocellulosic wastes as an environmentally friendly solution for the energy supply: insights on the properties of pellets from Brazilian biomasses. **Environmental Science and Pollution Research**, 30 out. 2020.

SCATOLINO, M. V. et al. Options for Generation of Sustainable Energy: Production of Pellets Based on Combinations Between Lignocellulosic Biomasses. **Waste and Biomass Valorization**, v. 9, n. 3, p. 479–489, 1 mar. 2018.

SUHR, M. et al. **Best available techniques (BAT)–Reference document for the production of pulp, paper and board**. Seville, Spain: European Commission, 2015.

VALDÉS, C. F. et al. Co-gasification and co-combustion of industrial solid waste mixtures and their implications on environmental emissions, as an alternative management. **Waste Management**, v. 101, p. 54–65, 1 jan. 2020.

VIRKUTYTE, J. 4 - Aerobic Treatment of Effluents From Pulp and Paper Industries. Em: LEE, D.-J. et al. (Eds.). **Current Developments in Biotechnology and Bioengineering**. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 103–130.

VON SPERLING, M. Lodos Ativados. Em: **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. [s.l.] Editora UFMG, 2016. v. 4p. 461.

WANG, L. et al. Hydrothermal co-carbonization of sewage sludge and high concentration phenolic wastewater for production of solid biofuel with increased calorific value. **Journal of Cleaner Production**, v. 255, p. 120317, 10 maio 2020.

WANG, L.; CHANG, Y.; LI, A. Hydrothermal carbonization for energy-efficient processing of sewage sludge: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 108, p. 423–440, 1 jul. 2019.

YARAS, A. Combined effects of paper mill sludge and carbonation sludge on characteristics of fired clay bricks. **Construction and Building Materials**, v. 249, p. 118722, 20 jul. 2020.

ZAMBARE, V. P.; CHRISTOPHER, L. P. Integrated biorefinery approach to utilization of pulp and paper mill sludge for value-added products. **Journal of Cleaner Production**, v. 274, p. 122791, 20 nov. 2020.

CAPÍTULO 3

TORREFAÇÃO DE *PELLETS* DE LODOS DE FÁBRICA DE POLPA CELULÓSICA KRAFT

TORREFACTION OF KRAFT PULP MILLS SLUDGES PELLETS

Abstract

In recent years, there has been a major expansion in the production of pellets, as a result of their use in Europe for energy production. Torrefied pellets are proving to be an ecologically attractive alternative for the substitution of fossil fuels, which increases the energy content of conventional biomass sources. Biomass can be obtained from a variety of sources, whether agricultural, forestry, or industrial. Primary and secondary sludges are the main solid residues generated in the wastewater treatment plant (WWTP) of kraft pulp mills. Normally, this waste is sent to industrial landfills. In 2022, Brazilian pulp mills generated approximately one million tons of primary sludge and 375,000 tons of secondary sludge. The present work aims to study the technical feasibility of transforming primary sludge and mixture of primary and secondary sludge (sludge blend), generated in the WWTP of kraft pulp mills, into torrefied pellets. The effect of torrefaction temperature (260, 290 and 320 °C) and residence time (40 and 60 minutes) on the physical, chemical and mechanical properties of the pellets produced with primary sludge and sludge mixture were evaluated. With increasing the torrefaction temperature and residence time, the pellets showed an increase in calorific value due to the elimination of less energetic compounds and the increase in the concentration of fixed carbon content. The 320 °C for 60 min treatment showed the highest energy efficiency for the primary sludge pellets and the sludge blend. The properties of the pellets are suitable for in-plant consumption.

Keywords: torrefaction, pellets, energy, primary sludge, biological sludge, waste management, kraft pulp mill, bioeconomy.

1 INTRODUÇÃO

A produção de pellets está em expansão devido ao seu uso na Europa como substituto de combustíveis fósseis na produção de energia (CARRILLO-PARRA et al., 2020b; NIELSEN; MANDØ; ROSENØRN, 2020b; SANTANA et al., 2020b). Além disso, a guerra entre a Ucrânia e a Rússia também tem impulsionado essa demanda. A busca por novas fontes de energia e a antecipada escassez de fontes não renováveis estão impulsionando as indústrias a desenvolverem alternativas sustentáveis. Nesse contexto, os pellets torreficados surgem como processos industriais capazes de aumentar o conteúdo energético das fontes conhecidas de biomassa (FAUBERT et al., 2019b; MARAVER, 2013b; VALDÉS et al., 2020b).

A biomassa pode ser obtida de várias fontes, incluindo fontes agrícolas, florestais e industriais. Dentre as fontes industriais, destacam-se os lodos primários e secundários, os quais são os principais resíduos sólidos gerados nas estações de tratamento de efluentes (ETE) das fábricas de polpa celulósica kraft branqueada. Normalmente, a maioria desses resíduos são dispostos em aterros industriais.

A geração de lodo nas fábricas de celulose kraft é estimada em 40-60 kg de lodo primário e 10-15 kg de lodo secundário por tonelada seca ao ar (tsa) de polpa celulósica produzida (FAHIM et al., 2018b; LOPES et al., 2018c). Em 2022, as fábricas brasileiras de celulose kraft branqueada geraram aproximadamente um milhão de toneladas de lodo primário e 375.000 toneladas de lodo secundário (IBÁ, 2023a). De acordo com a Norma ABNT NBR 10004/2004, os lodos gerados nesta indústria são classificados como Classe II A, o que significa que são não perigosos e não inertes (ABNT, 2004b; MALAISKIENE et al., 2018b; SUHR et al., 2015b).

Considerando a disponibilidade desses lodos e o seu significativo teor de matéria orgânica, a conversão térmica dos mesmos para fins energéticos surge como uma alternativa atraente. Vale ressaltar que a maioria das fábricas de polpa celulósica kraft branqueada possui caldeiras de biomassa, adequadas para a aplicação dessa biomassa (CASTRO et al., 2021; FAUBERT et al., 2019b; VALDÉS et al., 2020b). No entanto, os lodos possuem características heterogêneas, ampla faixa de tamanho e densidade, além de um alto teor de umidade, o que dificulta o seu uso direto como combustível nas caldeiras de biomassa. Nesse sentido, torna-se necessário buscar tratamentos e tecnologias para maximizar a eficiência do combustível, dentre os quais se destacam a pelletização e a torrefação (KINNARINEN et al., 2016b; MONTE et al., 2009b).

O processo de produção de pellets consiste na compactação da biomassa em uma prensa peletizadora, tornando a matéria-prima em um combustível mais eficiente. A peletização permite padronizar o tamanho e a forma do material, a redução do teor de umidade e o aumento da densidade energética. Essas características permitem uma maior economia e praticidade nas operações de manejo, armazenamento e transporte (MOSTAFA et al., 2019b; NUNES; MATIAS; CATALÃO, 2014b; RENTIZELAS; TOLIS; TATSIPOULOS, 2009b). Portanto, a transformação dos lodos em pellets surge como uma alternativa promissora, devido à simplicidade do processo de compactação e à ampla variedade de biomassa que pode ser utilizada como matéria-prima (RODRIGUES et al., 2021).

A torrefação pode ser definida como uma pirólise parcial da biomassa em um ambiente com restrição de oxigênio. O processo é realizado em temperaturas que variam de 200 a 300 °C sob pressão atmosférica e para tempos de residência curtos em comparação com a pirólise para a produção de carvão vegetal. A torrefação produz uma biomassa com menor higroscopicidade e maior poder calorífico superior (BARZEGAR et al., 2020b; FARIA et al., 2020b, 2021b; SABA et al., 2020b; WANG; CHANG; LI, 2019b). A compactação da biomassa aliada a torrefação, tendo como produto final pellets torreficados, é possível potencializar o poder calorífico, aumentar a densidade e reduzir a higroscopicidade, otimizando a eficiência dos sistemas de queima de biomassa. Além disso, ocorre a padronização da biomassa, permitindo a obtenção de um produto uniforme em termos de tamanho e propriedades físicas e químicas. Ambas as técnicas também contribuem para a redução dos custos de logística e armazenamento.

No entanto, existe uma lacuna na literatura em relação aos parâmetros operacionais para a produção de pellets torreficados a partir de lodo primário e secundário como matéria-prima, visando sua integração industrial em fábricas de polpa celulósica. Diante desse contexto, o presente estudo objetivou avaliar a viabilidade técnica da transformação de lodo primário e mistura de lodo (lodo primário e secundário), gerados na ETE de fábricas de celulose kraft, em *pellets* torreficados para geração de energia térmica. Portanto, busca-se preencher essa lacuna de conhecimento e contribuir para a aplicação prática dessas tecnologias no setor industrial.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Aproximadamente 75 Kg de lodo primário e 30 Kg de lodo secundário *in natura* foram adquiridos de uma ETE de uma empresa brasileira de polpa celulósica kraft branqueada de eucalipto. O experimento foi desenvolvido nos Laboratórios de Celulose e Papel (LCP) e de

Painéis e Energia da Madeira (LAPEM), ambos vinculados ao Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa, no município de Viçosa, Minas Gerais, Brasil.

Para a produção dos pellets, foram utilizados o lodo primário e uma mistura de lodo primário e secundário, na proporção de 75% e 25%, respectivamente, baseada na quantidade gerada normalmente nas fábricas de polpa celulósica brasileiras.

Na Tabela 3.1 são apresentados os valores médios das propriedades (poder calorífico - superior e útil, teores de umidade, química - imediata e elementar e densidade a granel e energética) do lodo primário, secundário e mistura de lodo antes da pelletização, ou seja, *in natura* na saída da ETE após desaguamento em prensas belt-press.

Tabela 3.1 Valores médios das propriedades dos lodos úmidos

Propriedades	Lodo			Norma ou equipamento
	Primário	Mistura	Secundário	
Poder Calorífico Superior (MJ kg ⁻¹)	17.2	17.0	18.4	ASTM D2015
Poder Calorífico Útil (MJ kg ⁻¹)	4.7	2.6	0.3	EN 14918
Umidade - base seca (%)	155.1	256.2	606.8	Analisador de umidade, marca OHAUS, modelo MB45
Umidade - base úmida (%)	60.8	71.9	85.8	
Sólido (%)	39.2	28.1	14.2	
Teor de Cinzas (%)	1.5	6.6	9.7	EN 14775 / EN 15148
Carbono fixo (%)	13.0	12.7	19.3	
Materiais voláteis (%)	85.5	80.8	71.0	
Carbono (%)	44.7	43.8	50.7	Analisador Elementar, modelo TruSpec CHN Micro, TruSpec S
Hidrogênio (%)	6.0	5.8	6.5	
Nitrogênio (%)	0.1	0.9	6.2	
Enxofre (%)	0.2	0.4	1.7	
Oxigênio (%)	47.5	42.5	25.2	
Densidade a Granel (Kg m ⁻³)	429.3	697.8	981.6	EN 15103
Densidade Energética (GJ m ⁻³)	2.0	1.8	0.3	EN 14918 / EN 15103

Fonte: Autor.

Os lodos foram submetidos ao roteiro experimental descrito pelo fluxograma da Figura 3.1. O lodo primário e a mistura de lodo foram secos em estufa, com circulação e renovação de ar SOLAB modelo SL-102/1000, à temperatura de 60 ± 2 °C, até atingirem um teor de umidade, base úmida, de 25 ± 1 % para a produção dos pellets. Salienta que foi necessária a classificação granulométrica dos lodos, em peneira que varia entre 4,8 e 9,5 milímetros, para a retirada de materiais de maior granulometria, tipo cavacos.

Os pellets de lodo primário e mistura de lodos foram armazenados em sala climatizada com temperatura 23 ± 1 °C e umidade 50 ± 2 %, por aproximadamente 48 horas, até atingirem um teor de umidade, base úmida, de 8 ± 1 %, seguindo, então, para a torrefação.

Os pellets torreficados de lodo primário e mistura de lodos foram caracterizados quanto as suas propriedades físicas e químicas e mecânicas (poder calorífico - superior e útil, teores de umidade, densidade a granel, química - imediata e elemental, rendimento em energia, densidade energética, comprimento, diâmetro, durabilidade mecânica e finos).

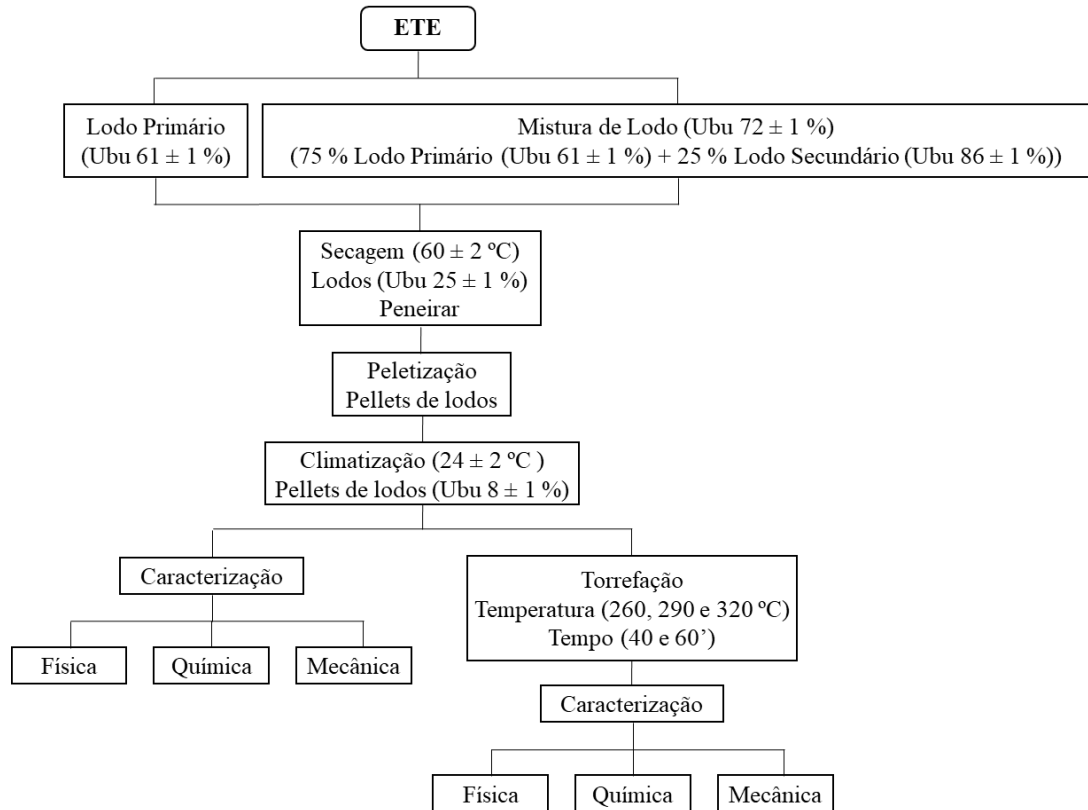


Figura 3.1 Fluxograma esquemático do plano experimental.

Fonte: Autor.

Os lodos provenientes das fábricas brasileiras de celulose kraft branqueada passaram por um processo de peletização prévia à torrefação, visando aproveitar as vantagens proporcionadas pela redução do teor de umidade das amostras, tornando-as adequadas para o processo de torrefação, além de contribuir para a redução dos custos envolvidos. No entanto, é essencial ressaltar que o lodo torreficado pode apresentar maior fragilidade e propensão a quebras, o que pode resultar em um aumento na formação de finos durante a etapa de peletização. Adicionalmente, o armazenamento adequado do lodo torreficado requer cuidados especiais para evitar a reabsorção de umidade e a consequente deterioração da qualidade.

A etapa inicial de peletização do lodo em pellets uniformes proporciona facilidades significativas no manuseio, transporte e armazenamento do material, devido ao seu alto volume nas fábricas de celulose kraft branqueada no Brasil. A torrefação dos pellets de lodo após a peletização pode resultar em uma combustão mais eficiente, potencializando o poder calorífico

e aumentando a densidade energética, representando uma vantagem importante na maximização da eficiência dos sistemas de queima utilizados nesse processo.

2.1 Produção de pellets

Na produção de pellets utilizando apenas o lodo primário, estes foram secos em estufa, com circulação forçada, à temperatura de 60 ± 2 °C até atingir teor de umidade, base úmida, de 25 ± 1 %.

Na produção de pellets com mistura de lodo primário e lodo secundário, os materiais foram previamente misturados antes de serem secos por possuírem características diferentes. O lodo primário *in natura* possui alto teor de fibras e um aspecto de uma polpa celulósica úmida, macia e flexível. O lodo secundário *in natura* tem alto teor de umidade e aspecto pastoso, mas quando seco forma aglomerados rígidos e irregulares. Após a mistura, os lodos foram secos em estufa, com circulação forçada, à temperatura de 60 ± 2 °C, até atingir um teor de umidade, base úmida, de 25 ± 1 %.

Os pellets foram produzidos em uma prensa peletizadora, que consiste em uma matriz de granulação com furos de 30,0 mm de comprimento e 7,5 mm de diâmetro na entrada e 6,3 mm na saída (Figura 3.2 C). O equipamento utilizado para peletização em laboratório foi o modelo Amandus Kahl 14-175, com capacidade de produção de $30 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ (Figura 3.2 B). Para iniciar a produção de pellets, a matriz de compressão foi pré-aquecida em óleo vegetal, na temperatura de ± 200 °C, para facilitar o início do processo de compactação do material, uma vez que a peletizadora não possui sistema de aquecimento. O atrito do lodo com a matriz gera calor e a matriz permanece aquecida para a formação dos pellets.

A alimentação da matriz de peletização iniciou-se manualmente para partida da máquina e, posteriormente, foi utilizado um sistema contínuo composto por motorreductor, controlador de velocidade e parafuso de Arquimedes (Figura 3.2 A).

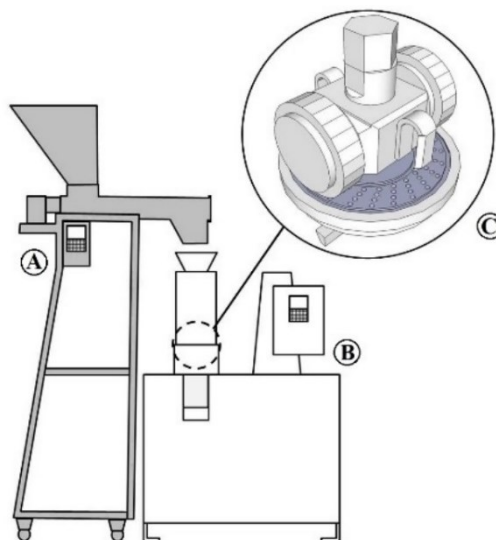


Figura 3.2 Peletizadora *Amandus Kahl*, modelo 14-175 (B) com sistema de alimentação com injeção de vapor (A) e matriz de peletização com rolos de compactação (C).

Fonte: Adaptado de Magalhães, 2016.

2.2 Propriedades dos pellets

O teor de umidade dos pellets de lodo foi determinado em uma câmara climática a temperatura 23 ± 1 °C e umidade 50 ± 2 % controlada, até atingir massa constante de acordo com a Norma EN 14.774-2 (DIN, 2010d).

A densidade a granel (kg/m^3) dos pellets de lodo foi obtida de acordo com a Norma EN 15103 (DIN, 2010b).

O diâmetro (mm) e comprimento (mm) dos pellets de lodo foram determinados de acordo com a Norma EN 16.127 (DIN, 2012b).

A durabilidade dos pellets de lodo foi determinada a partir do equipamento durômetro para pellets da marca Amandus Kahl de acordo com a Norma EN 15.210-1 (DIN, 2010e).

A porcentagem de finos dos pellets de lodo foi determinada utilizando o equipamento Ligno-Tester, de acordo com a Norma EN 15.210-1 (DIN, 2010e).

O teor de cinza dos pellets de lodos foi obtida de acordo com a Norma EN 14.775 (DIN, 2012a). O material volátil dos pellets de lodos foi obtido de acordo com a Norma EN 15.148 (DIN, 2010a). O carbono fixo foi calculado com o somatório do teor de cinzas e material decrescido de 100.

A composição química elementar (carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre) dos pellets de lodos foi obtida a partir de um Analisador Elementar, modelo TruSpec CHN Micro, TruSpec

S. O valor de oxigênio foi obtido pelo somatório do carbono, nitrogênio, hidrogênio, enxofre e teor de cinzas decrescido de 100, conforme a norma EN 15296 (DIN, 2011a).

O poder calorífico superior foi determinado utilizando uma bomba calorimétrica adiabática Parr 6300 calorimeter baseado na Norma ASTM D2015 (ASTM, 1982).

A estimativa do poder calorífico útil foi realizada utilizando-se a Equação 1, conforme o Anexo E da Norma EN 14918 (DIN, 2010c).

$$\text{PCU (pressão constante)} = (\text{PCS} - 212,2 * \text{H} - 0,8*(\text{O} + \text{N})) * (1 - 0,01 * \text{M}) - (24,43 * \text{M}) \quad (1)$$

onde,

PCU (pressão constante): poder calorífico útil em pressão constante, em J.g^{-1} ;

PCS: poder calorífico superior, em J.g^{-1} ;

H, O, N: hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, respectivamente, em porcentagem (%);

M: umidade, base úmida, em porcentagem (%);

A entalpia de vaporização (pressão constante) para a água a 25 °C é de $44,01 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Isto corresponde a $218,3 \text{ J.g}^{-1}$ para 1% (m.m^{-1}) de hidrogênio na amostra ou $24,43 \text{ J.g}^{-1}$ para 1% (m.m^{-1}) de umidade, respectivamente.

A classificação dos pellets de lodo foi comparada com os limites estabelecidos na Norma de comercialização europeia, EN 14.961-2 (DIN, 2011b).

2.3 Torrefação dos pellets de lodo

Para a torrefação, amostras de $294 \pm 2\text{g}$ de pellets produzidos a partir do lodo primário e mistura dos lodos foram acondicionados no interior de um container metálico, com dimensões de 10 cm de diâmetro e 14,5 cm de altura, capacidade volumétrica de 1300 ml, dotado de uma tampa para saída dos gases resultantes da degradação térmica (Figura 3.3 B).

O container foi inserido em um forno elétrico, mufla com rampas modelo SSFMr 16L, conectado ao meio externo mediante uma tubulação metálica de 38 cm de comprimento, 0,5 cm de diâmetro, a qual teve a função de movimentar a biomassa constantemente e realizar a exaustão dos compostos voláteis advindos da degradação térmica parcial dos pellets (Figura 3.3).

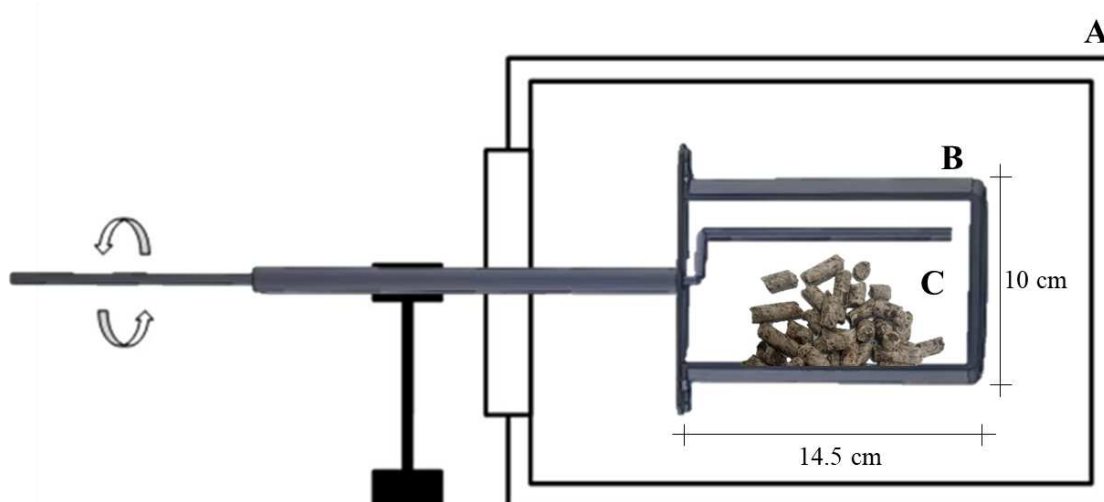


Figura 3.3 Layout do tratamento térmico do lodo. Mufla (A); contêiner (B) e pellets de lodo (C).

Fonte: Autor.

O container permaneceu por cinco minutos até atingir a temperatura pré-estabelecida de torrefação em função do tratamento. Transcorrido esse período, iniciou-se a contagem do tempo de residência do tratamento térmico. Os pellets foram agitados, por meio de uma tubulação metálica oca, dentro do container a cada dez minutos, visando maior homogeneização da amostra.

Três temperaturas (260, 290 e 320°C) e dois tempos de residência (40 e 60 minutos) foram utilizados no processo de torrefação dos pellets, obtidos a partir de testes que foram realizados preliminarmente. A temperatura foi controlada por meio de um *datalogger* acoplado à mufla. Para controlar o tempo de residência dos pellets utilizou-se um cronômetro digital portátil.

Após o tratamento térmico, o container foi retirado da mufla e a abertura para liberação dos gases provenientes da degradação térmica dos pellets foi vedada, com estopa, para cessar as reações. Colocou-se o container sobre uma bancada, em temperatura ambiente, até atingir temperatura de aproximadamente 25 °C.

Após o resfriamento, os pellets de lodo primário e mistura de lodos torreficados foram retirados do container e pesados para obtenção do balanço de massa do processo e armazenados em sacos plásticos lacrados para posterior caracterização física, química e mecânica.

2.4 Eficiência do processo de torrefação

O rendimento em massa dos pellets de lodo torreficado foi obtido dividindo-se a massa final de partículas dos pellets de lodo torreficados pela massa inicial de partículas dos pellets de lodo *in natura*, multiplicado por 100, conforme a Equação 2. A perda de massa foi obtida pela diferença entre 100 e o rendimento em massa.

$$RM = (MF_{it}/Mi) \times 100 \quad (2)$$

Sendo:

RM: rendimento em massa, em %;

MF_{it}: massa final de pellets de lodo torreficado, em kg;

MI: massa inicial de pellets de lodo *in natura*, em kg.

O rendimento energético foi obtido dividindo-se o valor médio do poder calorífico superior (PCS) dos pellets de lodo torreficados pelo valor médio de PCS das partículas dos pellets de lodo *in natura* multiplicado pelo rendimento em massa, conforme a Equação 3.

$$RE = (PCS_{it}/PCS_i) \times RM \quad (3)$$

Sendo:

RE: rendimento em energia, em %;

PCS_{it}: poder calorífico superior dos pellets de lodo torreficado, em kcal/kg;

PCS_i: poder calorífico superior dos pellets de lodo *in natura*, em kcal/kg;

RM: rendimento em massa, em %.

A densidade energética indica o potencial energético dos pellets de lodo, em unidade de energia por volume. A densidade energética ($GJ.m^{-3}$) dos pellets de lodo foi obtida multiplicando-se o poder calorífico útil pela densidade a granel.

2.5 Especificação europeia de qualidade de pellets

A classificação dos pellets de lodos, na classe A ou B, foi realizada e comparada com os limites estabelecidos na Norma europeia de comercialização de pellets, EN 14.961-6 (DIN, 2012c) para pellets “não madeireiros” destinados ao uso industrial (Tabela 3.2).

Tabela 3.2 Especificação europeia de qualidade de pellets produzidos a partir de misturas de biomassas

Propriedades	A	B
Poder Calorífico Útil (MJ.kg ⁻¹)	≥ 14,1	≥ 13,2
Umidade, base seca (%)	≤ 13,6	≤ 17,6
Umidade, base úmida (%)	≤ 12	≤ 15
Teor de cinzas (%)	≤ 5	≤ 10
Nitrogênio (%)	≤ 1,5	≤ 2,0
Enxofre (%)	≤ 0,2	
Densidade a granel (Kg.m ⁻³)	≥ 600	
Comprimento (mm)	3,15 ≤ C ≤ 40	
Diâmetro (mm)	6 ± 1	
Durabilidade mecânica (%)	≥ 97,5	≥ 96,0
Finos (%)	≤ 2	≤ 3

Fonte: Adaptado de DIN EN 14.961-6 (DIN, 2012c).

2.6 Delineamento experimental

O delineamento experimental utilizado foi inteiramente casualizado, arranjado em fatorial com dois fatores, sendo dois tempos de residência (40 e 60 minutos) e três temperatura (260, 290 e 320 °C), em três repetições, mais a testemunha, totalizando 19 unidades amostrais para os ensaios referentes à propriedade física, mecânica, química e energética dos pellets de lodo primário e mistura de lodo. Vale salientar que os tipos dos pellets de lodos foram avaliados de modo independente. A Tabela 3.3 apresenta a composição dos tratamentos utilizados nesta pesquisa.

Tabela 3.3 Delineamento experimental

Pellets	Temperatura e Tempo	
	*Testemunha	
		40'
Pellets	260 °C	60'
Lodo		40'
Primário	290 °C	60'
		40'
	320 °C	60'
	*Testemunha	
		40'
Pellets	260 °C	60'
Mistura de		40'
Lodo	290 °C	60'
		40'
	320 °C	60'

*Testemunha: Pellets de lodo não tratado termicamente (*in natura*)

Fonte: Autor.

Os resultados (diâmetro, comprimento, durabilidade mecânica, finos, umidade, densidade a granel, química elementar e imediata, poder calorífico superior e útil e densidade energética) foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e quando estabelecidas diferenças significativas entre os tratamentos, aplicou-se o teste *Tukey* para os tratamentos a 5% de significância. Os resultados consideraram os valores da testemunha e foram submetidos ao teste de *Dunnnett* para os tratamentos a 5% de significância. Todas as análises estatísticas foram realizadas utilizando os software SigmaPlot 14.0 (Systat Software, Inc.) e RStudio (R Core team 2020).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Desempenho energético

Os valores médios de densidade energética e de rendimento em energia dos pellets de lodos primário e mistura de lodo *in natura* (testemunha) e torreficados estão apresentados na Figura 3.4.

O rendimento em energia dos pellets diminuiu com o aumento temperatura e tempo de torrefação, tendo um menor desempenho quanto torreficados a temperatura de 320 °C por 60 minutos, independente do tipo de lodo. O rendimento energético dos pellets de lodos decresceu de 99 a 89%, para a faixa de temperatura de 260 a 320 °C. O rendimento energético dos pellets de lodos diminuiu durante a torrefação, principalmente devido à maior degradação das hemiceluloses que constituem a fração menos estável termicamente, enquanto que a celulose e a lignina degradam apenas parcialmente, termicamente mais estáveis nas temperaturas utilizadas neste experimento (DODDAPANENI; PÄRN; KIKAS, 2022; HUANG; CHIUEH; LO, 2021; LOPES et al., 2018c).

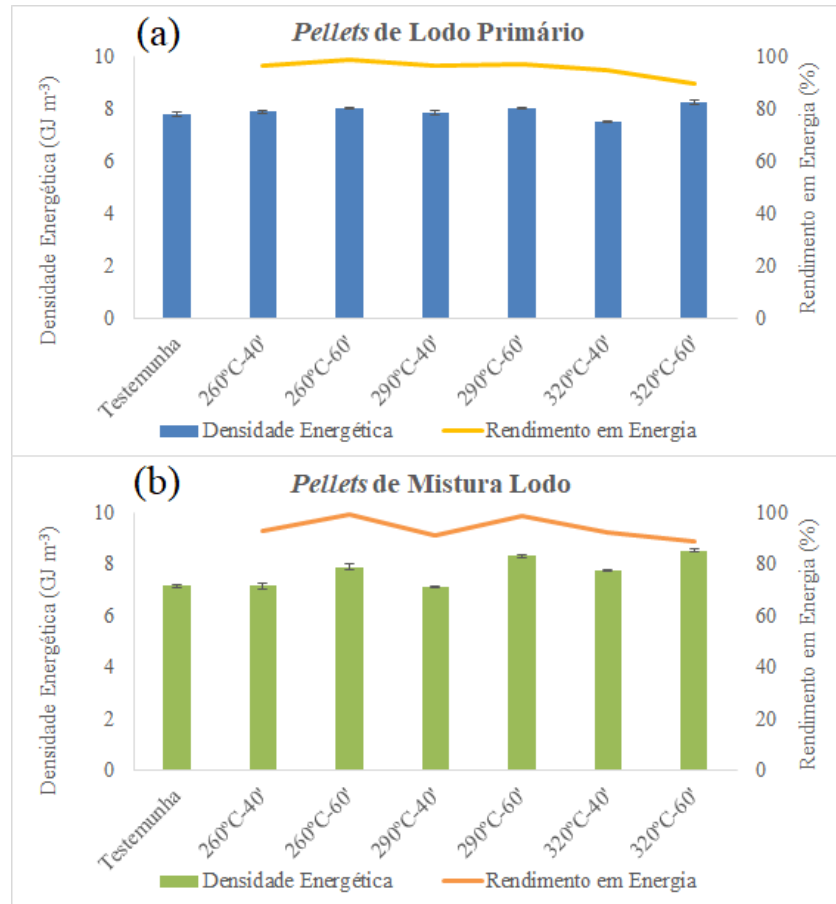


Figura 3.4 Valores médios de densidade energética e rendimento em energia dos *pellets* de lodo primário (a) e mistura de lodo (b) *in natura* (testemunha) e torreficados.

Fonte: Autor.

A densidade energética dos pellets de lodo primário e pellets de mistura de lodo *in natura* (testemunha) e torreficados são apresentados na Tabela 3.4. Houve interação significativa dos parâmetros de torrefação na densidade energética dos pellets.

Tabela 3.4 Valores médios da densidade energética, dos pellets de lodos *in natura* (testemunha) e torreficados

Propriedades	Temperatura	PSP - Pellets de Lodo Primário		MSP - Pellets de Mistura de Lodo	
		Tempo de residência		Tempo de residência	
		40'	60'	40'	60'
Densidade Energética (GJ m ⁻³)	260 °C	7,9	8,0	7,2	7,9
	290 °C	7,9	8,0	7,1	8,3
	320 °C	7,5	8,3	7,8	8,5
	Testemunha	7,8		7,2	

As médias, na linha de cada tipo de pellet de lodo e tempo, seguidas da mesma letra maiúscula não diferem entre si, a 5% de significância, pelo teste T. As médias, na coluna de cada propriedade e temperatura, seguidas da mesma letra minúscula não diferem entre si, a 5% de significância, pelo teste Tukey. *Não diferem da testemunha, a 5% de significância, pelo teste Dunnet, para cada tipo de pellet de lodo e propriedade.

Os valores médios obtidos na densidade energética apresentaram diferenças significativas entre os tratamentos, exceto os tratamentos de pellets de mistura de lodo submetidos à torrefação a 320 °C por 40 e 60 minutos. Houve um aumento de densidade energética passando de 7,8 e 7,2 MJ kg⁻¹ para 8,3 e 8,5 MJ kg⁻¹ da testemunha para pellets de lodo primário e mistura de lodo, respectivamente, submetidos à torrefação a 320 °C por 60 minutos. Os pellets de lodos torreficados à temperatura de 320 °C por 60 minutos tiveram incrementos significativos de 6 e 18 % em relação a testemunha, para os pellets de lodos primários e mistura de lodo, respectivamente.

A torrefação aumenta significativamente a densidade energética dos pellets de lodo, sendo um método viável tecnicamente para eliminar algumas das desvantagens desses lodos *in natura* na sua combustão, trazendo consigo melhorias energéticas e econômicas, pois os custos de transporte e armazenamento são reduzidos (FARIA et al., 2021b; NHUCHHEN; BASU; ACHARYA, 2014b).

3.2 Propriedades dos pellets de lodos

3.2.1 Dimensões dos pellets

As dimensões dos pellets de lodo primário e pellets de mistura de lodo *in natura* (testemunha) e torreficados são apresentados na Tabela 3.5. Houve interação significativa dos parâmetros de torrefação nas dimensões dos pellets.

A dimensões dos pellets de mistura de lodo foram menos afetadas pelo tratamento térmico em comparação aos pellets de lodo primário devido à influência da incorporação do lodo secundário, que possui em sua composição maiores concentrações de lignina, agente aglutinante (LOPES et al., 2018c).

Observa-se que as dimensões dos pellets de lodo diminuíram com o aumento da temperatura e do tempo de torrefação, sendo menor naqueles torreficados a 320 °C por 60'. O diâmetro dos pellets teve um decréscimo de 9 e 11 % para os pellets de lodo primários e mistura de lodo, respectivamente, enquanto que o comprimento dos pellets teve um decréscimo de 30 e 12 %.

Essa redução das dimensões dos pellets de lodo geralmente não afeta seu uso para geração de energia. No entanto, vale ressaltar que este fator influencia na perda de massa e consequente geração de finos, que pode acarretar uma possível redução na sua valorização comercial.

Tabela 3.5 Valores médios das dimensões, dos pellets de lodo *in natura* (testemunha) e torreficados

Propriedades	Temperatura	PSP - Pellets de Lodo Primário				MSP - Pellets de Mistura de Lodo			
		Tempo de residência				Tempo de residência			
		40'		60'		40'		60'	
Diâmetro (mm)	260 °C	5,7	Ab	5,7	Ab	5,5	Ab	5,5	Bb
	290 °C	5,7	Ab	5,7	Bb	5,5	Ab	5,3	Bc
	320 °C	5,7	Ab	5,6	Bc	5,6	Ab	5,3	Bc
	Testemunha	6,1				6,0			
Comprimento (mm)	260 °C	12,6	Ab	13,8	Bb	15,8	Ab	17,2	Bb
	290 °C	12,3	Ab	13,1	Abc	15,4	Ab	14,6	Ac
	320 °C	12,4	Ab	11,9	Ac	14,7	Ab	13,7	Bc
	Testemunha	17,2				19,5			

As médias, na linha de cada tipo de pellet de lodo e tempo, seguidas da mesma letra maiúscula não diferem entre si, a 5% de significância, pelo teste T. As médias, na coluna de cada propriedade e temperatura, seguidas da mesma letra minúscula não diferem entre si, a 5% de significância, pelo teste Tukey. *Não diferem da testemunha, a 5% de significância, pelo teste Dunnet, para cada tipo de pellet de lodo e propriedade.

Fonte: Autor.

Os valores médios do comprimento e diâmetro dos *pellets* de lodo primário e mistura de lodo *in natura* (testemunha) e torreficados estão apresentados na Figura 3.5.

Os pellets de lodo atenderam à Norma internacional DIN EN 14961-6, tendo as dimensões entre 5 a 7 mm de diâmetro e 3,15 e 40 mm de comprimento (DIN, 2012c).

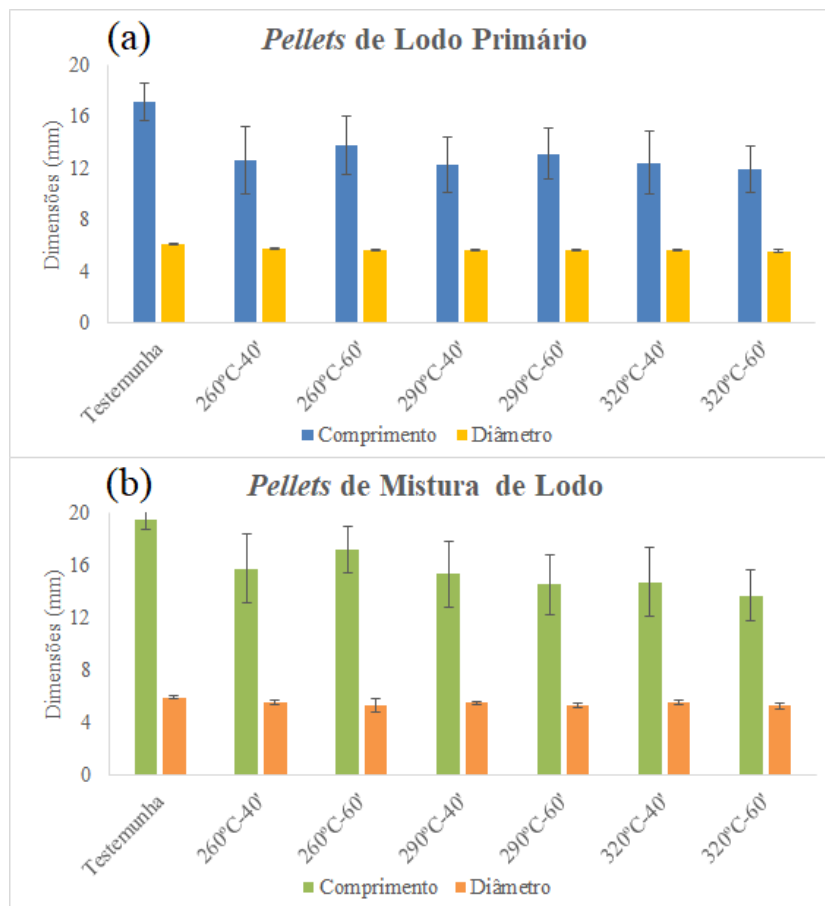


Figura 3.5 Valores médios do comprimento e diâmetro dos *pellets* de lodo primário (a) e mistura de lodo (b) *in natura* (testemunha) e torreficados.

Fonte: Autor.

3.2.2 Análises físicas

O teor de umidade, em base úmida, e a densidade a granel dos pellets de lodo primário e pellets de mistura de lodo *in natura* (testemunha) e torreficados são apresentados na Tabela 3.6. Houve interação significativa dos parâmetros de torrefação no teor de umidade e densidade a granel dos pellets.

O teor de umidade dos pellets de lodo reduziu significativamente com o aumento do tempo e da temperatura de torrefação, com uma redução acima de 92% em relação à testemunha quando utilizou-se o tratamento de 320 °C por 60'. A baixa umidade está relacionada à eliminação de alguns componentes químicos dos lodos mais hidrofílico, como as hemiceluloses, que são ricas em grupos hidroxila (-OH), e à concentração de componentes hidrofóbicos mais estáveis termicamente (LOPES et al., 2018c; MALAISKIENE et al., 2018b; ROSA et al., 2020b; YARAS, 2020).

Tabela 3.6 Valores médios do teor de umidade, em base úmida, e a densidade a granel, dos pellets de lodo *in natura* (testemunha) e torreficados

Propriedades	Temperatura	PSP - Pellets de Lodo Primário		MSP - Pellets de Mistura de Lodo					
		Tempo de residência		Tempo de residência					
		40'	60'	40'	60'				
Umidade - base úmida (%)	260 °C	4,7	Ab	0,7	Bb	7,7	Ab	0,6	Bb
	290 °C	4,2	Abc	0,8	Bb	7,4	Ab	0,5	Bb
	320 °C	3,7	Ac	0,5	Bb	3,0	Ac	0,4	Bb
	Testemunha	7,6				8,4			
Densidade a Granel (Kg m ⁻³)	260 °C	518,9	Ab	504,3	Bb	497,3	Ab	502,2	Ba*
	290 °C	507,5	Ac	495,1	Bc	494,6	Ab	506,6	Ba*
	320 °C	481,8	Ad	472,8	Bd	495,0	Ab	489,3	Bb
	Testemunha	540,1				506,2			

As médias, na linha de cada tipo de pellet de lodo e tempo, seguidas da mesma letra maiúscula não diferem entre si, a 5% de significância, pelo teste T. As médias, na coluna de cada propriedade e temperatura, seguidas da mesma letra minúscula não diferem entre si, a 5% de significância, pelo teste Tukey. *Não diferem da testemunha, a 5% de significância, pelo teste Dunnet, para cada tipo de pellet de lodo e propriedade.

Fonte: Autor.

O baixo teor de umidade dos pellets de lodo torreficados apresenta uma vantagem competitiva no mercado de biomassa em comparação com a biomassa *in natura*, uma vez que contribui para o armazenamento e proporciona um maior poder calorífico útil. Essa característica também aumenta a vida útil de armazenamento dos pellets de lodo torreficados, visto que pellets com maior teor de umidade têm maior probabilidade de inchar e se desintegrar, resultando na formação de finos (LOPES et al., 2018c; ROSA et al., 2020b; YARAS, 2020).

Os pellets de lodo atenderam à Norma internacional DIN EN 14961-6, quanto ao teor de umidade, tendo a umidade na base úmida igual ou inferior a 15 % (DIN, 2012c).

Os valores médios de umidade e densidade a granel dos *pellets* de lodo primário e mistura de lodo *in natura* (testemunha) e torreficados estão apresentadas na Figura 3.6.

A densidade a granel é um importante índice de qualidade do pellet e está ligada ao transporte, armazenamento e uso. Assim, quanto maior a densidade a granel dos pellets, menor o volume ocupado pela mesma quantidade de massa que auxilia no seu armazenamento e transporte (CASTELLANO et al., 2015; CASTRO et al., 2021; OBERNBERGER; THEK, 2004).

A densidade a granel dos pellets diminuiu com aumento da temperatura e do tempo de torrefação, sendo maior naqueles torreficados a 320 °C por 60', com decréscimo de 12 e 3 % para os pellets de lodo primário e mistura de lodo, respectivamente.

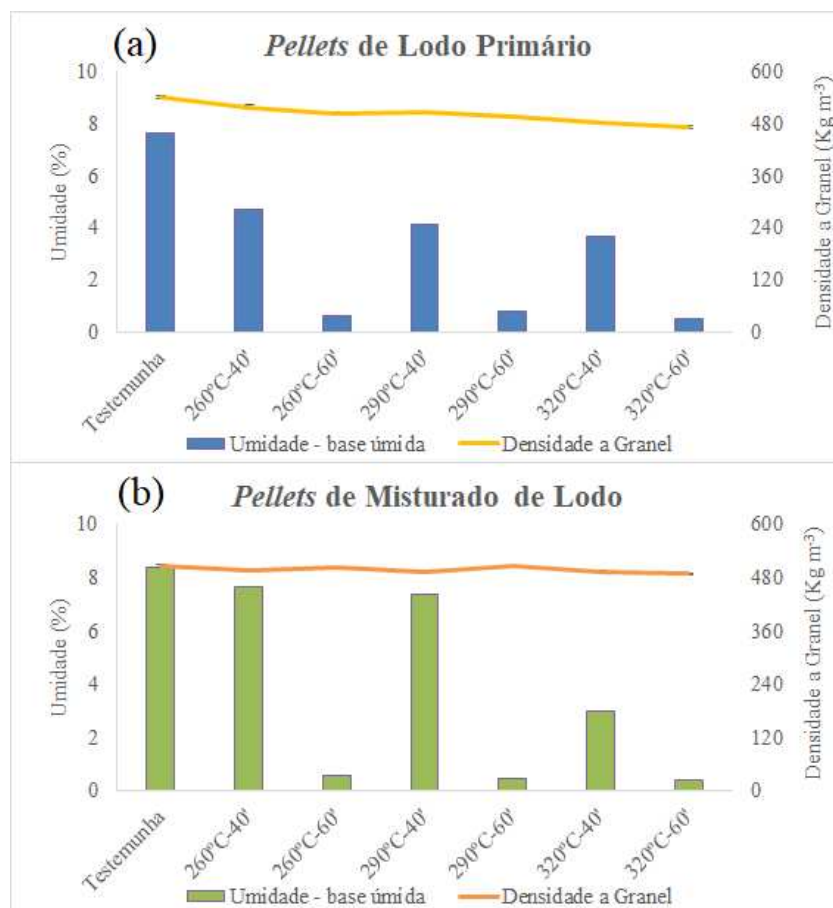


Figura 3.6 Valores médios de umidade e densidade a granel dos *pellets* de lodo primário (a) e mistura de lodo (b) *in natura* (testemunha) e torreficados.

Fonte: Autor.

Os pellets de lodo primário e a mistura de lodo tiveram decréscimo na densidade a granel, pois sua matéria-prima é proveniente principalmente de materiais lignocelulósicos com maior concentração de açúcares, como a hemicelulose, que é a fração mais degradada durante a torrefação (DODDAPANENI; PÄRN; KIKAS, 2022; MALAISKIENE et al., 2018b). A redução na densidade a granel está diretamente relacionada à perda de massa, uma vez que ocorre uma perda de massa proporcionalmente maior em relação ao volume.

No entanto, os pellets de lodo não atenderam aos requisitos estabelecidos pela Norma internacional DIN EN 14961-6, que exige uma densidade a granel igual ou superior a 600 kg m⁻³ (DIN, 2012c). Esse fato pode ser atribuído principalmente ao alto teor de fibras celulósicas e à natureza macia e flexível do lodo primário, que é o principal componente dos pellets (POKHREL; VIRARAGHAVAN, 2004b; ZHANG et al., 2020)

3.2.3 Análises químicas

A composição química imediata (teor de cinzas, carbono fixo e materiais voláteis) dos pellets de lodo primário e mistura de lodo *in natura* (testemunha) e torreficados são apresentados na Tabela 3.7. Houve interação significativa dos parâmetros de torrefação na composição química imediata dos pellets.

Tabela 3.7 Valores médios da composição química imediata dos pellets de lodos em função dos tratamentos térmicos

Propriedades	Temperatura	PSP - Pellets de Lodo Primário		MSP - Pellets de Mistura de Lodo	
		Tempo de residência		Tempo de residência	
		40'	60'	40'	60'
Teor de Cinzas (%)	260 °C	1,5 Ab*	1,5 Abc*	8,4 Aa	8,1 Aa
	290 °C	1,6 Ab*	1,7 Bb	8,1 Aa	8,5 Aa
	320 °C	1,8 Aa	2,1 Ba	8,2 Aa	9,1 Ba
	Testemunha	1,5		6,6	
Carbono Fixo (%)	260 °C	12,4 Ab*	12,8 Ac*	11,9 Ac	12,6 Ab*
	290 °C	13,5 Aab*	14,8 Bb	12,6 Ab*	12,8 Ab*
	320 °C	14,1 Aa*	20,1 Ba	14,8 Aa	17,2 Ba
	Testemunha	13,0		12,7	
Materiais Voláteis (%)	260 °C	86,1 Aa*	85,7 Aa*	79,6 Ab	79,3 Aa*
	290 °C	85,0 Abc*	83,5 Bb	79,3 Ab	78,8 Aa*
	320 °C	84,0 Ac	77,7 Bc	77,0 Ac	73,7 Bb
	Testemunha	85,5		80,8	

As médias, na linha de cada tipo de pellet de lodo e tempo, seguidas da mesma letra maiúscula não diferem entre si, a 5% de significância, pelo teste T. As médias, na coluna de cada propriedade e temperatura, seguidas da mesma letra minúscula não diferem entre si, a 5% de significância, pelo teste Tukey. *Não diferem da testemunha, a 5% de significância, pelo teste Dunnet, para cada tipo de pellet de lodo e propriedade.

Fonte: Autor.

Observa-se, em geral, um aumento nos teores de cinzas e carbono fixo com o aumento da temperatura e/ou tempo de torrefação. Por outro lado, houve uma redução nos teores de materiais voláteis dos pellets de lodos torreficados.

O teor de matéria volátil nos pellets de lodos na torrefação foi reduzido em 9 % quando tratados termicamente a temperatura de 320 °C por 60' em comparação com os pellets de lodos *in natura*. Nas mesmas condições de torrefação, o teor de carbono fixo dos pellets de lodos primários e mistura de lodo aumentou expressivamente em 55 e 36 %, respectivamente. Ressalta-se que quanto maior o teor de carbono fixo, mais lenta será a queima, resultando em maior tempo de residência do lodo na caldeira de biomassa (Barbosa et al., 2022; Santana et al., 2020).

O maior teor de cinzas presente nos pellets de mistura de lodo pode ser explicado pelos compostos inorgânicos encontrados no lodo secundário (LOPES et al., 2018c), provavelmente devido à eliminação da matéria orgânica biodegradável presente no lodo no processo de lodos ativados utilizado na fábrica (MIKI et al., 2022; VON SPERLING, 2016b).

O teor de cinzas é uma fração indesejável para a geração de energia, pois reduz o poder calorífico, aumenta a frequência de limpeza dos cinzeiros e causa a corrosão nos equipamentos da caldeira de biomassa (GARCIA et al., 2018b; LOPES et al., 2018c; PEREIRA et al., 2013a). Com a torrefação, o teor de cinzas aumentou, o que era esperado, dada a degradação da fração orgânica dos lodos.

A propriedade elementar (C, H, N, S e O) dos pellets de lodo primário e mistura de lodo *in natura* (testemunha) e torreficados são apresentados na Tabela 3.8. Houve interação significativa dos parâmetros de torrefação na composição química elementar dos pellets.

A torrefação de pellets de lodos tem efeito positivo na liberação de energia durante a combustão, em geral, um aumento nos teores de carbono e, por outro lado, a redução dos teores de oxigênio, com o aumento da temperatura e/ou tempo de torrefação.

O teor de carbono para os pellets de lodo teve um incremento de cerca de 9 % em relação às testemunhas, quando submetidos à torrefação a 320 °C por 60'. O teor de oxigênio dos pellets de lodo primário e mistura de lodo teve uma queda de 9 e 14 % em relação às testemunhas, respectivamente. Essa desoxigenação ocorre principalmente devido à desidratação e despolimerização dos lodos torreficados (DODDAPANENI; PÄRN; KIKAS, 2022; MA et al., 2019). De acordo com MA et al., 2019, o CO₂ na forma de componente gasoso torreficado é o transportador de oxigênio predominante no produto sólido torreficado (MA et al., 2019).

O tratamento térmico dos pellets de lodo primário submetidos à torrefação a 320 °C por 60', ocorreu uma diminuição de 16 % nos teores de enxofre e uma estabilização de hidrogênio e nitrogênio em comparação com as testemunhas. Nos pellets de mistura de lodo, houve uma diminuição de 12% no teor de hidrogênio, um incremento de 29% no nitrogênio e não ocorreu variações com o enxofre.

É importante ressaltar que os pellets de lodo primário e mistura de lodo já apresentam concentrações consideráveis desses elementos em sua composição, com aproximadamente 5% de nitrogênio e 1% de enxofre. Alguns componentes como o carbono, o hidrogênio, o oxigênio e o nitrogênio contribuem para a formação de compostos nitrogenados indesejáveis, como NO_x, N₂O e HCN, presentes principalmente nos pellets de mistura de lodos (MARTINEZ et al., 2019b, 2021; OBERNBERGER; BRUNNER; BÄRNTHALER, 2006b).

Tabela 3.8 Valores médios da composição elementar dos pellets de lodo em função dos tratamentos térmicos

Propriedades	Temperatura	PSP - Pellets de Lodo Primário				MSP - Pellets de Mistura de Lodo			
		Tempo de residência				Tempo de residência			
		40'		60'		40'		60'	
Carbono (%)	260 °C	44,4	Ac*	44,7	Ac*	44,1	Ac*	44,1	Ab*
	290 °C	45,3	Ab	47,2	Bb	44,5	Ab	44,1	Bb*
	320 °C	45,9	Aa	48,6	Ba	45,7	Aa	47,8	Ba
	Testemunha	44,7				43,8			
Hidrogênio (%)	260 °C	6,2	Aa*	5,9	Aa*	5,7	Aa*	6,0	Ba*
	290 °C	5,5	Aa*	6,0	Ba*	5,7	Aa*	5,7	Ab*
	320 °C	6,0	Aa*	5,9	Aa*	5,8	Aa*	5,1	Bc
	Testemunha	6,0				5,8			
Nitrogênio (%)	260 °C	0,09	Aa*	0,11	Ab*	0,91	Aa*	0,98	Ac*
	290 °C	0,09	Aa*	0,13	Ba	0,89	Aab*	1,44	Ba
	320 °C	0,09	Aa*	0,12	Bab*	0,76	Ab	1,19	Bb
	Testemunha	0,10				0,92			
Enxofre (%)	260 °C	0,20	Aa*	0,17	Bb	0,53	Aa	0,54	Aa
	290 °C	0,19	Ab	0,14	Bc	0,43	Ab*	0,53	Bab
	320 °C	0,18	Ac	0,17	Bb	0,50	Aab*	0,47	Abc*
	Testemunha	0,20				0,44			
Oxigênio (%)	260 °C	47,6	Aa*	47,6	Aa*	40,4	Ab	40,3	Ab
	290 °C	47,4	Aa*	44,8	Bb	40,4	Ab	39,7	Ab
	320 °C	46,1	Ab	43,6	Bc	39,1	Ab	36,4	Bc
	Testemunha	47,5				42,5			

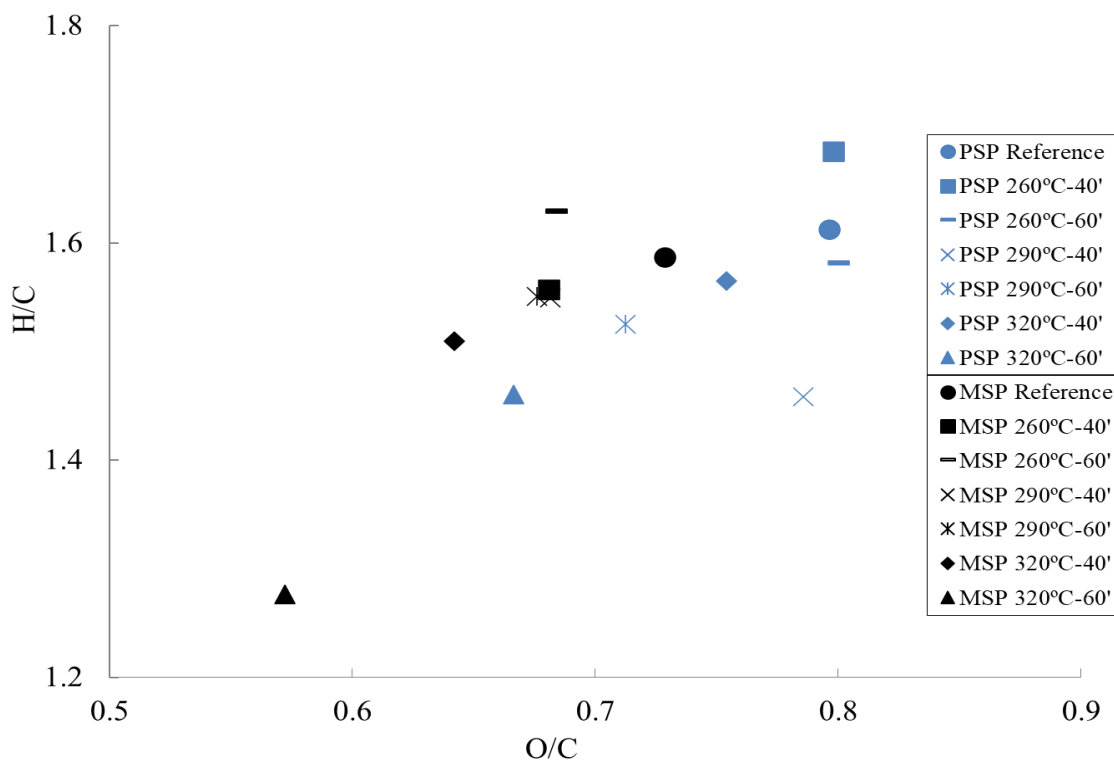
As médias, na linha de cada tipo de pellet de lodo e tempo, seguidas da mesma letra maiúscula não diferem entre si, a 5% de significância, pelo teste T. As médias, na coluna de cada propriedade e temperatura, seguidas da mesma letra minúscula não diferem entre si, a 5% de significância, pelo teste Tukey. *Não diferem da testemunha, a 5% de significância, pelo teste Dunnet, para cada tipo de pellet de lodo e propriedade.

Fonte: Autor.

De acordo com a Norma internacional DIN EN 14961-6, os pellets de lodo devem apresentar um teor de nitrogênio igual ou inferior a 2%, um teor de enxofre igual ou inferior a 0,2% e um teor de cinzas igual ou inferior a 10%. Todos os tratamentos avaliados neste estudo atenderam a esses critérios, com exceção do percentual de enxofre nos pellets de mistura de lodo (DIN, 2012c). Este fato possivelmente ocorreu devido ao alto teor de enxofre encontrado no lodo secundário (ALVARENGA et al., 2019b; FAUBERT et al., 2016b, 2019b; LOPES et al., 2018c).

O diagrama de Van Krevelen é um gráfico da estrutura química em relação à influência das relações da razão atômico de hidrogênio para carbono (H/C) versus a razão atômico de

oxigênio para carbono (O/C). O diagrama de Van Krevelen para os pellets de lodos primário e mistura de lodo *in natura* e em várias condições de torrefação é apresentado na Figura 3.7.



*(PSP – Pellets de lodo primário e MSP – Pellets de mistura de lodo).

Figura 3.7 Diagrama de Van Krevelen dos *pellets de lodo in natura* e com torrefação.

Fonte: Autor.

Tanto as relações atômicas H/C quanto as relações O/C dos pellets dos lodos diminuiram com o aumento do tempo e da temperatura de torrefação, movendo-se para a região inferior esquerda. As razões molares H/C e O/C diminuiram de 1,61 e 0,80 para PSP testemunha, não tratado, para 1,46 e 0,67 para PSP 320 °C-60', e de 1,59 e 0,73 para MSP testemunha, não tratado, para 1,28 e 0,57 para MSP 320 °C-60', respectivamente.

As relações H/C e O/C dos pellets de lodos torreficados a temperatura de 320 °C por 60' foram mais eficientes energeticamente, com razão atômica H/C de 1,5 e 1,3 e razão atômica O/C de 0,7 e 0,6 para os pellets de lodo primário e mistura de lodo, respectivamente.

Os pellets de lodos se assemelham à biomassa lignocelulósica, mostrando uma razão molar H/C mais próximo do 1,2 e razão molar O/C do 0,5, auxiliando na maior eficiência energética (FARIA et al., 2020b, 2021b; NHUCHHEN; BASU; ACHARYA, 2014b).

Os pellets de mistura de lodo consistem em 25% de lodo secundário, que contém um material mais uniformemente distribuído, especialmente devido à presença de microrganismos e biopolímeros complexos, como compostos de lignina. Além disso, esses pellets apresentam

uma relação molar O/C menor em comparação aos pellets de lodo primário, o que justifica o seu alto poder calorífico. Essa característica contribui para uma maior eficiência energética durante a sua queima (BURATTI et al., 2015b; LOPES et al., 2018c; PRINS; PTASINSKI; JANSSEN, 2006b).

O poder calorífico superior e útil dos pellets de lodo primário e pellets de mistura de lodo *in natura* (testemunha) e torreficados são apresentados na Tabela 3.9. Houve interação significativa dos parâmetros de torrefação no poder calorífico dos pellets.

Tabela 3.9 Valores médios do poder calorífico superior e útil, dos pellets de lodos *in natura* (testemunha) e torreficados

Propriedades	Temperatura	PSP - Pellets de Lodo Primário		MSP - Pellets de Mistura de Lodo	
		Tempo de residência		Tempo de residência	
		40'	60'	40'	60'
Poder Calorífico Superior (MJ kg ⁻¹)	260 °C	17,5 Aa	17,3 Ac*	17,1 Ab*	17,2 Ac*
	290 °C	17,5 Aa	17,7 Bb	17,1 A	17,8 Bb
	320 °C	17,6 Aa	18,9 Ba	17,6 Aa	18,6 Ba
	Testemunha	17,2		17,0	
Poder Calorífico Útil (MJ kg ⁻¹)	260 °C	15,2 Ab	15,9 Bc	14,5 Ab	15,8 Bc
	290 °C	15,5 Aa	16,2 Bb	14,5 Ab	16,4 Bb
	320 °C	15,6 Aa	17,5 Ba	15,8 Aa	17,4 Ba
	Testemunha	14,4		14,2	

As médias, na linha de cada tipo de pellet de lodo e tempo, seguidas da mesma letra maiúscula não diferem entre si, a 5% de significância, pelo teste T. As médias, na coluna de cada propriedade e temperatura, seguidas da mesma letra minúscula não diferem entre si, a 5% de significância, pelo teste Tukey. *Não diferem da testemunha, a 5% de significância, pelo teste Dunnet, para cada tipo de pellet de lodo e propriedade.

Fonte: Autor.

O poder calorífico dos pellets de lodo aumentou com o aumento da temperatura e do tempo de torrefação. O tratamento com torrefação a 320 °C por 60 minutos teve um aumento significativo de 10 e 9 % em relação à testemunha, respectivamente para os pellets de lodos primário e mistura de lodos.

Conforme mencionado nas tabelas 3.7 e 3.9, a perda de materiais voláteis e a degradação dos constituintes de baixo poder calorífico menos estáveis termicamente podem ser as principais razões para os ganhos de energia com o aumento da temperatura e tempo de torrefação. Conseqüentemente, houve um aumento na concentração de carbono fixo nos pellets de lodos (BARZEGAR et al., 2020b; FARIA et al., 2020b, 2021b; LOPES et al., 2018c; ROSA et al., 2020b; SABA et al., 2020b; WANG; CHANG; LI, 2019b).

Comparado com os pellets do lodo primário, os pellets da mistura dos lodos tiveram menores incrementos no poder calorífico com a torrefação. Isso pode ter ocorrido devido ao maior teor de cinzas e ao menor teor de carbono e hidrogênio encontrados nos lodos secundários e que influenciam negativamente na geração de energia (CARNEIRO et al., 2014b; FARIA et al., 2020b).

O aumento do PCU a partir da torrefação dos lodos é favorável devido ao aumento do PCS, à redução da umidade e às reduções das relações atômicas H/C e O/C, Figura 3.7 (DODDAPANENI; PÄRN; KIKAS, 2022; HUANG; CHIUEH; LO, 2021; MARTINEZ et al., 2021).

Os valores médios do poder calorífico superior (PCS) e útil (PCU) e o incremento em energia, dos *pellets* de lodo primário e mistura de lodo *in natura* (testemunha) e torreficados estão apresentadas na Figura 3.8.

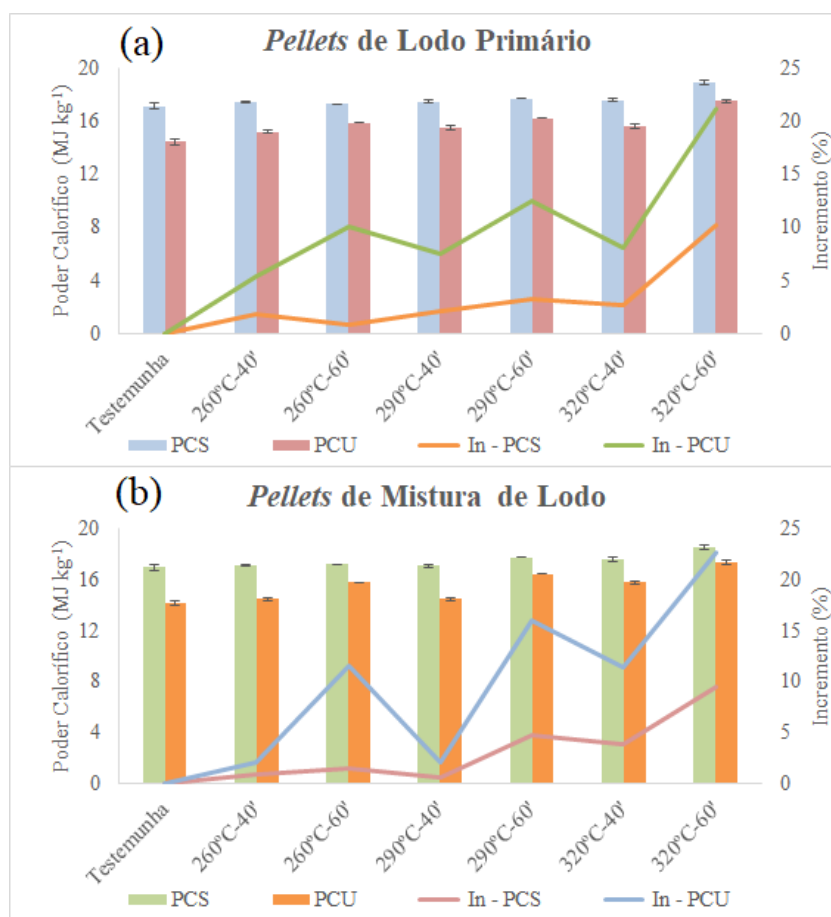


Figura 3.8 Valores médios do poder calorífico superior (PCS) e útil (PCU), com seus incrementos, dos *pellets* de lodo primário (a) e mistura de lodo (b) *in natura* (testemunha) e torreficados.

Fonte: Autor.

Seguindo a mesma tendência do PCS, o poder calorífico útil dos pellets dos lodos aumentou com o aumento da temperatura e do tempo de torrefação. Os pellets de lodos torreficados à temperatura de 320 °C por 60 minutos tiveram incrementos significativos de 21 e 23 % em relação a testemunha, para os pellets de lodos primário e da mistura dos lodos, respectivamente.

É importante conhecer o PCU dos pellets dos lodos para determinar o aproveitamento de energia dos lodos. A umidade dos lodos interfere negativamente no PCU. Os pellets de lodos podem ser considerados fontes potenciais de combustível, mas o alto teor de umidade pode deixar o ganho energético nulo ou até mesmo negativo (BEKHTA et al., 2019; GRIMM et al., 2019; JARIA et al., 2017, 2019; LOPES et al., 2018; ROSA et al., 2020).

Os pellets dos lodos atenderam à Norma internacional DIN EN 14961-6, tendo o PCU igual ou superior a 13,2 % (DIN, 2012c).

3.2.4 Análises mecânicas

A durabilidade mecânica e a geração de finos dos pellets de lodo primário e dos pellets da mistura dos lodos *in natura* (testemunha) e torreficados são apresentados na Tabela 3.10. Houve interação significativa dos parâmetros de torrefação nas propriedades mecânica dos pellets.

Tabela 3.10 Valores médios da durabilidade mecânica e finos, dos pellets de lodo *in natura* (testemunha) e torreficados

Propriedades	Temperatura	PSP - Pellets de Lodo Primário				MSP - Pellets de Mistura de Lodo			
		Tempo de residência				Tempo de residência			
		40'		60'		40'		60'	
Durabilidade Mecânica (%)	260 °C	99,1	Aa	99,8	Ba	99,8	Aa	99,8	Aa
	290 °C	99,1	Aa	99,1	Aab*	99,7	Aa	99,1	Bab*
	320 °C	96,3	Ac	92,9	Bc	98,9	Ab	97,2	Bc
	Testemunha	97,8				98,6			
Finos (%)	260 °C	0,05	Ab	0,05	Ab*	0,06	Ab	0,06	Ab
	290 °C	0,11	Aab*	0,17	Ab*	0,03	Ab	0,01	Ab
	320 °C	0,14	Aab*	1,08	Ba	0,01	Ab	0,05	Ab
	Testemunha	0,39				0,28			

As médias, na linha de cada tipo de pellet de lodo e tempo, seguidas da mesma letra maiúscula não diferem entre si, a 5% de significância, pelo teste T. As médias, na coluna de cada propriedade e temperatura, seguidas da mesma letra minúscula não diferem entre si, a 5% de significância, pelo teste Tukey. *Não diferem da testemunha, a 5% de significância, pelo teste Dunnet, para cada tipo de pellet de lodo e propriedade.

Fonte: Autor.

É importante ressaltar que os pellets foram produzidos utilizando os lodos *in natura*, ou seja, sem passar por um processo prévio de moagem. Isso resulta em uma menor área superficial de contato entre as partículas, o que reduz a interação entre as partículas. No entanto, é provável que o aumento do contato entre as partículas ocorra, o que pode resultar em uma maior resistência e ligação entre partículas, proporcionando uma maior durabilidade dos pellets.

A durabilidade mecânica dos pellets diminuiu com o aumento da temperatura e do tempo de torrefação, sendo maior naqueles torreficados a 320 °C a 60', com decréscimo de 5 e 1 % para os pellets de lodo primário e da mistura dos lodos, respectivamente. A porcentagem de finos nos pellets aumentou 180 % em relação à testemunha apenas no tratamento térmico dos pellets de lodo primário a 320 °C a 60 minutos.

Os valores médios de finos e durabilidade mecânica dos *pellets* de lodo primário e da mistura dos lodos *in natura* (testemunha) e torreficados são apresentadas na Figura 3.9.

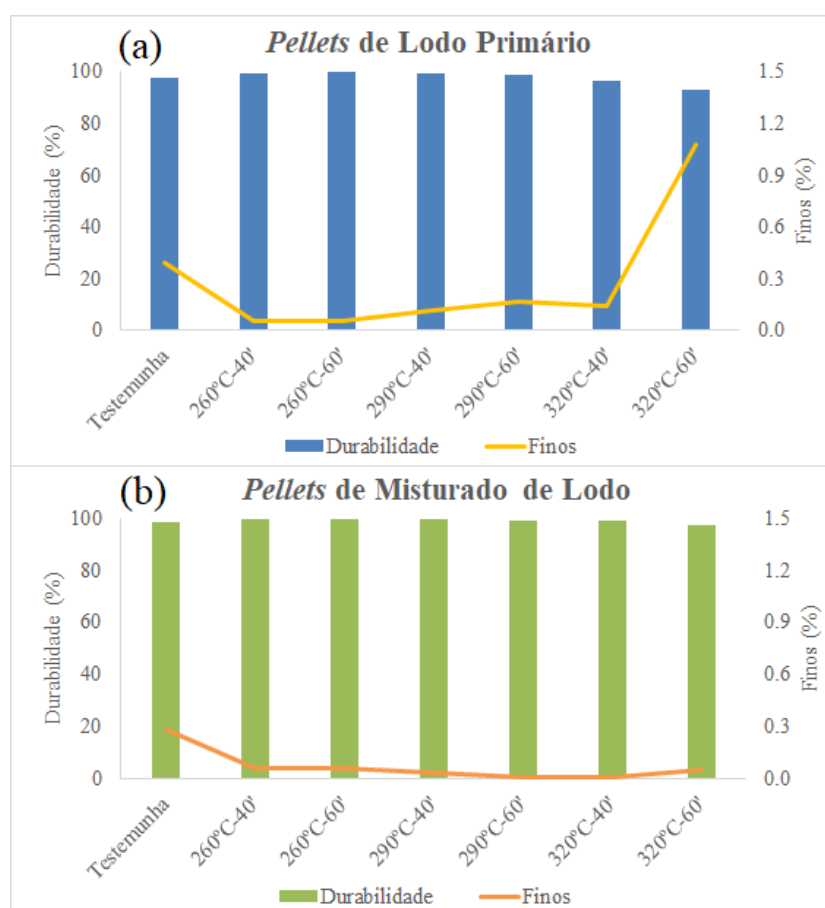


Figura 3.9 Valores médios de finos e durabilidade mecânica dos *pellets* de lodo primário (a) e mistura de lodo (b) *in natura* (testemunha) e torreficados.

Fonte: Autor.

Normalmente, os pellets após o processo de torrefação tornam-se mais propensos à quebra e à geração de finos durante o seu manuseio e armazenamento (CASTRO et al., 2021; TUMULURU, 2018). Essa fragilidade pode ser atribuída à degradação térmica parcial das ligações estruturais dos constituintes químicos da biomassa, bem como das ligações de hidrogênio, com destaque para as ligações CH e CH₂ (CHEN et al., 2011; GUIMARÃES et al., 2015; MARTINEZ; SERMYAGINA; VAKKILAINEN, 2021).

De acordo com a Norma internacional DIN EN 14961-6, os pellets devem ter durabilidade mecânica superior a 96% e teor de finos inferior a 3%. A maioria dos tratamentos avaliados estão de acordo com os valores da norma, exceto a durabilidade mecânica dos pellets de lodo primário torreficados a 320 °C por 60 minutos (DIN, 2012c).

3.3. Classificação dos Pellets de acordo com a Norma europeia de comercialização EN 14961-6

O resumo da classificação, A ou B de acordo com a Norma europeia de comercialização EN 14961-6 para *pellets* “não madeireiros” destinados ao uso industrial, dos *pellets* de lodo primário e *pellets* de mistura dos lodos *in natura* (testemunha) e torreficados são apresentados na Tabela 3.11 (DIN, 2012c).

Tabela 3.11 Qualidade dos pellets não-madeireiros, de acordo com a Norma EN 14961-6

Propriedades	Pellets de Lodo Primário						Pellets de Lodo Misturado						EN 14961-6				
	Tes	260 °C		290 °C		320 °C		Tes	260 °C		290 °C		320 °C		A	B	
		40'	60'	40'	60'	40'	60'		40'	60'	40'	60'	40'	60'			
Poder Calorífico Útil (MJ.kg ⁻¹)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	≥ 14,1	≥ 13,2
Umidade, base seca (%)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	≤ 13,6	≤ 17,6
Umidade, base úmida (%)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	≤ 12	≤ 15
Teor de cinzas (%)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	A	A	A	A	A	A	A	A	A	≤ 5	≤ 10
Nitrogênio (%)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	≤ 1,5	≤ 2,0
Enxofre (%)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	AB	AB	AB	AB	AB	AB	AB	AB	AB	≤ 0,2	
Densidade a granel (Kg.m ⁻³)	AB	AB	AB	AB	AB	AB	AB	AB	AB	AB	AB	AB	AB	AB	AB	≥ 600	
Comprimento (mm)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	3,15 ≤ C ≤ 40	
Diâmetro (mm)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	6 ± 1	
Durabilidade mecânica (%)	✓	✓	✓	✓	✓	A	AB	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	≥ 97,5	≥ 96,0
Finos (%)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	≤ 2	≤ 3

*Tes: Pellets de lodo não tratado termicamente (*in natura*)

✓: Diretriz cumprida; A e/ou B: Diretriz não cumprida para a classificação dos pellets em classe A ou B.

As propriedades dos *pellets* de lodo primário e de mistura de lodo, tanto na forma *in natura* quanto torreficados, estão, em sua maioria, em conformidade com os valores médios especificados na Norma europeia EN 14961-6. No entanto, alguns parâmetros não atenderam às especificações, como o percentual de enxofre e o teor de cinzas (classe A) nos tratamentos de *pellets* de mistura de lodo, a densidade a granel de todos os *pellets* de lodo e o percentual de durabilidade mecânica nos tratamentos de *pellets* de lodo primário a 320°C por 60' e a 320°C por 40' (classe A).

Apesar de vários tratamentos terem atendido a maioria das propriedades requeridas, nenhum deles conseguiu atender integralmente às especificações da EN 14961-6, principalmente em relação à densidade a granel dos *pellets*, que apresentaram valores variando entre 450-500 kg/m³. Essa situação pode ser atribuída principalmente ao alto teor de fibras celulósicas e à natureza macia e flexível do lodo primário, que é o principal componente dos *pellets* (POKHREL; VIRARAGHAVAN, 2004b; ZHANG et al., 2020).

Acredita-se que a densidade a granel dos *pellets* pode ser aumentada por meio de algumas estratégias, como a redução da velocidade de alimentação da pelletizadora para obter um maior tempo de residência dos *pellets* na matriz de compactação, o aumento da altura da matriz e a adição de amiláceos para proporcionar uma maior coesão entre as partículas de lodo. Além disso, seria interessante investigar o efeito da moagem e diferentes granulometrias do lodo na área superficial das partículas, bem como testar misturas de diferentes biomassas.

De maneira geral, a produção de *pellets* de lodo é tecnicamente viável e pode trazer benefícios alinhados com a economia circular, ESG (Environmental, Social, and Governance) e os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS). Ao utilizar os *pellets* de lodo como biomassa nas fábricas de polpa celulósica kraft branqueada, ocorre uma valorização do produto que antes seria considerado resíduo.

Essa abordagem se enquadra na economia circular, que visa maximizar o uso de recursos e minimizar o desperdício, transformando subprodutos em novos recursos. Ao transformar o lodo em *pellets* e utilizá-los como combustível na caldeira, você está dando uma segunda vida a esse material, promovendo a recuperação de recursos e evitando a disposição em aterros sanitários.

Além disso, a utilização dos *pellets* de lodo como biomassa para a caldeira das fábricas de polpa celulósica também está alinhada com os princípios ESG. Esses princípios levam em consideração os aspectos ambientais, sociais e de governança na tomada de decisões empresariais. Ao adotar práticas sustentáveis, como a utilização de *pellets* de lodo, as empresas

podem reduzir seu impacto ambiental, promover a responsabilidade social e melhorar sua governança corporativa.

Os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), estabelecidos pelas Nações Unidas, também são promovidos pela valorização do lodo através da produção de pellets. O ODS 12, por exemplo, incentiva o consumo e a produção sustentável, enquanto o ODS 7 busca garantir acesso a energia limpa e acessível. Ao utilizar os pellets de lodo como biomassa, contribui-se para a consecução desses objetivos, uma vez que se promove a utilização sustentável de recursos e a transição para fontes de energia mais limpas.

4. CONCLUSÕES

O presente estudo demonstrou a viabilidade técnica da produção de pellets torreficados a partir do lodo primário e da mistura de lodos (lodo primário e secundário) gerados nas estações de tratamento de efluentes de fábricas de celulose kraft. Os resultados indicaram que o aumento da temperatura de torrefação e do tempo de residência afetou positivamente as propriedades físicas, químicas e mecânicas dos pellets produzidos.

A elevação da temperatura de torrefação resultou no aumento do poder calorífico dos pellets, devido à eliminação de parte dos carboidratos, compostos menos energéticos, e à concentração do teor de carbono fixo. Embora a redução da umidade tenha proporcionado um aumento do poder calorífico útil, ela também diminuiu a resistência mecânica dos pellets feitos a partir do lodo primário.

O tratamento térmico a 320°C por 60 minutos apresentou a melhor eficiência energética para os pellets produzidos a partir do lodo primário e da mistura dos lodos. Além disso, a maioria das propriedades dos pellets, tanto na forma in natura quanto torreficados, estava em conformidade com os valores médios especificados na Norma europeia EN 14961-6.

Essas propriedades de ambos os pellets demonstraram ser adequadas para o consumo interno nas fábricas de polpa celulósica kraft branqueada. Ao utilizar esses pellets como biomassa para a caldeira, as fábricas podem promover a valorização do produto dentro da economia circular, ESG e ODS, contribuindo para a sustentabilidade e o uso responsável dos recursos. Essa abordagem proporciona benefícios ambientais, sociais e econômicos, reduzindo a dependência de combustíveis fósseis e evitando a disposição inadequada do lodo.

REFERÊNCIAS

- ABNT. **ABNT NBR 10004 - Resíduos sólidos – Classificação**. Rio de Janeiro: ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2004. Disponível em: <<http://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=936>>. Acesso em: 18 out. 2017.
- ALVARENGA, P. et al. Use of wastes from the pulp and paper industry for the remediation of soils degraded by mining activities: Chemical, biochemical and ecotoxicological effects. **Science of The Total Environment**, v. 686, p. 1152–1163, 10 out. 2019.
- ASTM. **ASTM D2015 - Standard test method for Gross Calorific Value of Coal and Coke by the adiabatic bomb calorimeter**. Philadelphia, PA, U.S.A.: ASTM International - American Society for Testing and Materials, 1982.
- BARBOSA, B. M. et al. Structural and chemical characterization of lignin and hemicellulose isolated from corn fibers toward agroindustrial residue valorization. **Cellulose**, v. 29, n. 15, p. 8117–8132, 1 out. 2022.
- BARZEGAR, R. et al. TGA and kinetic study of different torrefaction conditions of wood biomass under air and oxy-fuel combustion atmospheres. **Journal of the Energy Institute**, v. 93, n. 3, p. 889–898, 1 jun. 2020.
- BEKHTA, P. et al. Lignocellulosic waste fibers and their application as a component of urea-formaldehyde adhesive composition in the manufacture of plywood. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 77, n. 4, p. 495–508, 1 jul. 2019.
- BURATTI, C. et al. Thermogravimetric analysis of the behavior of sub-bituminous coal and cellulosic ethanol residue during co-combustion. **Bioresource Technology**, v. 186, p. 154–162, 1 jun. 2015.
- CARNEIRO, A. DE C. O. et al. Potencial energético da madeira de Eucalyptus sp. em função da idade e de diferentes materiais genéticos. **Revista Árvore**, v. 38, n. 2, p. 375–381, abr. 2014.
- CARRILLO-PARRA, A. et al. Agro-Pellets from Oil Palm Residues/Pine Sawdust Mixtures: Relationships of Their Physical, Mechanical and Energetic Properties, with the Raw Material Chemical Structure. **Applied Sciences**, v. 10, n. 18, p. 6383, jan. 2020.
- CASTELLANO, J. M. et al. Study on the effects of raw materials composition and pelletization conditions on the quality and properties of pellets obtained from different woody and non woody biomasses. **Fuel**, v. 139, p. 629–636, 1 jan. 2015.
- CASTRO, P. G. S. DE et al. Quality of Pinus sp. pellets with kraft lignin and starch addition. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, p. 900, 13 jan. 2021.
- DIN. **DIN EN 14774-2 - Solid biofuels - Determination of moisture content - Oven dry method - Part 1: Total moisture - Reference method**. Berlin, BE, Germany: DIN-DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, 2010a.
- DIN. **DIN EN 15103 - Solid biofuels - Determination of bulk density**. Berlin, BE, Germany: DIN-DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, 2010b.

DIN. **DIN EN 15210-1 - Solid biofuels - Determination of mechanical durability of pellets and briquettes - Part 1: Pellets.** Berlin, BE, Germany: DIN-DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, 2010c.

DIN. **DIN EN 15148 - Solid biofuels - Determination of the content of volatile matter.** Berlin, BE, Germany: DIN-DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, 2010d.

DIN. **DIN EN 14918 - Determination of calorific value.** Berlin, BE, Germany: DIN-DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, 2010e.

DIN. **DIN EN 15296 - Conversion of analytical results from one basis to another.** Berlin, BE, Germany: DIN-DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, 2011a.

DIN. **DIN EN 14961-2 - Solid biofuels - Fuel specifications and classes - Part 2: Wood pellets for non-industrial use.** Berlin, BE, Germany: DIN-DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, 2011b.

DIN. **DIN EN 16127 - Solid biofuels - Determination of length and diameter of pellets.** Berlin, BE, Germany: DIN-DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, 2012a.

DIN. **DIN EN 14775 - Solid Biofuels - Determination of Ash Content.** Berlin, BE, Germany: DIN-DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, 2012b.

DIN. **DIN EN 14961-6 - Solid biofuels - Fuel specifications and classes - Part 6: Non-woody pellets for non-industrial use.** Berlin, BE, Germany: DIN-DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, 2012c.

DODDAPANENI, T. R. K. C.; PÄRN, L.; KIKAS, T. Torrefaction of Pulp Industry Sludge to Enhance Its Fuel Characteristics. **Energies**, v. 15, n. 17, p. 6175, jan. 2022.

FAHIM, S. et al. Managing Paper and Pulp Industry By-Product Waste Utilizing Sludge as a Bio-Fertilizer. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 28, n. 1, p. 83–90, 20 nov. 2018.

FARIA, B. DE F. H. DE et al. Effect of Leaching and Fungal Attacks During Storage on Chemical Properties of Raw and Torrefied Biomasses. **Waste and Biomass Valorization**, 6 maio 2020.

FARIA, B. DE F. H. DE et al. Emulation of field storage conditions for assessment of energy properties of torrefied sugarcane bagasses. **Biomass and Bioenergy**, v. 145, p. 105938, 1 fev. 2021.

FAUBERT, P. et al. Pulp and paper mill sludge management practices: What are the challenges to assess the impacts on greenhouse gas emissions? **Resources, Conservation and Recycling**, v. 108, p. 107–133, 1 mar. 2016.

FAUBERT, P. et al. Land application of pulp and paper mill sludge may reduce greenhouse gas emissions compared to landfilling. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 150, p. 104415, 1 nov. 2019.

GARCIA, D. P. et al. Comparative Energy Properties of Torrefied Pellets in Relation to Pine and Elephant Grass Pellets. **BioResources**, v. 13, n. 2, p. 2898–2906, 28 fev. 2018.

GRIMM, A. et al. Slagging and fouling characteristics during co-combustion of Scots pine bark with low-temperature dried pulp and paper mill chemical sludge. **Fuel Processing Technology**, v. 193, p. 282–294, 1 out. 2019.

HUANG, Y.-F.; CHIUEH, P.-T.; LO, S.-L. Energy recovery from sewage sludge: Product characteristics, heating value prediction and reaction kinetics. **Chemosphere**, v. 268, p. 128783, 1 abr. 2021.

IBÁ. **Statistics of Brazilian tree industry/ 4th Quarter 2021**. São Paulo/Brasília: IBÁ, 2022. Disponível em: <https://www.iba.org/datafiles/publicacoes/cenarios/68cenarios_2.pdf>. Acesso em: 2 maio. 2020.

JARIA, G. et al. Sludge from paper mill effluent treatment as raw material to produce carbon adsorbents: An alternative waste management strategy. **Journal of Environmental Management**, v. 188, p. 203–211, 1 mar. 2017.

JARIA, G. et al. Obtaining granular activated carbon from paper mill sludge – A challenge for application in the removal of pharmaceuticals from wastewater. **Science of The Total Environment**, v. 653, p. 393–400, 25 fev. 2019.

KINNARINEN, T. et al. Separation, treatment and utilization of inorganic residues of chemical pulp mills. **Journal of Cleaner Production**, v. 133, p. 953–964, 1 out. 2016.

LOPES, A. DO C. P. et al. Biogas production from thermophilic anaerobic digestion of kraft pulp mill sludge. **Renewable Energy, SI: Waste Biomass to Biofuel**. v. 124, p. 40–49, 1 ago. 2018.

MA, Z. et al. Oxygen migration characteristics during bamboo torrefaction process based on the properties of torrefied solid, gaseous, and liquid products. **Biomass and Bioenergy**, v. 128, p. 105300, 1 set. 2019.

MALAISKIENE, J. et al. The impact of primary sludge from paper industry on the properties of hardened cement paste and mortar. **Construction and Building Materials**, v. 172, p. 553–561, 30 maio 2018.

MARAVAR, A. G. **Optimización del proceso de pelletización de residuos agrícolas procedentes del olivar para su aplicación en calderas domésticas**. <http://purl.org/dc/dcmitype/Text>—[s.l.] Universidad de Granada, 2013.

MARTINEZ, C. L. M. et al. Characterization of residual biomasses from the coffee production chain and assessment the potential for energy purposes. **Biomass and Bioenergy**, v. 120, p. 68–76, 1 jan. 2019.

MARTINEZ, C. L. M. et al. Evaluation of thermochemical routes for the valorization of solid coffee residues to produce biofuels: A Brazilian case. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 137, p. 110585, 1 mar. 2021.

MIKI, M. K. et al. (EDS.). **Tratamento Biológico de Esgoto: Princípios, Modelagem e Projeto, 2a edição**. [s.l.] IWA Publishing, 2022.

MONTE, M. C. et al. Waste management from pulp and paper production in the European Union. **Waste Management**, v. 29, n. 1, p. 293–308, 1 jan. 2009.

- MOSTAFA, M. E. et al. The significance of pelletization operating conditions: An analysis of physical and mechanical characteristics as well as energy consumption of biomass pellets. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 105, p. 332–348, 1 maio 2019.
- NHUCHHEN, D.; BASU, P.; ACHARYA, B. A Comprehensive Review on Biomass Torrefaction. **International Journal of Renewable Energy & Biofuels**, v. DOI: 10.5171/2014.506376, p. 56, 30 abr. 2014.
- NIELSEN, S. K.; MANDØ, M.; ROSENØRN, A. B. Review of die design and process parameters in the biomass pelleting process. **Powder Technology**, v. 364, p. 971–985, 15 mar. 2020.
- NUNES, L. J. R.; MATIAS, J. C. O.; CATALÃO, J. P. S. Mixed biomass pellets for thermal energy production: A review of combustion models. **Applied Energy**, v. 127, p. 135–140, 15 ago. 2014.
- OBERNBERGER, I.; BRUNNER, T.; BÄRNTHALER, G. Chemical properties of solid biofuels—significance and impact. **Biomass and Bioenergy**, v. 30, n. 11, p. 973–982, 1 nov. 2006.
- OBERNBERGER, I.; THEK, G. Physical characterisation and chemical composition of densified biomass fuels with regard to their combustion behaviour. **Biomass and Bioenergy, Pellets 2002. The first world conference on pellets**. v. 27, n. 6, p. 653–669, 1 dez. 2004.
- PEREIRA, B. L. C. et al. Influence of Chemical Composition of Eucalyptus Wood on Gravimetric Yield and Charcoal Properties. **BioResources**, v. 8, n. 3, p. 4574–4592, 2013.
- PRINS, M. J.; PTASINSKI, K. J.; JANSSEN, F. J. J. G. Torrefaction of wood: Part 1. Weight loss kinetics. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 77, n. 1, p. 28–34, 1 ago. 2006.
- RENTIZELAS, A. A.; TOLIS, A. J.; TATSIOPOULOS, I. P. Logistics issues of biomass: The storage problem and the multi-biomass supply chain. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 4, p. 887–894, 1 maio 2009.
- RODRIGUES, B. V. C. et al. Wet route pellets production using primary sludge from kraft pulp mill. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, 2 abr. 2021.
- ROSA, T. S. D. et al. Efficiency of Different Acetylation Methods Applied to Cellulose Fibers Waste from Pulp and Paper Mill Sludge. **Journal of Natural Fibers**, v. 0, n. 0, p. 1–14, 15 mar. 2020.
- SABA, A. et al. Binder-free torrefied biomass pellets: significance of torrefaction temperature and pelletization parameters by multivariate analysis. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 28 abr. 2020.
- SANTANA, D. A. R. et al. Pelletizing of lignocellulosic wastes as an environmentally friendly solution for the energy supply: insights on the properties of pellets from Brazilian biomasses. **Environmental Science and Pollution Research**, 30 out. 2020.
- SUHR, M. et al. **Best available techniques (BAT)–Reference document for the production of pulp, paper and board**. Seville, Spain: European Commission, 2015.

TUMULURU, J. S. Effect of pellet die diameter on density and durability of pellets made from high moisture woody and herbaceous biomass. **Carbon Resources Conversion**, v. 1, n. 1, p. 44–54, 1 abr. 2018.

VALDÉS, C. F. et al. Co-gasification and co-combustion of industrial solid waste mixtures and their implications on environmental emissions, as an alternative management. **Waste Management**, v. 101, p. 54–65, 1 jan. 2020.

VON SPERLING, M. Lodos Ativados. Em: **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. [s.l.] Editora UFMG, 2016. v. 4p. 461.

WANG, L.; CHANG, Y.; LI, A. Hydrothermal carbonization for energy-efficient processing of sewage sludge: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 108, p. 423–440, 1 jul. 2019.

YARAS, A. Combined effects of paper mill sludge and carbonation sludge on characteristics of fired clay bricks. **Construction and Building Materials**, v. 249, p. 118722, 20 jul. 2020.

CAPÍTULO 4

AVALIAÇÃO DA TORREFAÇÃO DO LODO PRIMÁRIO DE FÁBRICA DE POLPA CELULÓSICA KRAFT POR FTIR E PY-GC/MS

EVALUATION OF KRAFT PULP MILL PRIMARY SLUDGE TORREFACTION BY FTIR AND PY-GC/MS

Abstract

The Pulp and Paper mill is constantly growing, and the demand for production is responsible for the increase in by-products/wastes generated by the industry. Primary sludge is one of the main solid wastes generated in the wastewater treatment plant (WWTP) of bleached kraft pulp mills. It is usually disposed of in industrial landfills. For better utilization of the generated sludge, torrefaction emerges as an attractive process to increase the energy potential of the sludge. The present study aimed to characterize the primary sludge and evaluate the effect of thermal treatment of sludge by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and pyrolytic gas chromatography coupled to mass spectrometry (Py-GC/MS). Increasing the temperature and residence time of torrefaction the primary sludge changed the chemical composition of the sludge, making it more suitable for use as fuel. FTIR spectra confirmed the presence of several bands corresponding to the O-H, C=O, C=C, O-C and C-H bonds of the sludge. From Py-GC/MS it was found that with increasing temperature and torrefaction time there was a reduction in the classes of aldehydes, ketones, furans and glucans, compounds mainly coming from carbohydrates (hemicelluloses and cellulose). The compounds derived from lignin belong to the classes of acids, benzenes, and phenols. These compounds increased with the increase during the heat treatment. These evaluations are valuable information about the efficiency of energy production from sludge.

Keywords: torrefaction, energy, primary sludge, FTIR, Py-GC/MS, kraft pulp mill, bioeconomy.

1 INTRODUÇÃO

As indústrias de celulose estão em constante crescimento devido ao desenvolvimento de países emergentes e aumento populacional. Com a crescente demanda de produção de celulose, há um aumento expressivo dos resíduos gerados pela indústria, que podem ter seus potenciais energéticos explorados (DEMUNER et al., 2021; IBÁ, 2023a; IEA, 2022; RODRIGUES et al., 2021).

O processo de polpação kraft consiste na deslignificação da madeira ou biomassa com uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S), em condições de elevadas temperaturas e pressões (COLODETTE, 2015b). A polpa celulósica resultante pode ser submetida ao processo de branqueamento para a produção de polpa celulósica branqueada.

Durante o processo de tratamento de efluentes dessa indústria, gera-se normalmente dois tipos de lodo: primário e secundário. Os lodos geralmente são descartados em aterros industriais. O lodo primário é rico em fibras celulósicas e sólidos inorgânicos provenientes de diferentes setores (POKHREL; VIRARAGHAVAN, 2004b; ZHANG et al., 2020). No ano de 2022, as fábricas de polpa celulósica brasileiras produziram cerca de um milhão de toneladas de lodo primário (IBÁ, 2023a). De acordo com a Norma ABNT NBR 10004/2004, esses lodos são classificados como Classe II A, ou seja, não perigosos e não inertes (ABNT, 2004b; MALAISKIENE et al., 2018b; SUHR et al., 2015b). O aproveitamento desses resíduos torna-se um desafio para a indústria, visto o seu elevado volume e teor de umidade.

A queima direta do lodo, embora não seja um combustível eficiente devido ao seu baixo poder calorífico útil, tem sido uma realidade em algumas fábricas de celulose. A melhoria da qualidade dos lodos para se tornarem mais adequados ao uso energético pode ser obtida por processos físicos, químicos, biológicos e termoquímicos (CHEN et al., 2021; NAIK et al., 2010) ou por uma combinação desses processos.

Niu *et al.* (2019) destacaram que a torrefação de biomassas tem sido amplamente estudada para aprimorar as propriedades desses materiais, como o aumento da densidade energética e das características de combustão e gaseificação (NIU et al., 2019). A torrefação se resume à degradação térmica em atmosfera inerte na faixa de temperatura de 200 a 300 °C (CHEN et al., 2019; FARIA et al., 2021b; PRERADOVIC; PAPUGA; KOLUNDŽIJA, 2023). Esse processo pode ser atrativo para a melhoria das propriedades energéticas dos lodos gerados nas indústrias.

Doddapaneni *et al.* (2022) descreveram a torrefação do lodo proveniente de uma fábrica de polpa termomecânica (DODDAPANENI; PÄRN; KIKAS, 2022). Os autores verificaram

que a torrefação aumentou em 17% a densidade energética do lodo, aumentou em 188% o teor de lignina e reduziu em 66% a proporção de celulose e 100% de hemiceluloses, conforme a temperatura de torrefação foi aumentada.

O uso de qualquer material para fins energéticos demanda um conhecimento das suas propriedades. As propriedades físico-químicas do lodo primário proveniente de indústria de celulose kraft e após a sua torrefação fornecem informações sobre seu potencial uso como matéria-prima para bioenergia.

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e a pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massa (Py-GC/MS) são técnicas analíticas avançadas para a caracterização desses materiais. Com base nos resultados dessas técnicas, é possível otimizar o processo em uma escala maior (HU et al., 2017; MING et al., 2020; WANG et al., 2021).

No entanto, a literatura atual apresenta uma lacuna em relação ao uso de técnicas analíticas avançadas, como FTIR e PY-GC/MS, para avaliar as propriedades dos lodos torreficados originados do lodo primário como matéria-prima, com o propósito de sua integração industrial em fábricas de polpa celulósica kraft branqueada, economia circular, esg e ods. Diante dessa lacuna de conhecimento, o presente estudo tem como objetivo caracterizar o lodo primário proveniente de fábricas de celulose kraft branqueada e investigar o efeito térmico da torrefação do lodo por meio da utilização de FTIR e Py-GC/MS. Ao preencher essa lacuna, espera-se contribuir para a aplicação prática dessas tecnologias no setor industrial, promovendo práticas sustentáveis nas áreas de ESG (Environmental, Social, and Governance), ODS (Objetivos de Desenvolvimento Sustentável) e economia circular.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Lodo primário *in natura* foi obtido de uma estação de tratamento de efluentes (ETE) de uma empresa de polpa celulósica de eucalipto kraft branqueada. O experimento foi desenvolvido nos Laboratórios de Celulose e Papel (LCP) e de Painéis e Energia da Madeira (LAPEM), ambos vinculados ao Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa, no município de Viçosa, Minas Gerais, Brasil.

O lodo primário foi caracterizado na saída da ETE, após desaguamento em prensa desaguadora do tipo *belt press* e determinou-se os teores de umidade, cinzas, metais, composto halogenado (AOX), lignina, açúcares e os parâmetros morfológicos. Realizou-se as análises de

espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), termogravimétrica (TG/DTG) e pirólise acoplada a cromatografia gasosa e espectrometria de massas (Py-GC/MS).

O lodo foi seco em estufa, com circulação e renovação de ar SOLAB modelo SL-102/1000, à temperatura de $60 \pm 2^\circ\text{C}$, até atingir um teor de umidade, em base úmida, de $12 \pm 1\%$. Após a secagem, o lodo *in natura* foi caracterizado (ATR-FTIR e Py-GC/MS) antes do processo de torrefação. Os produtos torreficados do lodo primário foram caracterizados pelas análises de ATR-FTIR e Py-GC/MS.

O lodo primário foi submetido a tratamento térmico, conforme descrito pelo fluxograma da Figura 4.1.

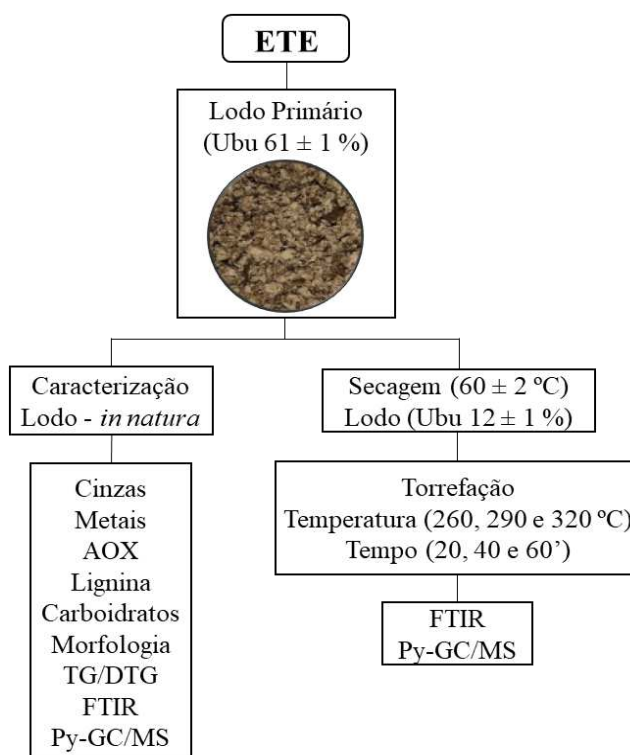


Figura 4.1 Fluxograma esquemático do plano experimental.
Fonte: Autor.

2.1 Propriedades do lodo primário

O teor de umidade do lodo foi obtido de acordo com a Norma EN 14.774-1 (DIN, 2009). O teor de cinzas do lodo foi obtido de acordo com a Norma EN 14.775 (DIN, 2012a).

Na análise da composição química do lodo, a lignina total foi determinada pela soma da lignina solúvel em ácido e insolúvel em ácido, de acordo com as normas TAPPI UM 250 e TAPPI T 222 om-02, respectivamente (TAPPI, 2000a, 2000b). A composição de açúcares e metais foram determinadas de acordo com SCAN-CM 71:09 e TAPPI T266 om-02,

respectivamente (SCAN, 1993; TAPPI, 2006). O teor de cinzas do lodo foi obtido de acordo com a Norma EN 14.775 (DIN, 2012a). Os extrativos totais do lodo foram obtidos de acordo com a Norma TAPPI T280 pm-99 (TAPPI, 2000c).

Para obtenção dos teores de Na, Ca, Fe, K, Mg, Mn, P, Zn e Cu foi realizada digestão nitroperclórica de acordo com Sarruge & Haag (SARRUGE; HAAG, 1974). A determinação ocorreu em espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP- OES; Perkin Elmer Modelo Optima 8300 DV). O teor de alumínio (Al) foi obtido em espectrômetro de absorção atômica (SPECTRaA 55B, Varian Techtron).

O composto halogenado (cloro) do lodo foi determinado através do analisador de halogênios orgânicos (AOX), Marca Trace Elemental Parts modelo ECS 3000 e de acordo com a norma SCAN- W.9 (SCAN, 1989).

A análise termogravimétrica (TG/DTG) do lodo primário foi realizada para avaliar a sua degradação térmica. Essa análise permite também avaliar seu comportamento durante a combustão. A análise foi realizada no equipamento Shimadzu DTG 60H com fluxo de N₂ sintético (50 mL min⁻¹), faixa de temperatura de 25-1000 °C e taxa de aquecimento 10°C min⁻¹, utilizando massas de amostras de, aproximadamente, 2 mg.

Os principais parâmetros morfológicos do lodo tais como o comprimento médio da fibra (definido de acordo com a ISO 16065-2:2014); o comprimento médio ponderado do comprimento das fibras Lc (l) ISO), a largura média das fibras, a ondulação e a espessura da parede celular (CWT) foram determinados no analisador de imagem digital de fibra projetado para uso em laboratório, marca Valmet modelo FS5 (Valmet Automation Inc., Finlândia), de acordo com as instruções do fabricante. Suspensões aquosas homogêneas de fibras peneiradas, mas não refinadas, com concentrações definidas (~ 60 mg L⁻¹) foram preparadas e usadas para medições, que foram realizadas em 3 medições paralelas. Os resultados são apresentados como valores médios, em duplicata (ISO, 2014).

A análise de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do lodo foi realizada utilizando o equipamento 660-IR, Varian com acessório de refletância atenuada GladiATR.

A análise de pirólise acoplada a cromatografia gasosa e espectrometria de massas (Py-GC/MS) foi realizada com o lodo primário (0,1 mg) para determinar os componentes do lodo *in natura* e os produtos de degradação. A pirólise foi realizada em um pirolisador de microforno (Frontier Laboratories Ltd., Fukushima, Japão) conectado a um aparelho GC/MS (Shimadzu, modelo QP2020), usando uma coluna capilar Ultra-ALLOY® (UA5, 30 m x 0,25 mm ID, 0,25 µm de espessura de filme). A pirólise foi realizada a 550 °C por 10 s, conforme descrito

anteriormente (BARBOSA et al., 2008; DEL RÍO et al., 2005; SCHORR; DIOUF; STEVANOVIC, 2014). A câmara de pirólise foi purgada com hélio (100 kPa) para transferir os produtos de pirólise o mais rápido possível para a coluna do GC. A temperatura do injetor foi de 100 °C e a do forno do cromatógrafo aumentou de 45 °C (4 minutos) para 240 °C a uma taxa de 4 °C min⁻¹. A temperatura final foi mantida por 10 minutos. As temperaturas do detector e da interface GC/MS foram de 250 e 290 °C, respectivamente. O espectrômetro de massas foi operado no modo de ionização por impacto de elétrons a 70 eV e a faixa de varredura de massa foi de 50 a 350 (unidade). Os compostos liberados foram identificados a 90% de confiança e comparando seus espectros de massa com a biblioteca espectral GC/MS (Willey e NIST), com dados da literatura (BARBOSA et al., 2008; CHEN et al., 2019; DEMUNER et al., 2021; DINIZ et al., 2010; EPA, 2008; FANG et al., 2017b, 2017b; HAN et al., 2018; JAVED et al., 2022; KILULYA et al., 2012; LLORCA et al., 2019; TEGANG et al., 2020; ZHENG et al., 2021) e, quando necessário, por fragmentografia de massa. Em duplicata, os 60 picos com a maior área foram medidos e a média foi relatada.

2.2 Torrefação do lodo

Na torrefação do lodo primário, as amostras de 132 ± 2 g foram acondicionadas no interior de um container metálico, com dimensões de 10 cm de diâmetro e 14,5 cm de altura, capacidade volumétrica de 1300 ml, dotado de uma tampa para saída dos gases resultantes da degradação térmica (Figura 4.2 B).

O container foi inserido em um forno elétrico, tipo mufla com rampas, modelo SSFMr 16L, conectado ao meio externo mediante uma haste metálica oca de 38 cm de comprimento, permitindo a sua movimentação constante e a liberação dos compostos voláteis advindos da degradação térmica parcial do lodo (Figura 4.2).

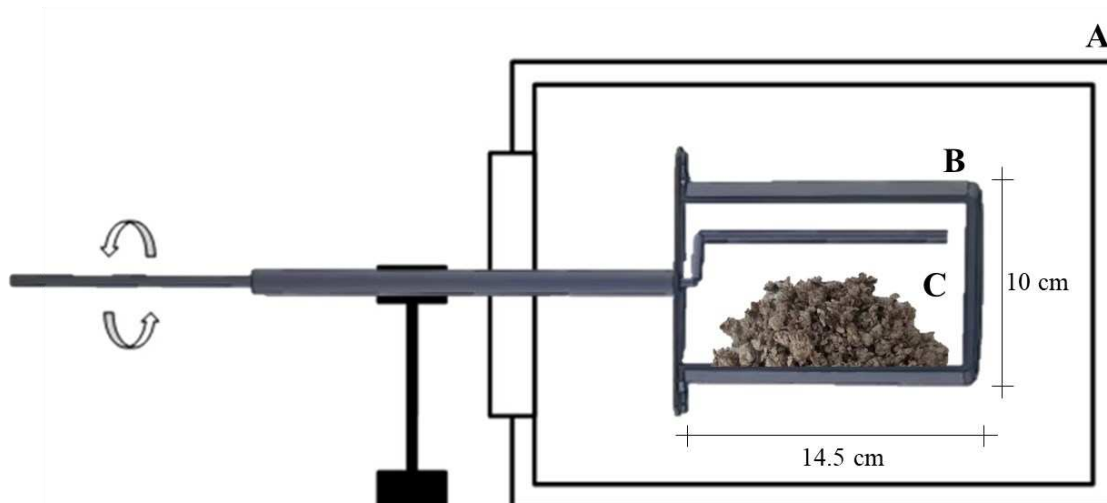


Figura 4.2 Layout do tratamento térmico do lodo. Mufla (A); contêiner (B) e lodo (C).
Fonte: Autor.

O container permaneceu por cinco minutos até atingir a temperatura pré-estabelecida de torrefação em função do tratamento. Transcorrido esse período, iniciou-se a contagem do tempo de residência do tratamento térmico. Visando melhor homogeneização da amostra, o lodo era agitado, a cada dez minutos, por meio de uma tubulação metálica, localizada dentro do container, a qual também era utilizada para realizar a exatuação dos gases da degradação térmica dos lodos.

Três temperaturas (260, 290 e 320 °C) e três tempos de residência (20, 40 e 60 minutos) foram utilizados no processo de torrefação do lodo, obtidos a partir de testes realizados preliminarmente. A temperatura do forno mufla foi monitorada por meio de um termopar, tipo K, controlada por meio de um *datalogger*. Para controlar o tempo de residência dos pellets utilizou-se um cronômetro digital portátil.

Após o tratamento térmico, o container foi retirado da mufla e a tubulação para exatuação dos gases provenientes da degradação térmica do lodo foi vedada para cessar as reações. Colocou-se o container sobre uma bancada, em temperatura ambiente, até atingir a temperatura de 25 °C.

Após o resfriamento, o lodo torrificado foi retirado do container e armazenado em sacos plásticos lacrados para posterior caracterização.

Na Tabela 4.1 estão apresentados os valores médios da composição química elementar, imediata e poder calorífico do lodo *in natura* (referência) e materiais torrificados utilizados neste experimento.

Tabela 4.1 Valores médios da composição química elementar, imediata e poder calorífico do lodo *in natura* (referência) e torrificados

Temperatura Tempo	Referencia	260 °C			290 °C			320 °C		
		20'	40'	60'	20'	40'	60'	20'	40'	60'
Carbono (%)	44.1	44.1	44.7	46.5	43.4	46.1	53.3	45.1	50.4	67.6
Hidrogênio (%)	6.33	6.40	6.39	5.83	5.48	6.12	5.87	6.21	5.62	5.09
Nitrogênio (%)	0.14	0.01	0.01	0.03	0.06	0.13	0.02	0.07	0.04	0.02
Enxofre (%)	0.16	0.17	0.17	0.24	0.21	0.17	0.19	0.22	0.21	0.35
Oxigênio (%)	47.7	47.7	47.0	45.5	49.2	45.3	38.0	46.4	41.5	22.4
Teor de Cinzas (%)	1.63	1.66	1.77	1.97	1.70	2.24	2.61	1.98	2.33	4.59
Carbono fixo (%)	10.7	11.3	11.2	13.0	12.0	13.0	22.1	12.7	19.8	46.8
Materiais voláteis (%)	87.7	87.0	87.0	85.1	86.3	84.8	75.3	85.3	77.9	48.6
Poder Superior	17.2	17.5	17.6	17.9	17.7	18.1	19.7	18.1	19.5	25.5
Calorífico Útil (MJ kg ⁻¹)	13.7	15.3	15.8	16.4	16.0	16.4	18.1	16.4	17.8	24.0

Fonte: Autor.

Os valores das propriedades dos lodos, Tabela 4.1, foram submetidos a ensaios de caracterização físico-química. Para a realização dos percentuais da composição química elementar (carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre) dos lodos foram determinados a partir do equipamento Analisador Elementar, modelo TruSpec CHN Micro, TruSpec S. O valor de oxigênio foi obtido pelo somatório do carbono, nitrogênio, hidrogênio, enxofre e teor de cinzas decrescido de 100, conforme a norma EN 15296 (DIN, 2011a). O teor de cinzas dos lodos foi obtido de acordo com a Norma EN 14775 (DIN, 2012a). Os materiais voláteis dos lodos foram obtidos de acordo com a norma EN 15148 (DIN, 2010a). O carbono fixo foi calculado com o somatório do teor de cinzas e materiais voláteis decrescido de 100. A determinação de poder calorífico superior e útil foram realizados seguindo as normas ASTM D2015 (ASTM, 1982) e EN 14918 (DIN, 2010c) respectivamente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Propriedade do lodo *in natura*

As propriedades do lodo primário quanto ao teor de cinzas, análises dos elementos inorgânicos, lignina e açúcares, antes do processo de secagem, ou seja, após a retirada das prensas desaguadoras da estação de tratamento de efluentes (ETE), são apresentadas na Tabela 4.2, com seus valores médios.

Tabela 4.2 Valores médios das propriedades do lodo *in natura* (referência) quanto os elementos inorgânicos, teor de cinzas, lignina, açúcares e extrativos.

Constituintes (%)		Lodo <i>in natura</i>
Inorgânicos	Sódio (Na)	0.243
	Cálcio (Ca)	0.161
	Ferro (Fe)	0.086
	Alumínio (Al)	0.046
	Cloro (Cl)	0.042
	Potássio (K)	0.033
	Magnésio (Mg)	0.026
	Manganês (Mn)	0.005
	Fósforo (P)	0.005
	Zinco (Zn)	0.001
	Cobre (Cu)	0.001
Teor de Cinzas		1.6
Lignina Solúvel		1.1
Lignina Insolúvel		3.9
Lignina total		5.0
Açúcares	Arabinana	0.1
	Galactana	0.3
	Glicana	70.7
	Xilana	12.5
	Manana	0.1
Açúcares total		83.7
Extrativos totais		5.2

Fonte: Autor.

O teor de cinzas no lodo primário (1,6%) foi significativamente superior ao encontrado na matéria-prima utilizada no processo de produção de polpa celulósica, especificamente a madeira de *Eucalyptus*, cujo teor de cinzas foi de 0,5% de acordo com o estudo realizado por Neiva et al. (2018) (NEIVA et al., 2018). O elevado teor de cinzas no lodo primário pode ser atribuído, possivelmente, à presença de compostos inorgânicos nos efluentes da fábrica, especialmente provenientes do setor de caustificação (CABRERA, 2017a; KAMALI et al., 2016a; VIRKUTYTE, 2017a).

A cinza é um subproduto sólido resultante de reações de combustão, cuja composição química varia dependendo do tipo de matéria-prima e dos efluentes da fábrica. Por exemplo, as cinzas provenientes de *Eucalyptus* normalmente contêm cálcio (Ca), potássio (K), magnésio (Mg), ferro (Fe) e fósforo (P), enquanto as cinzas provenientes dos efluentes da fábrica podem conter uma variedade de elementos inorgânicos, como sódio (Na), alumínio (Al), cloro (Cl), manganês (Mn), zinco (Zn) e cobre (Cu). Esses elementos inorgânicos são amplamente reconhecidos como indesejáveis durante o processo de combustão, devido aos efeitos adversos

que podem causar. Tais efeitos incluem a diminuição do poder calorífico do combustível, o aumento da formação de incrustações nos equipamentos e os desafios relacionados à sua disposição final de forma adequada. (ANTUNES; DE OLIVEIRA, 2013; BALRAJ et al., 2021).

A quantificação dos elementos inorgânicos, lignina, carboidratos e extrativos presentes no lodo são importantes, pois ajudam na compreensão dos fenômenos das etapas de combustão. Pode-se observar que os teores dos elementos inorgânicos são relativamente baixos e os principais elementos encontrados foram o sódio (Na), o cálcio (Ca), o ferro (Fe), o alumínio (Al) e o cloro (Cl). Os teores de sódio e cloro são explicados, devido aos reagentes utilizados nas etapas de polpação (NaOH e Na₂S) e branqueamento (ClO₂) do processo kraft. Os óxidos CaO, Fe₂O₃ e Al₂O₃ são mais estáveis e contribuem para o aumento da temperatura e do ponto de fusão das cinzas (COLODETTE, 2015b; LIU et al., 2018).

Todos os metais reportados apresentaram valores inferiores aos especificados pelas normas DIN EN 15289 e 15297, ou seja, cloro ($\leq 0,30\%$), zinco ($\leq 100 \text{ mg kg}^{-1}$) e cobre ($\leq 20 \text{ mg kg}^{-1}$), valorizando o potencial energético do lodo na queima (DIN, 2011c, 2011d).

A concentração de lignina total do lodo foi de 5% (1,1% de lignina solúvel e 3,9 % de lignina insolúvel). O teor total de açúcares foi de 83,7 % (Glicana 70,7 %; Xilana 12,5 %; Galactana 0,3 %; Arabinana 0,1 % e Manana 0,1 %). Pesquisas anteriores reportam uma composição semelhante de lodo primário para lignina total (5,7 %) e um percentual de açúcares (93.1%) superior ao encontrado nesse estudo (LOPES et al., 2018c).

Os valores de extrativos totais do lodo foi de 5,2 %, próximo do valor reportado na literatura (3.5 %) para madeira de folhosas (CORRADI et al., 2022). A presença de extrativos no lodo se deve à preocupação das fábricas em eliminá-lo ao longo de todo o processo produtivo. Na polpação, os extrativos podem causar incrustações nos equipamentos. Na polpa celulósica após o branqueamento, os "pitch" (acumulo de gordura dos extrativos) podem reduzir a qualidade do produto final (COLODETTE, 2015b).

A concentração de lignina, teor de açúcar e extrativos do lodo variam de acordo com a espécie de madeira e as condições do processo kraft. A presença dessa elevada quantidade de açúcares na composição do lodo é proveniente de fibras processadas da madeira de eucalipto, normalmente com maior teor de xilana. Grande parte do efluente e, conseqüentemente, do lodo gerado na ETE são provenientes das lavagens que ocorrem entre as etapas do processo kraft e contém grande quantidade de materiais lignocelulósicos que são perdidos (COLODETTE, 2015b; ZHENG et al., 2021).

3.1.1 Análise morfológica

A análise morfológica das fibras presentes no lodo foi comparada com fibras curtas proveniente de polpa branqueada de madeira de *Eucalyptus*, reportado por Kapun et al. (2022) na Tabela 3 (KAPUN et al., 2022).

Tabela 4.3 Valores médios de análises morfológicas do lodo primário e polpa de *Eucalyptus* branqueada*

Parâmetros	Lodo Primário	Polpa de <i>Eucalyptus</i> (branqueada)*
Finos A (%)	22.8	12.5
Finos B (%)	0.1	4.4
Comprimento médio ISO ponderado (mm)	0.8	0.9
Largura média ISO ponderada (μm)	18.9	14.9
Espessura da parede celular (CWT) (μm)	3.6	3.8
Curl (%)	19.1	10

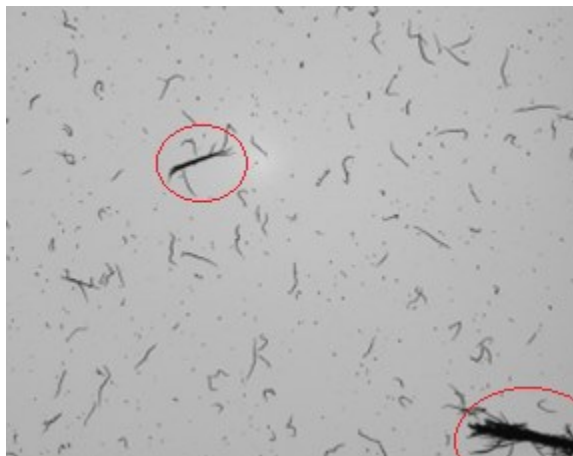
*KAPUN et al., 2022.

Fonte: Autores

Os lodos possuem características heterogêneas, ampla faixa de tamanho e densidade, além de alto teor de umidade, dificultando o uso direto como combustível (RODRIGUES et al., 2021). Essa heterogeneidade pode ser observada ao analisar o teor de finos, que são partículas de tamanho reduzido que não são classificadas como fibras. Comparando as porcentagens de finos A (comprimento $< 0,2$ mm) e finos B (comprimento $> 0,2$ mm e largura < 10 μm) entre o lodo e a polpa branqueada de *Eucalyptus*, verifica-se que os valores obtidos para os finos A no lodo são maiores. Isso pode ser atribuído, provavelmente, à presença de alguns resíduos provenientes da polpação que são destinados à ETE. Como os finos A possuem menor dimensão, são mais facilmente lixiviados na lavagem, o que explicaria um maior teor de finos A presente no efluente e, conseqüentemente, no lodo primário e, menores nos finos B provavelmente por causa das fibras soltas dos cavacos mal cozidos (COLODETTE, 2015b; HONG et al., 2020; KAPUN et al., 2022).

Comparando o lodo com a polpa branqueada de *Eucalyptus* que apresentou valores de: Comprimento (I) ISO: 0,9-1,0 mm; Largura da fibra: 14-16 μm ; Espessura da parede celular (CWT): 4,0-4,5 μm ; Ondulação: 10 % (ondulação de fibra média ponderada pelo comprimento) (KAPUN et al., 2022), obtivemos fibras de maior largura, mais onduladas, com comprimentos e CWT semelhantes. Os valores obtidos com larguras e ondulações do lodo foram maiores, provavelmente devido a alguns rejeitos da polpação (cavacos mal cozidos) que são destinados à ETE e são mostrados na Figura 4.3 (COLODETTE, 2015b; HONG et al., 2020; KAPUN et al., 2022).

A análise morfológica das fibras presentes no lodo mostrou a variação dos tamanhos das suas partículas. A torrefação do lodo *in natura* possibilita a obtenção de um produto com maior uniformidade e padrão no seu tamanho, favorecendo melhor mistura ar/combustível, promovendo maior eficiência de queima.



*Em vermelho são os cavacos mal cozidos.

Figura 4.3 Imagem da morfologia das fibras do lodo primário de uma câmera de alta resolução UHD e área de 16,2 x 13,5 mm.

Fonte: Autor.

3.1.2 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

O termograma da degradação térmica do lodo primário *in natura* é apresentado na Figura 4.4. A curva termogravimétrica (TG) mostra a variação de massa do lodo em função da temperatura. A curva termogravimétrica derivada (DTG) é a primeira derivada da curva TG e mostra os diferentes estágios de decomposição térmica do lodo.

Na curva DTG, pode-se observar dois principais picos de perda de massa. No primeiro pico, a perda de massa ocorreu na faixa de temperatura entre 23 e 120 °C, enquanto que no segundo pico a perda de massa ocorreu na faixa de 270 a 380 °C. O primeiro pico está relacionado à desidratação do lodo, em que a água fisicamente adsorvida é perdida da superfície do material (KIM et al., 2022; TORRES et al., 2020). Cerca de 4 % da massa perdida foi observada na curva TG.

O segundo pico pode ser explicado devido à degradação dos carboidratos presentes na amostra. A degradação térmica dos carboidratos (hemiceluloses e celulose) ocorre entre 200 a 400 °C (CHEN et al., 2019). Na faixa de temperatura de 200 a 300 °C ocorre a degradação térmica das hemiceluloses, seguida pela celulose (300 a 400 °C), que possui maior estabilidade térmica (MALAISKIENE et al., 2018b; RODRIGUES et al., 2021). Cerca de 70% da massa perdida foi observada na curva TG para o segundo pico. O elevado teor de açúcares (83,7%)

encontrado no lodo (Tabela 2) justifica essa grande perda de massa. Vale ressaltar que ocorre degradação da celulose em temperaturas superiores à 400°C, devido a sua cristalinidade (DODDAPANENI; PÄRN; KIKAS, 2022; PRERADOVIC; PAPUGA; KOLUNDŽIJA, 2023).

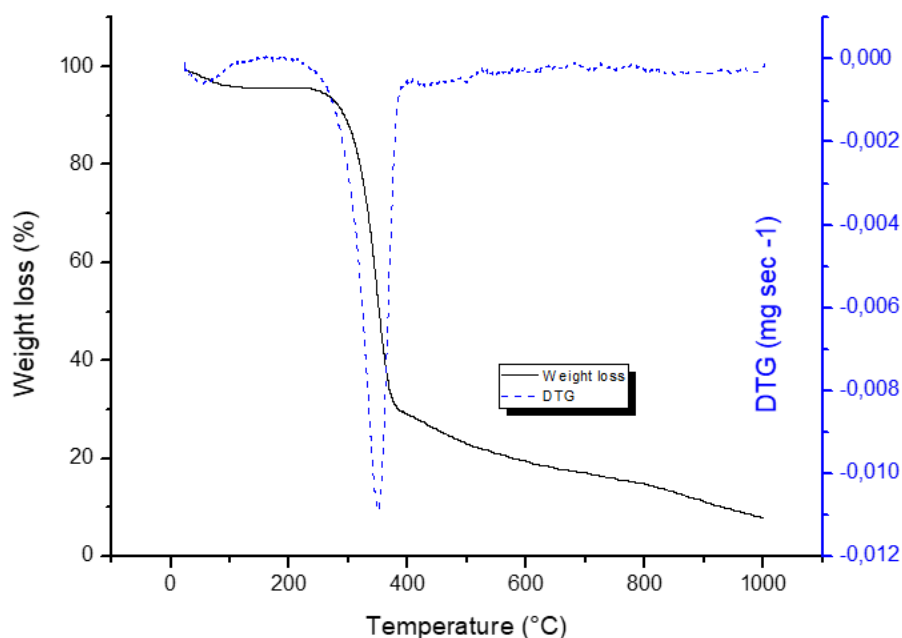


Figura 4.4 Curva termogravimétrica (TG/DTG) com fluxo de nitrogênio sintético (50 mL min⁻¹) e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ lodo primário.

Fonte: Autor.

A degradação da lignina ocorre em uma ampla faixa de temperatura (100 a 900 °C), o que justifica a ausência de pico em sua curva DTG (RODRIGUES et al., 2021; YARAS, 2020). Vale salientar que o lodo primário deste estudo tem aproximadamente, 5% de lignina total.

As análises termogravimétricas colaboram para fornecer informações valiosas sobre a degradação térmica da matéria orgânica presente no lodo primário *in natura*. A faixa de temperatura de 270 a 380 °C apresentou a maior perda de massa, evidenciada pela degradação parcial dos carboidratos, principalmente das hemiceluloses. As hemiceluloses são um dos principais componentes da biomassa e são conhecidas por terem uma estabilidade térmica mais baixa do que outros constituintes da biomassa, como celulose e lignina (DODDAPANENI; PÄRN; KIKAS, 2022; PRERADOVIC; PAPUGA; KOLUNDŽIJA, 2023). Portanto, a degradação parcial das hemiceluloses nessa faixa de temperatura contribui para os estudos de torrefação de lodo primário *in natura* e no aumento do poder calorífico do lodo (Tabela 4.1).

3.2 Propriedades dos lodos torrificados

3.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho - FTIR

A análise de espectroscopia no infravermelho (FTIR) foi realizada para o lodo *in natura* (referência) e para os lodos torrificados (Figura 4.5).

O espectro FTIR obtido da amostra de lodo primário *in natura* apresentou vários picos indicando a presença de grupos funcionais (hidroxila, carbonila, hidrocarbonetos alifáticos, entre outros) presentes no lodo. A interpretação desses picos forneceu informações valiosas sobre a composição do lodo primário. O lodo primário *in natura* possui componentes orgânicos e inorgânicos.

Não foram observadas diferenças nas bandas entre a referência e os tratamentos de 260 °C (20, 40 e 60 minutos), 290 °C (20, 40 e 60 minutos) e 320 °C (20 e 40 minutos). Dessa forma, destaca-se os espectros do lodo *in natura* com o tratamento térmico mais drástico (320°C por 60 minutos) (Figura 4.5i).

Várias bandas foram identificadas no lodo *in natura* (referência), correspondendo à ν O-H (3303 cm^{-1}), ν C-H (2886 cm^{-1}) ν C=O (1691 cm^{-1}), ν C=C (1591 cm^{-1}), ν O-C (1033 cm^{-1}) e ν C-H (833 cm^{-1}). A primeira banda, em 3303 cm^{-1} , está relacionada à vibração axial da ligação O-H da água adsorvida, nos fenóis, ácidos orgânicos, grupos NH e, com o alongamento =CH (DEMUNER et al., 2020; KOWALSKI et al., 2018; SHARMA et al., 2021; YADAV; CHANDRA, 2018).

A banda em 3303 cm^{-1} representa o estiramento simétrico de O-H de ligações H. A banda em 2886 cm^{-1} representa o estiramento simétrico de C-H de ligações CH e CH₂ nos carboidratos e, em menor extensão, na lignina (CHEN et al., 2011; GUIMARÃES et al., 2015; MARTINEZ; SERMYAGINA; VAKKILAINEN, 2021). A banda em 1691 cm^{-1} representa os estiramentos C=O em cetonas, aldeídos, ácido carboxílico e ésteres (LATHAM et al., 2021; SHARMA et al., 2021).

Os estiramentos C=C aparecem na banda em 1626 cm^{-1} . Isso evidencia a presença principalmente de porções aromáticas, como benzeno, tolueno e xileno (YADAV; CHANDRA, 2018; ZHAO et al., 2014).

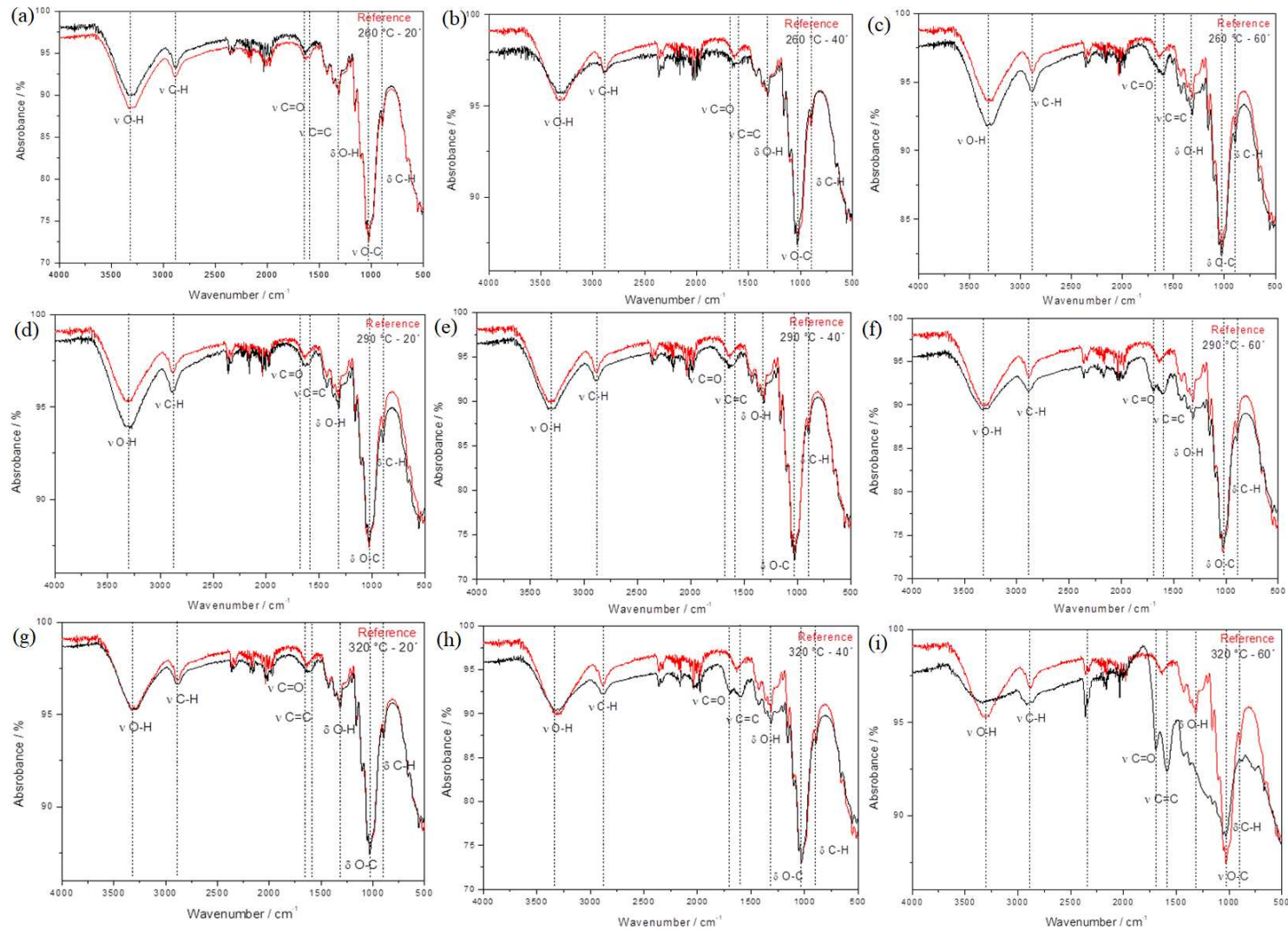


Figura 4.5 Espectros de lodo *in natura* (referência) e para os lodos torreficados a 260°C por 20' (a), 260°C por 40' (b), 260°C por 60' (c), 290°C por 20' (d), 290°C por 40' (e), 290°C por 60' (f), 320°C por 20' (g), 320°C por 40' (h) e 320°C por 60' (i), na região do infravermelho.

Fonte: Autor.

A banda em 1591 cm^{-1} representa às vibrações esqueléticas aromáticas ao estiramento de C=O (FANG et al., 2017b; MELRO et al., 2020). A banda em 1033 cm^{-1} é o alongamento simétrico C-O, sendo ligações de álcoois primários existentes nas moléculas de celulose, hemiceluloses, lignina e geralmente também corresponde a ácidos carboxílicos (DEMUNER et al., 2020; MARTINEZ; SERMYAGINA; VAKKILAINEN, 2021; YADAV; CHANDRA, 2018). A banda em 833 cm^{-1} é referente à deformação O-H fora do plano (FANG et al., 2017b; MELRO et al., 2020).

Após o tratamento térmico mais drástico (320°C por $60'$) do lodo, houve significativa redução da intensidade da banda em 3303 cm^{-1} e em 1334 cm^{-1} , devido a perda de grupos hidroxílicos durante o processo e desidratação da celulose. Essa redução está associada a degradação das ligações C-O nos carboidratos e, em menor grau, na lignina (DODDAPANENI; PÄRN; KIKAS, 2022; MARTINEZ; SERMYAGINA; VAKKILAINEN, 2021).

O estiramento simétrico C-H de ligações CH e CH₂ (2897 cm^{-1}) ainda é observado no lodo torreficado. Isso evidencia a presença de celulose nas temperaturas de torrefação, o que também ocorreu em 1033 cm^{-1} com o estiramento O-C (DODDAPANENI; PÄRN; KIKAS, 2022; MARTINEZ; SERMYAGINA; VAKKILAINEN, 2021). A banda do estiramento C-H diminuiu de intensidade devido à desidratação e despolimerização com o aumento da temperatura de torrefação (DODDAPANENI; PÄRN; KIKAS, 2022). Observou-se também um aumento de algumas bandas mais definidas em 1691 cm^{-1} (C=O) e 1586 cm^{-1} (C=C), o que sugere a ocorrência da torrefação do lodo em comparação com a amostra de referência. Essas bandas indicam a presença principalmente de ácido carboxílico e benzeno em concentrações elevadas (MARTINEZ; SERMYAGINA; VAKKILAINEN, 2021; SHARMA et al., 2004; ZHAO et al., 2014).

3.2.2 Fracionamento do lodo *in natura* e dos materiais torreficados por Py-GC/MS

Os experimentos Py-GC/MS foram realizados para identificar os principais componentes do lodo *in natura* (referência) e dos materiais torreficados quando submetidos à pirólise. Essa análise foi importante para analisar o efeito do tempo de residência e temperatura de torrefação na composição química dos lodos.

A análise forneceu a identificação de 30 compostos com mais de 90 % de confiança (Tabela 4). Os componentes obtidos na amostra referência e nos lodos torreficados (9 tratamentos), com base na estrutura química, foram divididos em nove classes principais: cetona, furano, glucano, aldeído, ácido, benzeno, fenol, amina e éster, conforme apresentado

nas Figuras 4.6 e 4.8. Os pirogramas da amostra de referência e do lodo torrificado a 320°C por 60' estão destacados na Figura 4.7 (a) e (b), respectivamente, como forma de exemplificação.

Fang et al. (2017) classificou a composição da matéria orgânica do lodo, que consistiu principalmente de gordura, proteína, hemiceluloses, celulose, lignina e extrativos (FANG et al., 2017b). Ao analisar o lodo *in natura*, verificou-se a presença predominante de compostos como ácido acético, aldeído, cetona, furano e glucano, os quais são comumente encontrados na pirólise do lodo primário (TEGANG et al., 2020; ZHENG et al., 2021). Esses compostos são gerados durante a análise de Py-CG/MS devido a degradação dos carboidratos.

No tratamento referência foram observados 15,2 % de cetonas, 3,7 % de furanos, 26,8 % de glucanos, 9,3 % de aldeídos, 35,7 % de ácidos, 0 % de benzenos, 3,7 % de fenóis, 4 % de aminas e 1,7 de ésteres (Figura 4.8). No material torrificado (320 °C por 60 minutos), esses valores foram de 2,9 % de cetonas, 0 % de furanos, 0 % de glucanos, 1,1 % de aldeídos, 75,5 % de ácidos, 3,5 % de benzenos, 14,8 % de fenóis, 0 % de aminas e 2,2 de ésteres.

A degradação de cetonas, de furanos, de glucanos e de aldeídos evidencia que esses compostos são provenientes, principalmente, dos carboidratos (hemiceluloses e celulose) degradados durante o tratamento térmico (BARBOSA et al., 2008; BRUMANO et al., 2020; CHEN et al., 2019; DODDAPANENI; PÄRN; KIKAS, 2022).

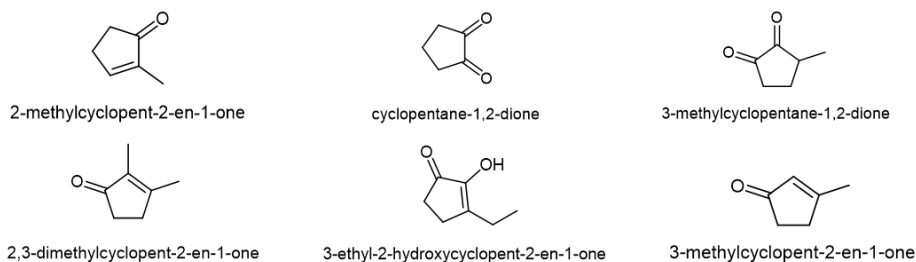
Na classe das cetonas, furanos e aldeídos, houve uma tendência de maior percentual na referência, nos tratamentos nas temperaturas de 260 e 290 °C e no tratamento de 320 °C por 40', com média de 24, 4,4 e 12,3%, respectivamente. O tratamento a 320 °C por 20' apresentou um conteúdo de cetonas de 5,7%, furano de 1,1% e aldeído de 3,2 %. O tratamento a 320 °C por 60' apresentou um conteúdo de cetonas de 2,9%, ausência de furano e aldeído de 1,1 %.

Tabela 4.4 Resultados Py-GC/MS do lodo primário *in natura* e torreficados, com a sua porcentagem de área dos compostos

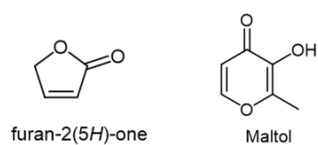
Número de pico	Composto	Classe	Formula	Fragmentos de massa	Referência	Porcentagem de área (%)								
						260 °C			290 °C			320 °C		
						20'	40'	60'	20'	40'	60'	20'	40'	60'
1	acetic acid	ácido	C ₂ H ₄ O ₂	60	1.1	2.5	-	1.4	1.5	-	1.1	-	1.6	-
2	(E)-but-2-enal	aldeído	C ₄ H ₆ O	70	0.7	1.0	1.1	1.0	0.7	0.8	0.7	-	0.7	0.6
3	N,N-dimethylnitrous amide	amina	C ₂ H ₆ N ₂ O	74	2.4	4.1	3.8	3.4	2.9	3.4	2.2	-	2.3	-
4	(E)-2-methylbut-2-enal	aldeído	C ₅ H ₈ O	55/84	0.9	1.2	1.3	1.1	0.9	1.2	1.1	-	1.3	-
5	Succinaldehyde	aldeído	C ₄ H ₆ O ₂	58	3.3	4.9	5.0	4.5	3.8	4.6	3.8	-	4.1	-
6	2-methylcyclopent-2-en-1-one	cetona	C ₆ H ₈ O	53/67/96	0.8	1.3	1.0	1.0	0.8	0.9	1.0	-	0.8	-
7	furan-2(5H)-one	furano	C ₄ H ₄ O ₂	55/84	1.8	2.2	2.6	1.6	1.8	2.4	1.4	-	1.4	-
8	cyclopentane-1,2-dione	cetona	C ₅ H ₆ O ₂	55/69/98	4.1	5.5	6.1	4.9	4.5	5.9	4.9	-	5.5	-
9	3-methylcyclopentane-1,2-dione	cetona	C ₆ H ₈ O ₂	55/69/112	3.0	5.1	4.6	4.2	3.7	4.7	3.9	2.1	4.1	-
10	2,3-dimethylcyclopent-2-en-1-one	cetona	C ₇ H ₁₀ O	67/110	0.4	0.7	0.3	-	0.5	0.4	0.5	-	0.4	0.8
11	Maltol	furano	C ₆ H ₆ O ₃	55/71/126	0.4	0.6	0.5	0.6	0.5	-	-	0.6	-	-
12	3-ethyl-2-hydroxycyclopent-2-en-1-one	cetona	C ₇ H ₁₀ O ₂	55/69/83/126	0.8	1.4	1.3	1.3	1.1	1.2	1.1	1.1	1.1	-
13	Decanal	aldeído	C ₉ H ₁₉ CHO	57/70/82/112	0.7	-	-	-	-	0.8	0.5	1.8	-	-
14	Catechol	fenol	C ₆ H ₆ O ₂	64/110	1.1	0.9	1.3	0.9	-	1.1	1.4	-	-	-
15	1,4:3,6-dianhydro- α -D-glucopyranose	glucano	C ₆ H ₈ O ₄	57/69	1.9	3.0	-	2.8	3.6	2.5	2.9	3.6	3.3	-
16	toluene	benzeno	C ₇ H ₈	91	-	-	-	-	-	-	1.0	2.5	4.9	1.9
17	3-methylcyclopent-2-en-1-one	cetona	C ₆ H ₈ O	53/67/96	-	0.9	0.8	0.7	0.6	0.8	0.7	-	0.8	0.8
18	phenol	fenol	C ₆ H ₆ O	66/94	-	-	0.9	0.6	0.5	-	-	-	0.8	1.8
19	o-cresol	fenol	C ₇ H ₈ O	79/108	-	-	0.3	0.7	0.5	-	1.1	-	0.5	2.2
20	m-cresol	fenol	C ₇ H ₈ O	79/108	0.7	-	0.6	0.6	0.8	-	-	-	-	2.5
21	2,6-dimethoxyphenol (syringol)	fenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	93/111/139/154	0.4	1.4	1.0	2.1	0.6	1.6	2.7	2.4	1.6	1.6
22	Levoglucosan	glucano	C ₆ H ₁₀ O ₅	60/57/73	14.2	1.4	-	1.1	10.8	2.1	-	14.6	-	-
23	tetradecanoic acid	ácido	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	60/73/129/185	1.7	1.1	1.7	1.9	1.4	2.0	2.3	2.1	2.1	3.8
24	pentadecanoic acid	ácido	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	60/73/87/129/199	1.2	0.5	1.2	1.1	0.8	1.1	1.4	1.5	1.1	2.3
25	palmitoleic acid	ácido	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	55/69/83/97	0.8	-	-	-	-	0.4	0.4	0.6	-	2.5
26	palmitic acid	ácido	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	60/73/129/213/256	12.1	5.0	7.6	10.6	6.2	10.2	13.4	15.0	9.4	22.8
27	hexadecan-1-ol	ácido	C ₂₁ H ₄₄ O	83/89/97/103/299	-	-	-	0.5	-	-	-	0.6	1.0	1.0
28	(E)-octadec-9-enoic acid	ácido	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	55/69/83/97/111	1.5	-	-	-	-	0.5	1.0	1.0	-	3.6
29	stearic acid	ácido	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	60/73/83/97/129/185/241	3.0	1.0	1.4	1.9	1.6	1.9	2.6	3.5	1.6	5.2
30	bis(2-ethylhexyl) phthalate	éster	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	57/149/167	1.0	-	0.9	1.1	1.0	1.3	1.4	2.7	1.2	1.2

Fonte: Autor.

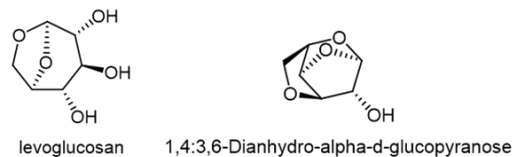
Cetona



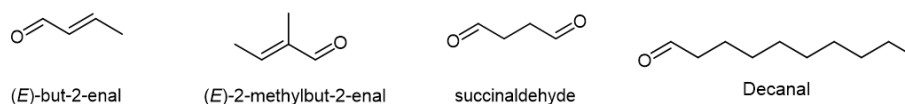
Furano



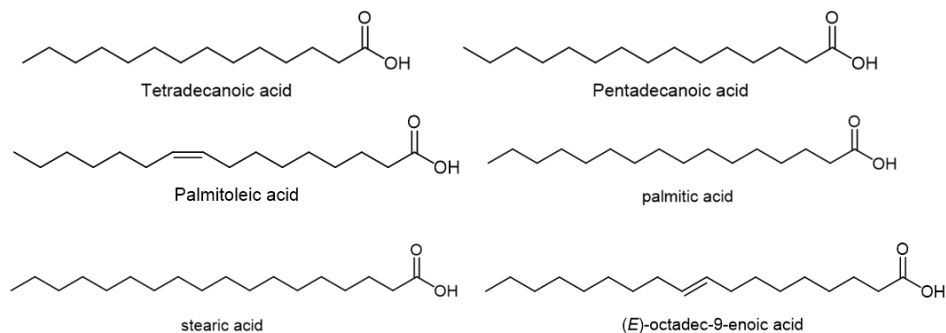
Glucano



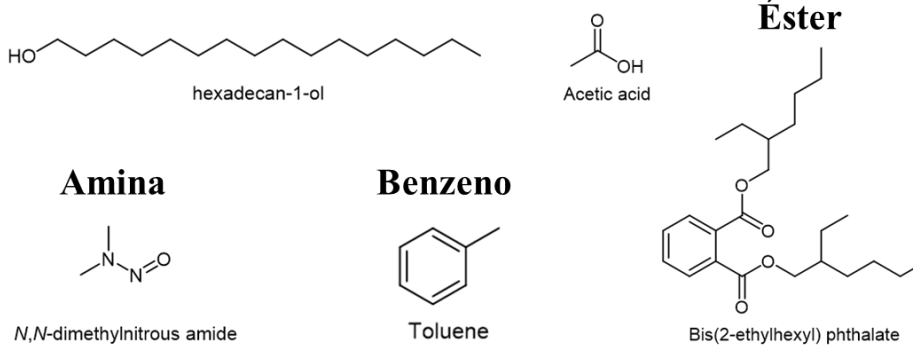
Aldeído



Ácido

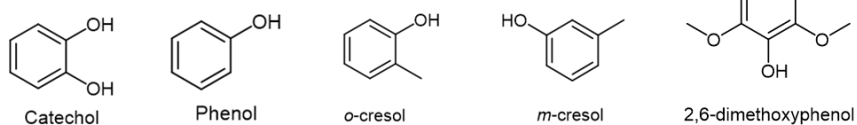


Éster



Amina

Benzeno



Fenol

Figura 4.6 Estruturas químicas das nove classes principais: cetona, furano, glucano, aldeído, ácido, benzeno, fenol, amina e éster.

Fonte: Autor.

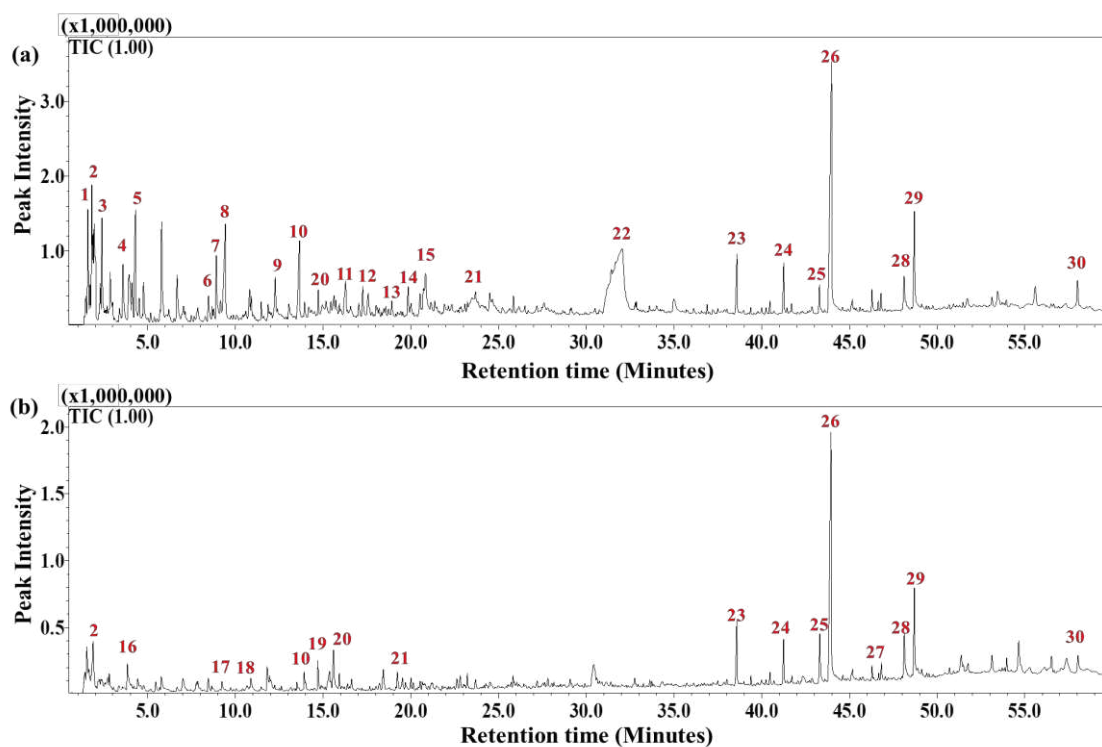


Figura 4.7 Pirograma da amostra de referência *in natura* (a) e do material torreficado a 320 °C por 60' (b).
Fonte: Autor.

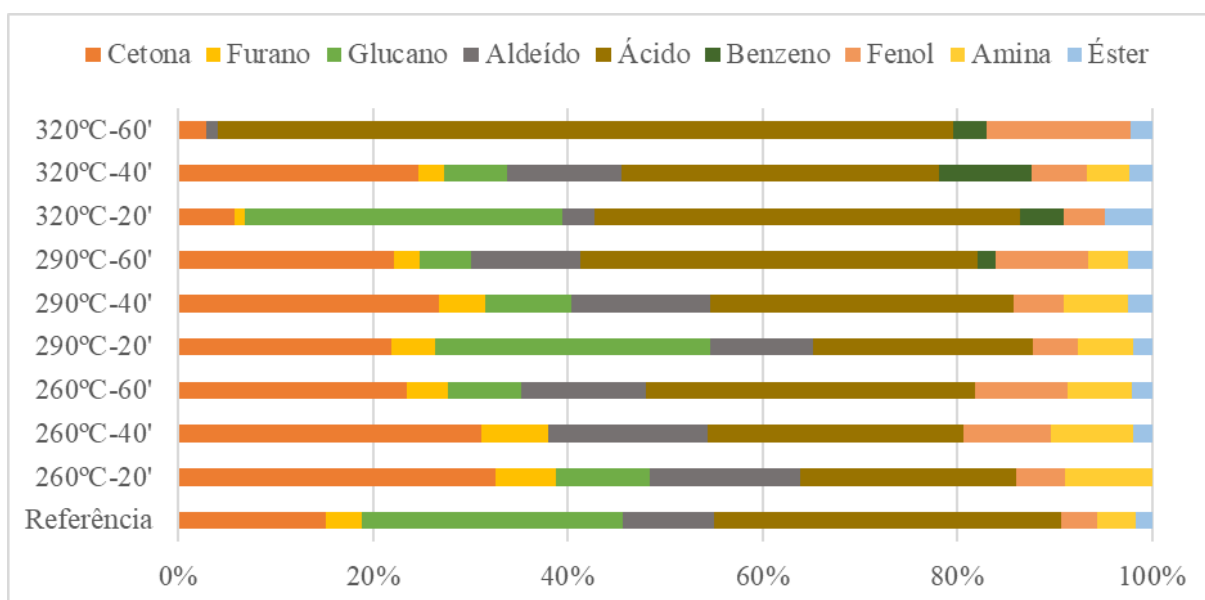


Figura 4.8 Efeito do tratamento térmico na porcentagem das classes de compostos.
Fonte: Autor.

Essas classes de compostos são derivadas principalmente da degradação de hemiceluloses. A degradação térmica deste polímero está na faixa de temperatura de 200 a 300 °C conforme observado no segundo pico da análise termogravimétrica (Figura 4.4) (MALAISKIENE et al., 2018b; RODRIGUES et al., 2021). Isso justifica um maior teor de cetonas, furanos e aldeídos nas amostras torrificadas em uma temperatura mais baixa (260 e 290 °C). À temperatura de 320 °C, esperava-se maior degradação em todos os tempos de torrefação. No entanto, o tratamento 320 °C por 40' apresentou um alto teor desses componentes. Isso pode ser explicado pela heterogeneidade do lodo (LOPES et al., 2018c; ZAMBARE; CHRISTOPHER, 2020b).

Houve uma tendência de maior percentual de glucanos nos tratamentos da referência e a 290 °C por 20' e 320 °C por 20', com média de 28,2%. Os tratamentos a 260 °C por 20' e 60', a 290 °C por 40' e 60' e a 320 °C por 40' apresentaram os menores percentuais, com média de 7,6%. Os tratamentos a 260 °C por 40' e 320 °C por 60' não apresentaram teor de glucana.

Os glucanos são derivados principalmente da celulose. A degradação térmica deste polímero está na faixa de temperatura de 300 a 400 °C conforme observado no segundo pico da análise termogravimétrica (Figura 4.4) (MALAISKIENE et al., 2018b; RODRIGUES et al., 2021). Esperava-se encontrar um teor de glucano na amostra de 260 °C por 40', uma vez que a degradação da celulose começa a 300 °C.

A porcentagem de tolueno (benzeno) nos tratamentos a 290 °C por 60', 320 °C por 20', 320 °C por 40' e 320 °C por 60' foram 1,8, 4,5, 9,5 e 3,5 %. A classe dos benzenos não foi encontrada nos tratamentos de 260 °C para 20, 40 e 60' e 290 °C para 20' e 40'. O fenol presente no lodo pode se degradar em tolueno durante a análise por Py-CG/MS (BARBOSA et al., 2022; CHEN et al., 2019; DEMUNER et al., 2021). A ausência de benzeno nos tratamentos de baixa temperatura é explicada pela concentração de compostos fenólicos à medida que a temperatura e o tempo de residência de torrefação aumentam.

Com o aumento da temperatura e do tempo de residência na torrefação, observou-se maior teor de compostos fenólicos em todos tratamentos térmicos. A porcentagem dos tratamentos a 260 °C por 20', 40' e 60', a 290 °C por 20', 40' e 60' e a 320 °C por 20', 40' e 60' foram 5,0; 9,1; 9,5; 4,7; 5,2; 9,5; 4,3; 5,6 e 14,8%. O aumento dos fenóis é explicado pela estabilidade térmica da lignina, com degradação reduzida à medida que a torrefação avança. Estudos anteriores observaram a mesma tendência de maior degradação das hemiceluloses quando comparada com a celulose e a lignina do lodo de fábrica de celulose e madeiras de fibras longas e curtas durante a torrefação (BARBOSA et al., 2008; BRUMANO et al., 2020; CHEN et al., 2019; DODDAPANENI; PÄRN; KIKAS, 2022).

Os principais produtos gerados a partir da lignina presente no lodo são os fenóis e benzenos (BARBOSA et al., 2022; CHEN et al., 2019; DEMUNER et al., 2021). A classe dos fenóis teve um incremento de cerca de 305% no lodo submetido à torrefação a 320 °C por 60' quando comparado ao lodo *in natura*. Esse aumento de fenóis foi evidente na banda de 1591 cm^{-1} (C=C) no espectro FTIR (Figura 4.8i).

Os ácidos graxos, como o ácido tetradecanóico, pentadecanóico, palmitoleico, palmítico, hexadecan-1-ol, (E)-octadec-9-enoico e esteárico, são compostos orgânicos que possuem longas cadeias de carbono e são frequentemente encontrados em diversos tipos de efluentes, incluindo os provenientes de fábricas de polpa celulósica que são direcionados para o lodo (SHARMA et al., 2021; YADAV; CHANDRA, 2018). Esses compostos presentes no lodo podem ser resultantes do processo de polpação, que envolve a deslignificação e degradação da madeira, ou da transformação de compostos complexos por meio da atividade microbiana durante a movimentação do efluente (SHARMA et al., 2021; YADAV; CHANDRA, 2018). Notavelmente, o ácido palmítico é o principal ácido graxo (Figura 4.7, pico 26) identificado na degradação do lodo e pode ser um derivado de hidrocarboneto menor proveniente da lignina (CHEN et al., 2015; KUMAR; MISHRA; UPADHYAY, 2019; SHARMA et al., 2021). Cerca de 21% desse composto foi observado nos tratamentos térmicos realizados nos lodos.

Na classe dos ácidos, houve uma tendência de menor percentual na referência e nos tratamentos à temperatura de 260 °C e nos tratamentos de 290 °C por 20' e 40' e a 320 °C por 40', com média de 31,1%. Os tratamentos a 290 °C por 60' (40,7%), 320 °C por 20' (43,6%) e 60' (75,5%) apresentaram os maiores percentuais de ácidos. Essa tendência ocorre devido ao fato de que os tratamentos com temperaturas mais elevadas e maior tempo de residência resultam em um maior teor de hidrocarbonetos menores, que são derivados da quebra da lignina (DODDAPANENI; PÄRN; KIKAS, 2022).

Os componentes ácidos tiveram um incremento de cerca de 112% no lodo submetido à torrefação a 320 °C por 60' quando comparado ao lodo *in natura*. Esse aumento foi evidente na banda de 1626 cm^{-1} no espectro FTIR (Figura 4.8i), característica de ácidos carboxílicos com estiramentos C=O (SHARMA et al., 2021).

Os outros componentes encontrados no lodo advêm de produtos do processo kraft, como aditivos do branqueamento e da planta da estação de tratamento de afluente (EPA, 2008; JAVED et al., 2022; LLORCA et al., 2019). O N,N-dimethylnitrous amide é uma amina altamente solúvel em água. Pertence ao grupo das nitrosaminas, sendo um subproduto que é gerado durante o tratamento de desinfecção com desinfetantes à base de cloro (EPA, 2008; LLORCA et al., 2019). Cerca de 4,7%, em média, deste composto foi observado nos

tratamentos (referência e lodos torreficados), provavelmente provenientes de aditivos do branqueamento. Nos tratamentos 320°C por 20 e 60 minutos não foram observados esse composto. O tratamento com maior conteúdo de amina foi o de 260°C por 20 minutos (8,1%).

O Bis(2-etilhexil)ftalato (DEHP) são ésteres de ácido ftálico, composto químico comumente usado como plastificante, principalmente para amaciar plásticos de cloreto de polivinila (PVC). O DEHP é usado em uma ampla gama de produtos, tem sido relatado como um metabólito secundário bioativo potente e migra para o meio líquido, provavelmente vindo do afluente que é captado pela fábrica (JAVED et al., 2022). Cerca de 2,2 %, em média, desse composto foi observado nos tratamentos térmicos (referência e lodos torreficados). No tratamento de 260°C por 20 minutos não foi observado esse composto. A maior porcentagem foi encontrada 290°C por 20 minutos (4,8%).

Esses dois compostos (N,N-dimetilnitroamida e DEHP) são encontrados nos produtos do processo kraft, como aditivos do branqueamento e na estação de tratamento de afluentes, e não são originários do material lignocelulósico. Assim, essas diferenças entre os tratamentos térmicos não ocorreram devido ao processo de torrefação.

4. CONCLUSÕES

A transformação do lodo primário (composto de lignina, celulose, hemicelulose e outros compostos orgânicos e inorgânicos) gerado na estação de tratamento de efluentes de fábricas de celulose kraft em lodos torreficados mostrou-se factível. A torrefação modifica a composição química do lodo, tornando-o mais adequado para uso como combustível.

Os espectros obtidos das análises por FTIR confirmaram a presença de várias bandas correspondentes às ligações O-H, C=O, C=C, O-C e C-H do lodo. A intensidade e a posição dessas bandas confirmaram a presença de estiramentos característicos de materiais lignocelulósicos do lodo e mostrou a diminuição de intensidade de bandas relacionadas a água e elevação dos grupos fenólicos e ácidos no aumento do tempo de residência e da temperatura do lodo torreficado quando comparado ao material in natura.

Os principais compostos obtidos por Py-GC/MS das amostras referência e torreficadas do lodo, com base em sua estrutura química, foram divididos em nove classes principais: cetona, furano, glucano, aldeído, ácido, benzeno, fenol, amina e éster. Com o aumento do tempo de residência e da temperatura do lodo torreficado houve uma redução das classes de cetona, furano, glucano, aldeído. Esses compostos são provenientes, principalmente, dos carboidratos (hemiceluloses e celulose). Os compostos derivados da lignina pertencem às classes dos ácidos,

benzenos e fenóis. Esses compostos tiveram incrementos com o aumento durante o tratamento térmico.

Essas avaliações são informações valiosas sobre a composição química e as propriedades térmicas do lodo, que podem ser usadas para otimizar o processo de torrefação e melhorar a eficiência da produção de energia a partir do lodo primário de fábricas de celulose kraft branqueada.

REFERÊNCIAS

- ABNT. **ABNT NBR 10004 - Resíduos sólidos – Classificação**. Rio de Janeiro: ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2004. Disponível em: <<http://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=936>>. Acesso em: 18 out. 2017.
- ANTUNES, R. A.; DE OLIVEIRA, M. C. L. Corrosion in biomass combustion: A materials selection analysis and its interaction with corrosion mechanisms and mitigation strategies. **Corrosion Science**, v. 76, p. 6–26, 1 nov. 2013.
- ASTM. **ASTM D2015 - Standard test method for Gross Calorific Value of Coal and Coke by the adiabatic bomb calorimeter**. Philadelphia, PA, U.S.A.: ASTM International - American Society for Testing and Materials, 1982.
- BALRAJ, A. et al. Potential use of biomass and coal-fine waste for making briquette for sustainable energy and environment. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 45, p. 63516–63522, 1 dez. 2021.
- BARBOSA, B. M. et al. Structural and chemical characterization of lignin and hemicellulose isolated from corn fibers toward agroindustrial residue valorization. **Cellulose**, v. 29, n. 15, p. 8117–8132, 1 out. 2022.
- BARBOSA, L. C. A. et al. Determinação da relação siringila/guaiacila da lignina em madeiras de eucalipto por pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (PI CG/EM). **Química Nova**, v. 31, p. 2035–2041, 2008.
- BRUMANO, G. C. et al. Investigation of eucalypt and pine wood acid-soluble lignin by Py-GC-MS. **Holzforschung**, v. 74, n. 2, p. 149–155, 1 fev. 2020.
- CABRERA, M. N. Pulp Mill Wastewater: Characteristics and Treatment. **Biological Wastewater Treatment and Resource Recovery**, 29 mar. 2017.
- CHEN, L. et al. Study on pyrolysis behaviors of non-woody lignins with TG-FTIR and Py-GC/MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 113, p. 499–507, 1 maio 2015.
- CHEN, W. et al. Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 4, p. 1804–1811, 1 fev. 2011.
- CHEN, W.-H. et al. Torrefaction, pyrolysis and two-stage thermodegradation of hemicellulose, cellulose and lignin. **Fuel**, v. 258, p. 116168, 15 dez. 2019.
- CHEN, W.-H. et al. Progress in biomass torrefaction: Principles, applications and challenges. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 82, p. 100887, 1 jan. 2021.
- COLODETTE, P. Branqueamento de Polpa Celulósica. Em: **Management of pulp and paper mill waste**. [s.l.] Springer, Cham, 2015. p. 9–17.
- CORRADI, I. S. et al. Effects of localized environment on the eucalypt clones quality aiming kraft pulp production. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, v. 37, n. 2, p. 385–393, 1 jun. 2022.

DEL RÍO, J. C. et al. Determining the influence of eucalypt lignin composition in paper pulp yield using Py-GC/MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Pyrolysis 2004. v. 74, n. 1, p. 110–115, 1 ago. 2005.

DEMUNER, I. F. et al. Study of LCNF and CNF from pine and eucalyptus pulps. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, v. 35, n. 4, p. 670–684, 1 dez. 2020.

DEMUNER, I. F. et al. Determination of chemical modification of eucalypt kraft lignin after thermal treatment by Py-GC–MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 156, p. 105158, 1 jun. 2021.

DIN. **DIN EN 14774-1 - Solid biofuels - Determination of moisture content - Oven dry method - Part 2: Total moisture - Simplified method**. Berlin, BE, Germany: DIN-DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, 2009.

DIN. **DIN EN 15148 - Solid biofuels - Determination of the content of volatile matter**. Berlin, BE, Germany: DIN-DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, 2010a.

DIN. **DIN EN 14918 - Determination of calorific value**. Berlin, BE, Germany: DIN-DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, 2010b.

DIN. **DIN EN 15296 - Conversion of analytical results from one basis to another**. Berlin, BE, Germany: DIN-DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, 2011a.

DIN. **DIN EN 15289 - Solid biofuels – Determination of total content of sulfur and chlorine**. Berlin, BE, Germany: DIN-DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, 2011b.

DIN. **DIN EN 15297 - Solid biofuels – Determination of minor elements – As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, V and Zn**. Berlin, BE, Germany: DIN-DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, 2011c.

DIN. **DIN EN 14775 - Solid Biofuels - Determination of Ash Content**. Berlin, BE, Germany: DIN-DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, 2012.

DINIZ, M. S. et al. Impact of a secondary treated bleached Kraft pulp mill effluent in both sexes of goldfish (*Carassius auratus* L.). **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 45, n. 14, p. 1858–1865, 2 nov. 2010.

DODDAPANENI, T. R. K. C.; PÄRN, L.; KIKAS, T. Torrefaction of Pulp Industry Sludge to Enhance Its Fuel Characteristics. **Energies**, v. 15, n. 17, p. 6175, jan. 2022.

EPA. **Emerging Contaminant- N-nitrosodimethylamine (NDMA). Understanding the operational parameters affecting NDMA formation at advanced water treatment plants**. Boston, USA: EPA-United States Environmental Protection Agency, 2008.

FANG, S. et al. Co-pyrolysis characters between combustible solid waste and paper mill sludge by TG-FTIR and Py-GC/MS. **Energy Conversion and Management**, v. 144, p. 114–122, 15 jul. 2017.

FARIA, B. DE F. H. DE et al. Emulation of field storage conditions for assessment of energy properties of torrefied sugarcane bagasses. **Biomass and Bioenergy**, v. 145, p. 105938, 1 fev. 2021.

GUIMARÃES, M. et al. Starch/PVA-based nanocomposites reinforced with bamboo nanofibrils. **Industrial Crops and Products**, v. 70, p. 72–83, 1 ago. 2015.

HAN, F. et al. Performance, microbial community and fluorescent characteristic of microbial products in a solid-phase denitrification biofilm reactor for WWTP effluent treatment. **Journal of Environmental Management**, v. 227, p. 375–385, 1 dez. 2018.

HONG, S. et al. Enhancement of the nanofibrillation of birch cellulose pretreated with natural deep eutectic solvent. **Industrial Crops and Products**, v. 154, p. 112677, 15 out. 2020.

HU, M. et al. Kinetic study and syngas production from pyrolysis of forestry waste. **Energy Conversion and Management**, v. 135, p. 453–462, 1 mar. 2017.

IBÁ. **Statistics of Brazilian tree industry/ 4th Quarter 2022**. São Paulo/Brasília: IBÁ, 2023. Disponível em: <<https://www.iba.org/datafiles/publicacoes/cenarios/72-edicao.pdf>>. Acesso em: 3 abr. 2023.

IEA. **Global biorefinery status report 2022**. Paris, France: International Energy Agency (IEA) Bioenergy, 2022. Disponível em: <<https://www.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2022/09/IEA-Bioenergy-Task-42-Global-biorefinery-status-report-2022-220712.pdf>>. Acesso em: 24 out. 2022.

ISO. **ISO 16065-2 - Pulps -Determination of fibre length by automated optical analysis - Part 2: Unpolarized light method**. Geneva, Switzerland: ISO - International Organization for Standardization, 2014. Disponível em: <<https://www.iso.org/cms/render/live/en/sites/isoorg/contents/data/standard/06/03/60375.html>>. Acesso em: 18 out. 2017.

JAVED, M. R. et al. The Antibacterial and Larvicidal Potential of Bis-(2-Ethylhexyl) Phthalate from *Lactiplantibacillus plantarum*. **Molecules**, v. 27, n. 21, p. 7220, jan. 2022.

KAMALI, M. et al. Anaerobic digestion of pulp and paper mill wastes – An overview of the developments and improvement opportunities. **Chemical Engineering Journal**, v. 298, p. 162–182, 15 ago. 2016.

KAPUN, T. et al. Engineered invasive plant cellulose fibers as resources for papermaking. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 80, n. 2, p. 501–514, 1 abr. 2022.

KILULYA, K. F. et al. Controlling the release of wood extractives into water bodies by selecting suitable eucalyptus species. **Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C**, 12th WaterNet/WARFSA/GWP-SA Symposium: Harnessing the rivers of knowledge for socio-economic development, climate adaptation & environmental sustainability. v. 50–52, p. 217–223, 1 jan. 2012.

KIM, S. et al. Exploration of effects of CO₂ exposure on the NO_x-removal performance of TiO₂-incorporated Portland cement evaluated via microstructural and morphological investigation. **Journal of Building Engineering**, v. 45, p. 103609, 1 jan. 2022.

KOWALSKI, M. et al. Qualitative analysis of activated sludge using FT-IR technique. **Chemical Papers**, v. 72, n. 11, p. 2699–2706, 1 nov. 2018.

KUMAR, M.; MISHRA, P. K.; UPADHYAY, S. N. Pyrolysis of Saccharum munja: Optimization of process parameters using response surface methodology (RSM) and evaluation of kinetic parameters. **Bioresource Technology Reports**, v. 8, p. 100332, 1 dez. 2019.

LATHAM, K. G. et al. Examination of how variations in lignin properties from Kraft and organosolv extraction influence the physicochemical characteristics of hydrothermal carbon. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 155, p. 105095, 1 maio 2021.

LIU, Z. et al. Ash fusion characteristics of bamboo, wood and coal. **Energy**, v. 161, p. 517–522, 15 out. 2018.

LLORCA, M. et al. Fungal biodegradation of the N-nitrosodimethylamine precursors venlafaxine and O-desmethylvenlafaxine in water. **Environmental Pollution**, v. 246, p. 346–356, 1 mar. 2019.

LOPES, A. DO C. P. et al. Biogas production from thermophilic anaerobic digestion of kraft pulp mill sludge. **Renewable Energy, SI: Waste Biomass to Biofuel**, v. 124, p. 40–49, 1 ago. 2018.

MALAIKIENE, J. et al. The impact of primary sludge from paper industry on the properties of hardened cement paste and mortar. **Construction and Building Materials**, v. 172, p. 553–561, 30 maio 2018.

MARTINEZ, C. L. M.; SERMYAGINA, E.; VAKKILAINEN, E. Hydrothermal Carbonization of Chemical and Biological Pulp Mill Sludges. **Energies**, v. 14, n. 18, p. 5693, jan. 2021.

MELRO, E. et al. Dissolution of kraft lignin in alkaline solutions. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 148, p. 688–695, 1 abr. 2020.

MING, X. et al. Thermal degradation of food waste by TG-FTIR and Py-GC/MS: Pyrolysis behaviors, products, kinetic and thermodynamic analysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 244, p. 118713, 20 jan. 2020.

NAIK, S. N. et al. Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 2, p. 578–597, 1 fev. 2010.

NEIVA, D. M. et al. Potential of Eucalyptus globulus industrial bark as a biorefinery feedstock: Chemical and fuel characterization. **Industrial Crops and Products**, v. 123, p. 262–270, 1 nov. 2018.

NIU, Y. et al. Biomass torrefaction: properties, applications, challenges, and economy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 115, p. 109395, 1 nov. 2019.

POKHREL, D.; VIRARAGHAVAN, T. Treatment of pulp and paper mill wastewater—a review. **Science of The Total Environment**, v. 333, n. 1, p. 37–58, 15 out. 2004.

PRERADOVIC, M.; PAPUGA, S.; KOLUNDŽIJA, A. Torrefaction: Process Review. **Periodica Polytechnica Chemical Engineering**, 9 jan. 2023.

RODRIGUES, B. V. C. et al. Wet route pellets production using primary sludge from kraft pulp mill. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, 2 abr. 2021.

SARRUGE, J. R.; HAAG, H. P. **Análises químicas de plantas**. Piracicaba, SP, Brasil: ESALQ - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 1974.

SCAN. **SCAN- W.9: 89. Organically bound chlorine by the AOX method**: Testing committee, box 5604, S – 11486. Stockholm, Sweden: Scanbdina – VIAN Pouep, Paper and Board, 1 fev. 1989.

SCAN. **SCAN-CM 71:09: Pulps Carbohydrate Composition**. Stockholm, Sweden: SCAN-Scandinavian Pulp Paper and Board Testing Committee, 1993.

SCHORR, D.; DIOUF, P. N.; STEVANOVIC, T. Evaluation of industrial lignins for biocomposites production. **Industrial Crops and Products**, v. 52, p. 65–73, 1 jan. 2014.

SHARMA, P. et al. In-situ toxicity assessment of pulp and paper industry wastewater on *Trigonella foenum-graecum* L: Potential source of cytotoxicity and chromosomal damage. **Environmental Technology & Innovation**, v. 21, p. 101251, 1 fev. 2021.

SHARMA, R. K. et al. Characterization of chars from pyrolysis of lignin. **Fuel**, Fundamental Mechanisms of Biomass, Pyrolysis and Oxidation. v. 83, n. 11, p. 1469–1482, 1 ago. 2004.

SUHR, M. et al. **Best available techniques (BAT)–Reference document for the production of pulp, paper and board**. Seville, Spain: European Commission, 2015.

TAPPI. **Tappi UM 250: Acid-soluble Lignin in Wood and Pulp**. Atlanta, GA, U.S.A: TAPPI - Technical association of the pulp and paper industry, 2000a.

TAPPI. **Tappi T 222 om-02: Acid Insoluble Lignin in Wood and Pulp**. Atlanta, GA, U.S.A: TAPPI - Technical association of the pulp and paper industry, 2000b.

TAPPI. **TAPPI T 266 om-02: Determination of Sodium, Calcium, Copper, Iron and Manganese in Pulp and Paper by Atomic Absorption Spectroscopy**. Atlanta, GA, U.S.A: TAPPI - Technical association of the pulp and paper industry, 2006.

TEGANG, A. S. et al. Characterization of volatile compounds of liquid smoke flavourings from some tropical hardwoods. **Scientific African**, v. 8, p. e00443, 1 jul. 2020.

TORRES, C. M. M. E. et al. Dregs and grits from kraft pulp mills incorporated to Portland cement clinker. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, p. 1–11, 29 jan. 2020.

VIRKUTYTE, J. 4 - Aerobic Treatment of Effluents From Pulp and Paper Industries. Em: LEE, D.-J. et al. (Eds.). **Current Developments in Biotechnology and Bioengineering**. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 103–130.

WANG, S. et al. Pyrolysis behaviour, kinetics and thermodynamic data of hydrothermal carbonization–Treated pulp and paper mill sludge. **Renewable Energy**, v. 177, p. 1282–1292, 1 nov. 2021.

YADAV, S.; CHANDRA, R. Detection and assessment of the phytotoxicity of residual organic pollutants in sediment contaminated with pulp and paper mill effluent. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 190, n. 10, p. 581, 11 set. 2018.

YARAS, A. Combined effects of paper mill sludge and carbonation sludge on characteristics of fired clay bricks. **Construction and Building Materials**, v. 249, p. 118722, 20 jul. 2020.

ZAMBARE, V. P.; CHRISTOPHER, L. P. Integrated biorefinery approach to utilization of pulp and paper mill sludge for value-added products. **Journal of Cleaner Production**, v. 274, p. 122791, 20 nov. 2020.

ZHANG, W.-H. et al. Understanding the role of cellulose fiber on the dewaterability of simulated pulp and paper mill sludge. **Science of The Total Environment**, v. 702, p. 134376, 1 fev. 2020.

ZHAO, J. et al. Thermal degradation of softwood lignin and hardwood lignin by TG-FTIR and Py-GC/MS. **Polymer Degradation and Stability**, v. 108, p. 133–138, 1 out. 2014.

ZHENG, A. et al. Directional valorization of eucalyptus waste into value-added chemicals by a novel two-staged controllable pyrolysis process. **Chemical Engineering Journal**, v. 404, p. 127045, 15 jan. 2021.

CONCLUSÕES GERAIS

O lodo primário e secundário *in natura* possuem características atrativas para serem utilizados como matéria-prima em tratamentos térmicos, representando uma alternativa atraente para fins energéticos devido ao seu alto teor de matéria orgânica, disponibilidade e baixo custo. A conversão da matéria orgânica do lodo em calor e/ou eletricidade é uma abordagem viável. A escolha do método de tratamento térmico dependerá de vários fatores, e o projeto e a operação adequados do processo são essenciais para garantir os melhores resultados.

A substituição da disposição desses materiais em aterros industriais por práticas ecologicamente sustentáveis é uma tendência promissora que está alinhada com as práticas ESG e com as metas propostas pelas ODS. Essa abordagem visa promover uma economia mais circular e sustentável, contribuindo para a redução do impacto ambiental.

A viabilidade técnica e econômica da conversão dos lodos em produtos de maior valor agregado em escala comercial ainda é um desafio. Mais estudos são necessários, visando melhorias e integração de processos para que essa matéria-prima possa ser utilizada de forma eficiente, sustentável e econômica. Os resultados desta pesquisa tendem a ser promissores, visando amenizar ou até mesmo solucionar esse gargalo na indústria de polpa celulósica kraft.