



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**AVANÇOS PARA O DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL DA INDÚSTRIA
DE PAPEL E CELULOSE ATRAVÉS DO GERENCIAMENTO DE SEUS
RESÍDUOS**

WARLEN AGNELO DIAS

Uberlândia – MG

2021



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**AVANÇOS PARA O DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL DA INDÚSTRIA
DE PAPEL E CELULOSE ATRAVÉS DO GERENCIAMENTO DE SEUS
RESÍDUOS**

WARLEN AGNELO DIAS

Monografia de graduação apresentada à
Universidade Federal de Uberlândia
como parte dos requisitos necessários
para a aprovação na disciplina de
Trabalho de Conclusão de Curso do
curso de Engenharia Química

Uberlândia – MG

2021

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA MONOGRAFIA DA DISCIPLINA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO DE WARLEN AGNELO DIAS
APRESENTADA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA, EM 27 DE
MAIO DE 2021.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Juliana de Souza Ferreira
Orientador (FEQ/UFU)

Prof^a Dr^a. Larissa Nayhara Soares Santana Falleiros
FEQ/UFU

Msc. Arthur Godoy Cottas
Doutorando do PPGEQ/FEQ/UFU

DEDICATÓRIA

*Aos meus familiares e amigos,
sobretudo aos meus pais, por
toda força e motivação.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela minha vida, e por ter me dado forças para enfrentar e ultrapassar todos os obstáculos encontrados ao longo dessa caminhada.

Aos meus pais, Geraldo e Maria Aparecida (*in memoriam*), e aos meus irmãos, Walacy e Wallyson, pelo amor, suporte e confiança nos momentos difíceis e pela compreensão nos momentos em que não pude estar presente. Um agradecimento especial aos meus pais por terem feito o possível (e o impossível!) para tornar esse momento real, especialmente minha mãe, que infelizmente não está mais presente entre nós, mas sonhou comigo esse sonho e, desde sempre, é a minha maior inspiração de força, sabedoria, integridade e determinação.

Aos amigos que fiz em Uberlândia, em especial, à Amanda, Bruna, Giovana, Iury, Igor, Guilherme, Larissa, Letícia Alves, Letícia Cristina, Laura, Luis Rodolfo, Patrik, Renata e Tayná pelo carinho e companheirismo, principalmente nos momentos mais difíceis. Saibam que eu aprendi muito com todos vocês. Um agradecimento especial a minha grande amiga Letícia, por estar ao meu lado desde o primeiro dia desta trajetória.

A todos os professores pelas correções, conhecimento e incentivo, seus ensinamentos foram essenciais para meu crescimento pessoal e profissional. Em especial a professora Juliana de Souza Ferreira, que foi minha professora, orientadora de monitoria e me auxiliou no desenvolvimento deste trabalho com muita paciência e dedicação, mesmo de longe. Um agradecimento às minhas professoras do ensino médio, Edna Ferreira da Costa Vieira e Kellen Cristina Masaro Carvalho, pelos conhecimentos compartilhados e por despertarem em mim a paixão pela área de exatas, saibam que vocês foram fundamentais na minha decisão de cursar Engenharia Química.

Ao Programa de Educação Tutorial (PET-EQ), a minha maior conquista na Universidade, pela experiência e oportunidade de conviver com pessoas extraordinárias.

À Universidade Federal de Uberlândia e a Faculdade de Engenharia Química por me proporcionarem um ensino gratuito e de qualidade.

À Pró-Reitoria de Assistência Estudantil (PROAE) pelo suporte e auxílios que foram essenciais para que eu pudesse permanecer em Uberlândia durante esses anos. Enfim, agradeço a todos (as) que, de alguma forma, contribuíram para esta conquista.

*“Educação não transforma o mundo. Educação muda as
pessoas. Pessoas transformam o mundo.”*

(Paulo Coelho)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	ii
SIMBOLOGIA	iii
RESUMO	iv
ABSTRACT	v
1. INTRODUÇÃO	6
1.1. Objetivo:	9
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	10
2.1. Competitividade e Mercado Consumidor de Papel e Celulose.....	10
2.2. Celulose: Estrutura e Características da principal matéria prima do papel	12
2.2.1. Celulose de Fibra Curta	13
2.2.2. Celulose de Fibra Longa.....	14
2.2.3. Celulose de Fibra <i>Fluff</i>	14
2.3. Processo de Produção de Celulose e Papel.....	15
2.3.1. Processo Kraft para produção de Celulose	15
2.3.1.1. Descascamento	17
2.3.1.2. Picagem	18
2.3.1.3. Classificação.....	18
2.3.1.4. Cozimento	18
2.3.1.5. Depuração.....	19
2.3.1.6. Recuperação do Licor Negro.....	20
2.3.1.7. Branqueamento e Secagem	22
2.3.2. Refinação	23
2.3.3. Depuração	24
2.3.4. Aditivação.....	24

2.3.5.	Máquina de Papel	24
2.4.	Controle Ambiental nas Indústrias de Papel e Celulose	25
2.4.1.	Poluentes Atmosféricos	26
2.4.2.	Poluentes Líquidos	27
2.4.3.	Resíduos Sólidos	28
2.5.4.	Controle e destinação final dos poluentes	29
3	TENDÊNCIAS PARA MELHORIAS NA GESTÃO DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE	36
3.1.	Biorrefinarias	36
3.1.1.	Bioetanol.....	37
3.1.2.	Biobutanol	43
3.1.3.	Biogás	44
3.1.4.	Biohidrogênio	45
3.2.	Adsorventes	47
3.3.	Compósitos Verdes	49
3.4.	Construção Civil	50
3.5.	Alternativas de fertilizantes para o solo.....	52
4	CONSIDERAÇÕES FINAIS	53
5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Principais exportadores mundiais de celulose (bilhões US\$). Fonte: IBA (2020)	10
Figura 2.2 - Cinco principais destinos das exportações por produto do setor de árvores plantadas. Fonte: IBA (2020)	11
Figura 2.3 - Principais produções mundiais de celulose. Fonte: IBA (2020).....	12
Figura 2.4 - Equação estrutural da glicose. Fonte: Batista (2018)	13
Figura 2.5 - Fases de preparação da celulose. Fonte: Própria	15
Figura 2.6 - Descrição das etapas envolvidas no processo Kraft. Fonte: Castro (2009) 16	
Figura 2.7 - Descascador de madeira. Fonte: (FEZER, 2021)	17
Figura 2.8 - Picador de madeira. Fonte: LIPPEL (2021).....	18
Figura 2.9 - Fluxograma de recuperação do licor negro. Fonte: Batista (2018).....	20
Figura 2.10 - Hidrapulper. Fonte: METAL SERVICE (2021).....	23
Figura 2.11 - Precipitador Eletrostático. Fonte: MACDARMA (2021).....	30
Figura 2.12 - Separador ciclônico. Fonte: Wikipédia (2021).....	30
Figura 2.13 - Lagoa aerada seguida de lagoa de sedimentação. Fonte: Batista (2018)..	32
Figura 2.14 - Sistema de lodo ativado. Fonte: Batista (2018)	33
Figura 2.15 - Esquema de um aterro sanitário. Fonte: PRS (2021).....	35
Figura 3.1- Etapas para a conversão de biomassa lignocelulósica em bioetanol. Fonte: Branco et al. (2019)	38
Figura 3.2 – Proposta de Processo de Integração entre a produção de papel e celulose e de etanol, baseado em uma polpação química pelo método Kraft (Fonte: Adaptado de Branco et al., 2019).....	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Classificação dos resíduos quanto aos riscos segundo a NBR 10.004.....	8
Tabela 2.1 - Resíduos sólidos oriundos do processo de celulose. Fonte: Batista (2018)	28
Tabela 3.1 – Dados de produção de etanol a partir de diferentes tipos de lodos. Fonte: Dados extraídos de Branco et al. (2019) e Gottumukkala (2016)	41

SIMBOLOGIA

IBA	Indústria Brasileira de Árvores	
$C_6H_{12}O_6$	Glicose	
CO_2	Dióxido de Carbono	
H_2O	Água	
O_2	Gás oxigênio	
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio	
DQO	Demanda Química de Oxigênio	
$Ca(OH)_2$	Hidróxido de Cálcio	
$CaCO_3$	Carbonato de Cálcio	
CaO	Óxido de Cálcio	
Cl_2	Dicloro	
ClO_2	Dióxido de Cloro	
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes	
$NaCl$	Cloreto de Sódio	
$NaOH$	Hidróxido de Sódio	
Na_2S	Sulfeto de Sódio	
NO_3	Nitrato	
NO_x	Óxidos de Nitrogênio	
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente	
SO_2	Dióxido de Enxofre	
Na_2CO_3	Carbonato de sódio	
Na_2SO_4	Sulfato de sódio	
$KMnO_4$	Permanganato de Potássio	
TRS	Compostos de enxofre reduzido total	
H_2S	Sulfeto de hidrogênio	
CH_3SH	Metil mercaptana	
$CH_3S_2CH_3$	Dimetil dissulfeto	
SO_x	Óxidos de enxofre	
[EtOH]	Concentração de bioetanol	g/L
SSF	Hidrólise e fermentação realizadas simultaneamente	
SHF	Hidrólise e fermentação realizadas separadamente	
SSL	Licor obtido no final do processo sulfito (subproduto)	
CH_4	Metano	
OLR	Taxa de carregamento orgânico	$(kg) \cdot (m^3 d)^{-1}$
HRT	Tempo de retenção hidráulica	dias
(S/I)	Razão de substrato/inóculo	
ATP	Trifosfato de adenosina	
C/N	Razão carbono/nitrogênio	
SiO_2	Dióxido de silício	
Al_2O_3	Óxido de alumínio	
Fe_2O_3	Óxido de ferro	

RESUMO

O Brasil é um país altamente eficiente para a produção de celulose, sendo esta a matéria-prima básica para a fabricação de papel. Nos últimos anos, o país se consolidou como o segundo maior produtor de celulose do mundo e um dos dez maiores produtores de papéis. A busca por produtos de maior qualidade e a produção cada vez maior de papel e celulose têm resultado em uma grande quantidade de resíduos gerados pelas indústrias deste setor, o que é um problema ambiental e econômico para nossa sociedade. A destinação correta dos resíduos deve levar em consideração múltiplos fatores, como a presença de metais pesados, propriedades físico-químicas dos poluentes e restrições ambientais. Sempre que possível, a utilização de métodos alternativos de reaproveitamento destes rejeitos é, sem dúvida, a melhor solução a ser adotada. Nesse sentido, os resíduos podem ser utilizados como matéria-prima para a produção de biocombustíveis ou outros produtos de valor agregado. Com base nessa problemática, essa monografia tem como objetivo abordar as tendências de melhorias no gerenciamento de resíduos da indústria de papel e celulose, através da valorização destes em biorrefinarias integradas às fábricas para produção de biocombustíveis e/ou aplicações em outros processos produtivos.

Palavras-Chave: papel; celulose; resíduo; energia; aplicação; biocombustíveis; gestão de resíduos.

ABSTRACT

Brazil is a highly efficient country for the production of cellulose, which is the basic raw material for the manufacture of paper. In recent years, the country has consolidated itself as the second largest pulp producer in the world and one of the ten largest paper producers. The search for higher quality products and the increasing production of paper and cellulose have resulted in a large amount of waste generated by the industries in this sector, which is an environmental and economic problem for our society. The correct destination of the waste must take into account multiple factors, such as the presence of heavy metals, physical and chemical properties of the pollutants and environmental restrictions. Whenever possible, the use of alternative methods of reusing these tailings is undoubtedly the best solution to be adopted. In this sense, waste can be used as an energy source and / or raw material for the production of other value-added products. Based on this issue, this monograph aims to address trends in improvements in waste management in the paper and cellulose industry, through the valuation of these in biorefineries integrated into factories for the production of biofuels and / or applications in other production processes.

Keywords: paper; cellulose; residue; energy; application; biofuels; Waste Management.

1. INTRODUÇÃO

A indústria de papel celulose é um dos principais setores industriais do mundo, visto que seus produtos estão entre as principais *commodities* de exportação em muitos países, sendo que o mercado dos próprios produtos químicos usados nesta indústria tende a aumentar de US\$ 36 bilhões para US\$ 40 bilhões até 2023 (World Paper Mill, 2021).

O surgimento do papel ocorreu em 105 d.C. (século II) na China pelo chinês Ts'aiLun. O processo de produção consistia no cozimento das fibras vegetais não lenhosas, principalmente o algodão, e o papel era obtido após o peneiramento e secagem da pasta formada no cozimento (Teixeira *et al.*, 2017). O processo real de produção de papel foi descoberto apenas em 751, quando técnicos de uma indústria de papel foram capturados e levados para Bagdá, depois de um ataque. Na ocasião, não foi revelada a técnica até que no século XI os árabes introduziram a ideia na Espanha e rapidamente espalhou-se pelo Ocidente (Batista, 2018). A indústria de papel e celulose chegou no Brasil apenas em 1808 com a chegada da família real. Na época, a chegada da corte portuguesa despertou a necessidade de progresso em várias áreas do país, o que ocasionou o surgimento de várias instituições como a Biblioteca Real, Academia Real de Belas Artes, Casa da Moeda e o Banco do Brasil. Como essas instituições demandavam uma grande quantidade de papeis, o Frei José Maurício da Conceição Velloso foi autorizado a inaugurar uma fábrica de papel no Brasil que utilizava a embira¹ como matéria-prima para a extração da celulose. Expandindo a necessidade do produto pelo país, em 1837 uma nova fábrica foi aberta no Rio de Janeiro por André Gaillard, que utilizava máquinas importadas da França, e, em 1841, o escultor Zeferino Ferraz inaugurou outra fábrica na freguesia do Engenho Velho/RJ. No início essas fábricas produziam papeis apenas para pacotes e embalagens, de baixa qualidade. No decorrer do tempo, novas indústrias foram inauguradas, entretanto somente no século XIX que a demanda de papeis no Brasil foi suprida. (Teixeira *et al.*, 2017).

Atualmente, o Brasil é um país que possui alta eficiência na produção de

¹ Embira: nome de uma fibra extraída da casca de algumas árvores, para a confecção de barbantes, cordas ou simplesmente para amarrar alguma coisa.

celulose, matéria-prima fundamental na produção de papel. E apesar de a Indústria Brasileira de Árvores (IBA), registrar que a produção nacional de celulose em 2019 foi de 19,7 milhões de toneladas, 6,6 % menor do que em 2018 (-6,6 %), o Brasil se consolidou como o segundo maior produtor de celulose no mundo, sendo que 75% da produção de celulose (14,7 milhões de toneladas) foi destinada para a exportação. O Brasil também está entre os dez maiores produtores mundiais de papel, cuja produção teve um aumento de 1,0% em 2019, somando 10,5 milhões de toneladas e as exportações de papel também cresceram 7,2% em relação a 2018, registrando um total de 2,2 milhões de toneladas (DCI, 2018, IBA, 2020).

A busca por produtos de melhor qualidade e a crescente produção de papel e celulose, levam as indústrias desse setor a gerar grandes quantidades de resíduos que se tornam problema tanto ambiental quanto econômico para nossa sociedade (Campregher, 2005). Esses resíduos surgem nas áreas mais críticas da indústria, que são o cozimento e o branqueamento. O processo de cozimento gera efluentes com alta turbidez, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), sólidos suspensos, cor e baixas concentrações de oxigênio dissolvido. Já o processo de branqueamento gera efluentes muito coloridos, com mais de 300 compostos orgânicos, principalmente fenóis clorados, contendo muitas substâncias tóxicas para organismos aquáticos, além de apresentarem alta resistência à degradação (Silveira, 2010). Nesse contexto, com o intuito de minimizar o impacto causado pelo descarte incorreto desses resíduos, alternativas de reaproveitamento de rejeitos industriais vêm sendo estudadas para sanar essa problemática.

Como medida de prevenção dos riscos causados pela destinação incorreta desses rejeitos, o Governo Federal, através do Ministério do Meio Ambiente, criou o Plano Nacional de Resíduos Sólidos (Planares, 2012) que aborda os efeitos e impactos dos inúmeros tipos de rejeitos gerados, projetos, programas, planos de metas, alternativas e ações de gestão e gerenciamento passíveis de serem executadas. O Planares abrange os tipos de resíduos da Política Nacional de Resíduos Sólidos (2010) e apresenta uma visão do cenário atual sobre os resíduos gerados no Brasil e uma ideia de como ficará o cenário nacional, internacional e macroeconômico. Como complemento a Legislação Ambiental, foi estabelecido, pela Lei nº 9.433/97, o Plano Nacional de Recursos Hídricos (PNRH) que define os critérios de gestão das águas no Brasil.

A primeira iniciativa a ser realizada ao trabalhar com rejeitos industriais é

classificar o material quanto aos riscos, segundo a norma NBR 10.004/2004. Os resíduos sólidos são definidos como todo resíduo no estado sólido ou semissólido, que resultam de atividades da comunidade de origem: industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços de varrição. Nesta definição, são incluídos os lodos gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, além de determinados líquidos que não podem ser lançados na rede pública de esgotos ou corpos d'água.

Tabela 1.1 - Classificação dos resíduos quanto aos riscos segundo a NBR 10.004

Classe I	Classe II	Classe II A	Classe II B
Perigosos	Não Perigosos	Não Inertes	Inertes
Podem causar sérios danos à saúde pública ou ao meio ambiente por serem inflamáveis, corrosivos, reativos, tóxicos ou patogênicos.	São os resíduos que não apresentam periculosidade, ou seja, riscos ao meio ambiente e a saúde	Possuem propriedades como: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água	Não possuem constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor.

Fonte: ABNT (2004)

A alternativa de aproveitamento de qualquer tipo de resíduo, quando viável, é seguramente a melhor solução a ser tomada. Dessa forma, a destinação adequada de um resíduo leva em conta diversos fatores, como a presença de metais pesados, estado físico e restrições ambientais. Nesse sentido, um resíduo pode ser aproveitado como matéria-prima ou como fonte- energética. No caso de ser aproveitado como matéria-prima, o resíduo pode ser inserido em outro processo produtivo ou introduzido no mesmo processo produtivo que o gerou, como ocorre na reciclagem. (ABNT, 1987)

O aumento da produção de papel e celulose tem correspondentemente gerado mais resíduos, por isso a pesquisa de alternativas ecologicamente corretas para a

reciclagem de resíduos é de extrema importância para o desenvolvimento sustentável do setor. Se não forem tratados de maneira adequada, esses resíduos podem ter um impacto significativo no meio ambiente e causar danos à água, ao solo e ao ar. Portanto, é necessário realizar pesquisas aprofundadas sobre os resíduos para reduzir seu impacto negativo e, não só isso, também buscar métodos de reciclagem desses rejeitos (Simão *et al.*, 2017). Nesse contexto, em uma situação como essa é fundamental que o engenheiro químico aplique seus conhecimentos propondo alternativas eficazes que utilize como matéria-prima o rejeito oriundo da fábrica. Ademais, esse trabalho é uma maneira de retornar à sociedade o conhecimento adquirido e acumulado no curso de graduação, que é a verdadeira essência da universidade brasileira.

1.1. Objetivo:

Nesse contexto, o objetivo deste trabalho é abordar as tendências de melhorias no gerenciamento de resíduos da indústria de papel e celulose, através da valorização destes em biorrefinarias integradas às fábricas para produção de biocombustíveis e/ou aplicações em outros processos produtivos.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Competitividade e Mercado Consumidor de Papel e Celulose

Chaves *et al.* (2019) destacaram que o setor florestal ocupa a quarta posição na classificação do valor das exportações do agronegócio brasileiro, perdendo apenas para os complexos soja, carne e sucroalcooleiro. Esse segmento gerou uma receita bruta de R\$97,4 bilhões em 2019, um crescimento de 12,6% em relação ao ano anterior, sendo responsável por 1,2% do PIB nacional. O saldo do setor foi de US\$ 10,3 bilhões em 2019, o segundo melhor resultado nos últimos 10 anos, mantendo a contribuição do segmento na balança comercial (IBA, 2019).

Levando em consideração esses resultados e a excelente vantagem climática, o eucalipto demora, em média, 7 anos para crescer e o pínus de 15 a 20 anos, colocando o Brasil como um dos maiores competidores de celulose do mundo. Para manter essa posição, as indústrias sempre buscam árvores mais produtivas, com mais fibras e maior resistência às variações climáticas, salinidade e às pragas, além de promover avanços na produção de materiais derivados da madeira e matérias primas para futuras biorrefinarias e para a produção de nanocelulose (BATISTA, 2018).

Sendo assim, grande parte da madeira oriunda do setor florestal é destinada para a produção de celulose e, como pode ser verificado na Figura 2.1, o Brasil ocupa o posto de maior exportador de celulose no mercado mundial, tendo exportado em valor US\$ 1,7 bilhão a mais que o Canadá, segundo colocado em 2019.

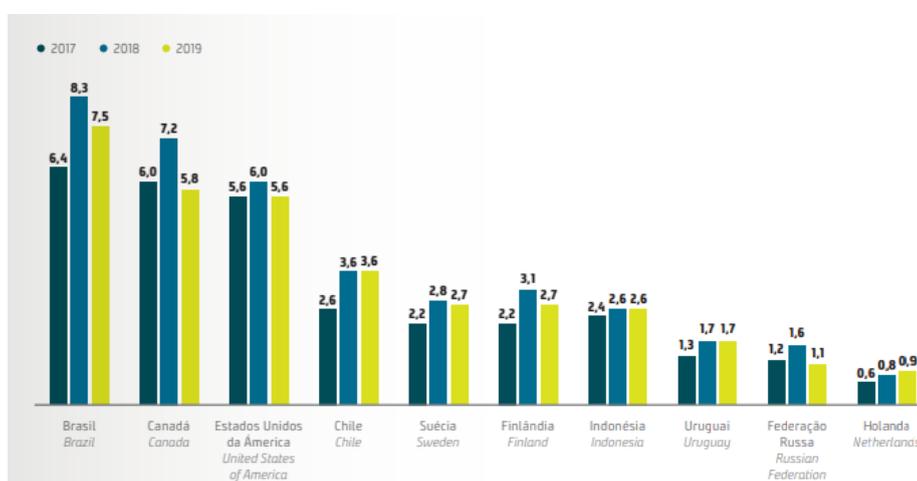


Figura 2.1 - Principais exportadores mundiais de celulose (bilhões US\$). Fonte: IBA (2020)

Os principais destinos das exportações foram China (43%) e Estados Unidos (16%). A celulose representa 66% dos produtos exportados, no setor de árvores plantadas, e o papel 18%, ocupando a segunda colocação desta lista. Os principais destinos das vendas de papel no mercado internacional são para Estados Unidos (10%), Chile (7%), Peru (6%), Paraguai (6%) e 17% para a Argentina. Já os painéis de madeira e madeira serrada e compensada foram exportados em 2019, principalmente, para os Estados Unidos e México (IBA, 2020).

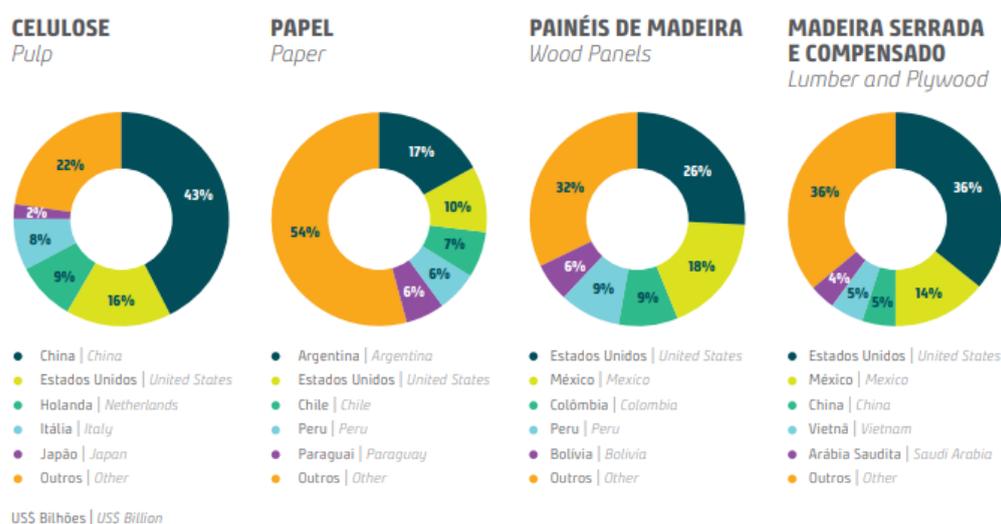


Figura 2.2 - Cinco principais destinos das exportações por produto do setor de árvores plantadas. Fonte: IBA (2020)

Nesse sentido, Brasil segue como referência mundial na produção de celulose. Em 2019 o país atingiu 19,7 milhões de toneladas fabricadas ocupando o segundo lugar no ranking mundial. O segmento nacional segue como um dos mais desejados do mundo pela qualidade e origem ambientalmente correta do produto. De toda a produção, 14,7 milhões de toneladas foram destinadas para exportação; um percentual de 75% do total fabricado. Além disso, vale destacar que o mercado doméstico consumiu 5,2 milhões de toneladas (IBA, 2020).

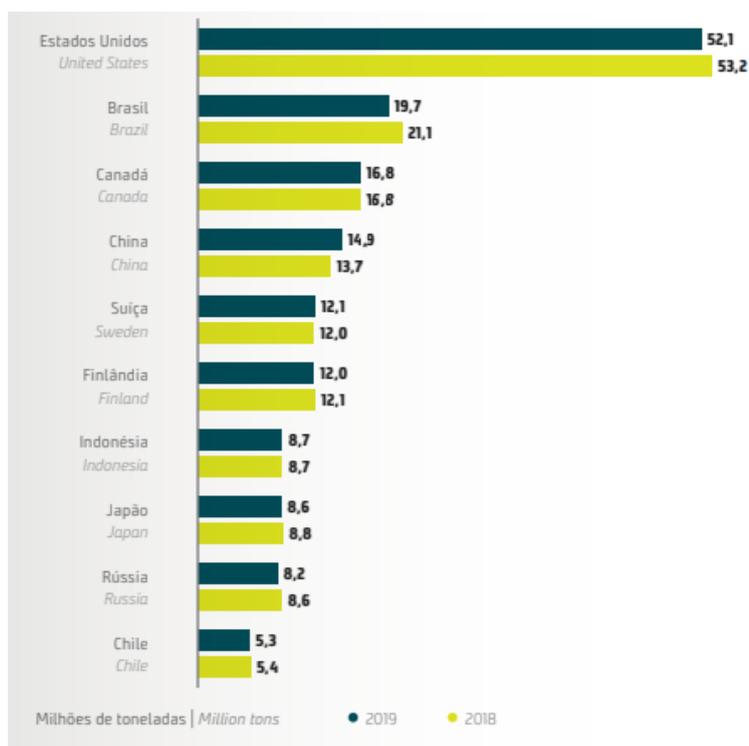


Figura 2.3 - Principais produções mundiais de celulose. Fonte: IBA (2020)

Como dito na seção 1, a produção de papel no Brasil em 2019 foi de 10,5 milhões de toneladas, um aumento de 1,0% em relação ao ano anterior. O principal destino da produção brasileira de papel continua sendo o mercado doméstico, especialmente os papéis para fins sanitários e embalagem, que somaram 1,3 milhões/toneladas (+6,2%) e 5,5 milhões/ton (+2,4%), respectivamente. Por fim, as exportações de papeis cresceram 7,2% em relação ao ano anterior, somando 2,2 milhões de toneladas (IBA, 2020).

Diante desses dados, pode-se inferir que quase todos os tipos de papel e celulose apresentaram aumento no comércio exterior em 2019 e a estratégia de qualificar ainda mais os produtos e torná-los competitivos internacionalmente mostra a importância desse segmento para a economia brasileira.

2.2. Celulose: Estrutura e Características da principal matéria prima do papel

A celulose é um importante componente das células vegetais, obtida por tecnologias e processos específicos. Essa substância natural presente nos vegetais, usualmente chamada de fibra, é a base para a produção de papel (Alves *et al.*, 2015) e é formada por meio de processos fotossintéticos.

Nas reações de fotossíntese realizada pelas plantas, o gás carbônico, a água e a energia do sol retida pela clorofila reagem e produzem oxigênio e glicose (Equação 1) e quando moléculas de glicose se combinam, por unidades de β -glicose, formam polímeros de condensação naturais (polissacarídeos), dando origem à celulose (Figura 2.4):

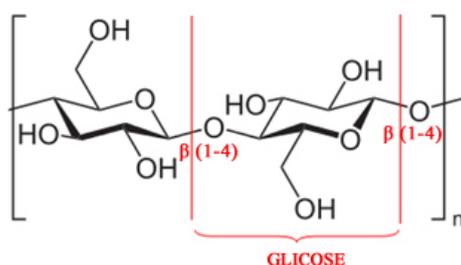


Figura 2.4 - Equação estrutural da glicose. Fonte: Batista (2018)

Na produção de papel são utilizados, principalmente, dois tipos de celulose: **celulose de fibra longa** ou de **fibra curta**; cada uma com diferentes características físicas e químicas. A celulose de fibra longa, com 2 a 5 mm de comprimento, é derivada de espécies coníferas presentes no Brasil como o pínus (*Pinus spp*). Já a de fibra curta é originária principalmente do eucalipto (*Eucalyptus spp*) e possui entre 0,5 a 2 mm de comprimento. Embora utilizadas em pequena escala, outras espécies são utilizadas como fonte de matéria-prima, são elas: o pinho-do-paraná (*Araucaria angustifolia*) e a *Gmelina arbórea* (Batista, 2018).

Atualmente, existem três tipos de celulose disponíveis no mercado: fibra curta (eucalipto), fibra longa (pínus) e *fluff*, que é uma obtida pela conversão da fibra longa de pínus. Essas variedades de fibras resultam em uma multiplicidade de combinações e soluções com o propósito de atender às características de cada tipo de papel: papéis para escrever e imprimir necessitam de resistência e opacidade; produtos de higiene demandam resistência, maciez e capacidade de absorção; papéis especiais, com propriedades específicas, exigem composições sob medida (Klabin, 2020, Tecpel, 2020).

2.2.1. Celulose de Fibra Curta

O Brasil é o maior produtor mundial de celulose de fibra curta (Batista, 2018). Ela pode ser utilizada na produção de diferentes tipos de papel, como os de escrever, imprimir, segmento de *tissue* (papel higiênico, toalhas e guardanapos, principalmente) e

papeis especiais (diversos tipos de filtros e embalagens especiais) pois garante resistência a tração e ao estouro, maciez, resistência a passagem de ar, opacidade e printabilidade. A celulose de fibra curta é produzida a partir de florestas plantadas de eucalipto. (Klabin, 2020)

2.2.2. Celulose de Fibra Longa

A celulose de fibra longa é a única desse segmento 100% fabricada a partir de florestas plantadas de pínus do mercado nacional. A combinação das celuloses de fibras curta e longa resultam em papéis de alta qualidade, garantindo resistência, opacidade e maciez em um único produto (Batista, 2018).

2.2.3. Celulose de Fibra *Fluff*

Atualmente, a matéria-prima utilizada para produção de celulose *fluff* é a celulose de fibra longa (pínus), caracterizada pelo alto poder de absorção (Scheffler et. al, 2017). Esse segmento possui propriedades absorventes e, por esse motivo, pode ser utilizada em produtos higiênicos, como absorvente feminino e de incontinência, fralda infantil e adulta, protetor diário, lenço umedecido, entre outros (Klabin, 2020). No passado, esse tipo de celulose era apenas importado para o Brasil, no entanto em meados do ano de 2015 sua produção foi iniciada no território nacional (Batista, 2018) com o intuito de fornecer, segundo Klabin (2020), “a estabilidade, homogeneidade e a qualidade que o segmento requer, conferindo as melhores propriedades ao produto como baixa energia de desfibramento, alta capacidade e velocidade de absorção, retenção de líquido e uniformidade”.

Com relação a inovação neste setor, a Suzano Papel e Celulose desenvolveu a Eucafluff, celulose *fluff* de fibra curta, mas que possui as mesmas propriedades da celulose *fluff* de fibra longa (Suzano, 2021).

2.3. Processo de Produção de Celulose e Papel

As etapas de preparação da polpa de celulose em um processo industrial ocorrem obedecendo a ordem apresentada na Figura 2.5:



Figura 2.5 - Fases de preparação da celulose. Fonte: Própria

A principal matéria-prima é a madeira, que pode ser transformada em uma massa fibrosa por meio da **polpação química**. Esse processamento consiste em separar as fibras de celuloses dos outros componentes da madeira e pode ser efetuado através dos processos Kraft/Sulfato, Sulfito, Soda, entre outros (Komura, 2015). Nesse sentido, o que difere esses processos de separação são os tipos de reagentes utilizados em cada caso. O processo Kraft ou Sulfato é caracterizado por utilizar reagentes como NaOH, Na₂S e Na₂CO₃ no cozimento dos cavacos, no processo Soda são utilizados compostos alcalinos e o processo Sulfito emprega bissulfeto de cálcio e dióxido de enxofre. Atualmente, cerca de 81% do processamento de madeira é realizado pelo processo Kraft/Sulfato, 12% pelo processo Soda e o restante efetuado por outros processos (Batista, 2018).

2.3.1. Processo Kraft para produção de Celulose

O processo Kraft é a principal tecnologia utilizada para a obtenção de celulose.

Basicamente, a função dessa metodologia é dissolver a lignina com o intuito de liberar as fibras com o mínimo de degradação dos carboidratos (celulose e hemicelulose) possível (Alves *et al.*, 2015). Essa etapa ocorre em meio alcalino, onde os cavacos de madeira (após serem previamente preparados) são aquecidos continuamente em um digestor com o licor de cozimento (Batista, 2018).

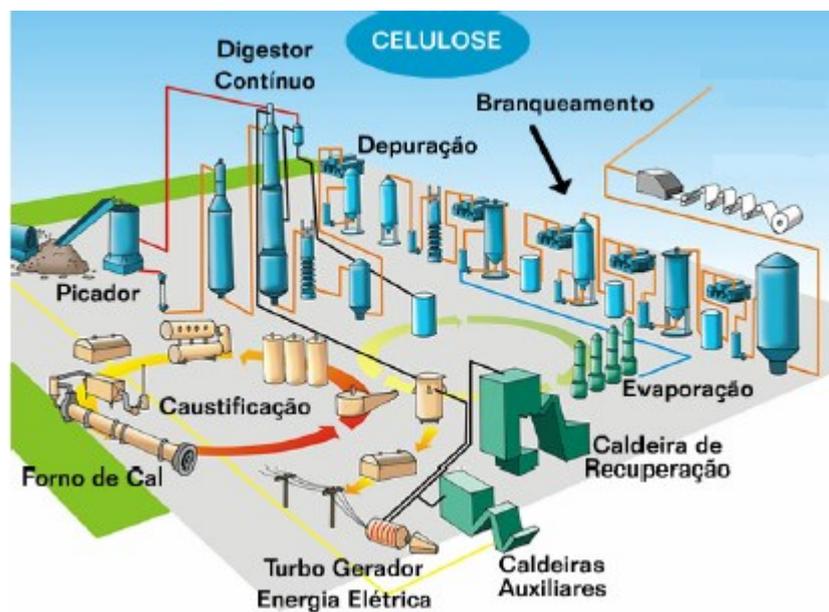


Figura 2.6 - Descrição das etapas envolvidas no processo Kraft. Fonte: Castro (2009)

Segundo Batista (2018) a preferência do processo Kraft no Brasil é justificada pelas suas seguintes vantagens:

- Ciclos mais curtos de cozimento, se comparado a outros métodos;
- Recuperação economicamente viável dos reagentes;
- Produção de pastas de alto rendimento;

Entretanto, essa opção apresenta algumas desvantagens:

- Baixo rendimento de polpação;
- Alto custo de branqueamento;
- Investimento necessário para montagem das fábricas é relativamente alto;
- Odor dos gases produzidos.

Como dito anteriormente, para se obter celulose em uma unidade industrial é necessário transformar a madeira em material fibroso (pasta, polpa ou celulose industrial).

Esse processo de transformação acontece por meio das seguintes etapas: **Descascamento, Picagem, Classificação, Cozimento, Depuração, Branqueamento e Recuperação do Licor**, as quais são indicadas na Figura 2.6.

2.3.1.1. Descascamento

A etapa de descascamento é realizada para reduzir a quantidade de reagentes no processamento de madeira e facilitar a etapa de lavagem e peneiração. Nessa etapa são eliminadas as cascas que possuem um teor de fibras relativamente pequeno e afetam negativamente as propriedades físicas do produto (Teixeira *et al.*, 2017). No mercado, há diferentes tipos de descascadores que podem ser empregados no processo industrial, como: descascador a tambor, descascador de bolsa, descascador de anel, descascador de corte, descascador hidráulico e o descascador de faca (Iesa, 2018).



Figura 2.7 - Descascador de madeira. Fonte: (FEZER, 2021)

As toras de madeira são colocadas no descascador que está em rotação, assim a constante fricção contra a parede do descascador e as outras toras faz com que as cascas se desprendam e sejam descartadas. As cascas referentes ao resíduo industrial podem ser utilizadas como combustível para geração de vapor necessário ao processo, constituindo cerca de 10 a 20% da madeira total processada (Batista, 2018).

2.3.1.2. Picagem

O objetivo dessa etapa é reduzir as toras de madeiras em pequenos fragmentos. Isso é necessário porque os cavacos são reduzidos à tamanhos que facilitam a penetração do licor de cozimento, usado nos processos químicos, e são mais fáceis de serem transportados por correias ou pneumáticamente (Teixeira *et al.*, 2017).



Figura 2.8 - Picador de madeira. Fonte: LIPPEL (2021)

Algumas variáveis da etapa de picagem afetam a qualidade dos cavacos como, por exemplo: direção e velocidade de alimentação do picador; ângulos de corte das facas; velocidade de corte e troca constante de facas (Castro, 2009). Para isso são utilizados picadores de disco com múltiplas facas e picadores de tambor (Batista, 2018).

2.3.1.3. Classificação

Após a picagem, os cavacos são classificados em aceites, finos e superdimensionados. Os aceites são os cavacos com as dimensões padrões para o processamento e são separados para serem utilizados no processo. Os cavacos superdimensionados retornam para o picador e os finos são processados separadamente ou então queimados na caldeira (Castro, 2009 *apud* Batista, 2018).

2.3.1.4. Cozimento

O cozimento ou digestão da madeira se processa em vasos de pressão, conhecidos como cozedores ou digestores. Essa operação pode ser efetuada em regime batelada (descontínuo) ou contínuo (Castro, 2009). Assim, os cavacos de madeira são alimentados nos digestores junto com o licor branco de cozimento, composto por sulfeto de sódio e soda cáustica, e liga-se ao vapor de água. Esse licor é usado para promover a dissolução da lignina.

No processo descontínuo, o período de cozimento leva cerca de 3 horas e a

operação ocorre em alta temperatura e pressão, numa solução a 12,5% de NaOH, Na₂S e Na₂CO₃. Depois da separação, a polpa é lavada e o licor de cozimento, agora denominado licor negro ou lixívia negra, é encaminhado para a estocagem para, posteriormente, iniciar o processo de recuperação das substâncias dissolvidas mediante evaporação e combustão. (Batista, 2018). Já o processo contínuo, os cavacos de madeira e o licor são continuamente alimentados no digestor e atingem a zona de cozimento, onde a temperatura é mantida constante, após atravessarem zonas de temperaturas crescentes. O período de tempo é determinado pelo tempo que os cavacos atravessam a zona, até serem descarregados continuamente do digestor (Castro, 2009).

O grau de cozimento é aferido através da estimativa da quantidade de lignina presente na polpa de celulose, expressa no número de permanganato (Número K). Castro (2009) define o Número K da seguinte forma: A lignina na pasta não branqueada é facilmente oxidada pelo permanganato de potássio (KMnO₄), enquanto a celulose raramente é corroída. Em condições fixas, o KMnO₄ consumido pela polpa de celulose não branqueada pode ser uma boa estimativa do teor de lignina ainda presente na polpa, auxiliando na estimação do grau de cozimento e a quantidade de alvejante necessária durante o processo de branqueamento. Portanto, o número K é um número de referência usado na indústria para verificar o grau de deslignificação de matérias-primas. O valor de K corresponde ao número de mililitros de solução de permanganato de potássio (0,1 N) consumidos por 1 grama de pasta de celulose absolutamente seca.

Para fins analíticos, o número K varia entre 0-40, sendo que para valores acima de 35 isso indica que a pasta celulósica não é capaz de sofrer branqueamento (Castro, 2009). Assim, segundo Pereira (2012) após o cozimento o que se obtém é uma massa de fibras, contendo entre 5 e 10% da lignina presente no início da polpação, chamada de celulose industrial não branqueada ou polpa marrom.

2.3.1.5. Depuração

A depuração é a etapa de limpeza da mistura de celulose. Nessa operação são retirados corpos estranhos, sujeiras, bolos de massa ou fibras enroladas que afetam a aparência e qualidade da folha de papel (Meller, 2017). Isso porque a polpa que sai do digestor possui fibras e licor negro impregnado com lignina, hemicelulose e outros compostos solubilizados durante o cozimento (Castro, 2009). Logo, torna-se necessário efetuar a lavagem para separar o licor das fibras. Assim, o licor é enviado para o processo

de recuperação e as fibras são encaminhadas para a etapa de deslignificação ou branqueamento. Atualmente, a lavagem é iniciada no próprio digestor, por meio do deslocamento do licor quente pelo licor frio, tanto em operações batelada quanto em contínuos. Na sequência, a lavagem pode ser efetuada em filtros lavadores, prensas ou difusores (Pereira, 2012, Batista, 2018).

2.3.1.6. Recuperação do Licor Negro

A recuperação do licor negro é uma das etapas mais importantes do processo “Kraft” e tem como principais objetivos:

- I. Recuperação dos compostos inorgânicos na forma de licor branco para ser reutilizado no digestor;
- II. Geração de vapor superaquecido e energia elétrica, visando redução de custos para o processo. (Cardoso, 1998)

Na Figura 2.9 são apresentadas as três etapas do processo de recuperação do licor negro na forma de fluxograma. Na sequência, é relatado as características e procedimentos envolvidos em cada etapa, conforme descrito por Batista (2018) em seu trabalho.

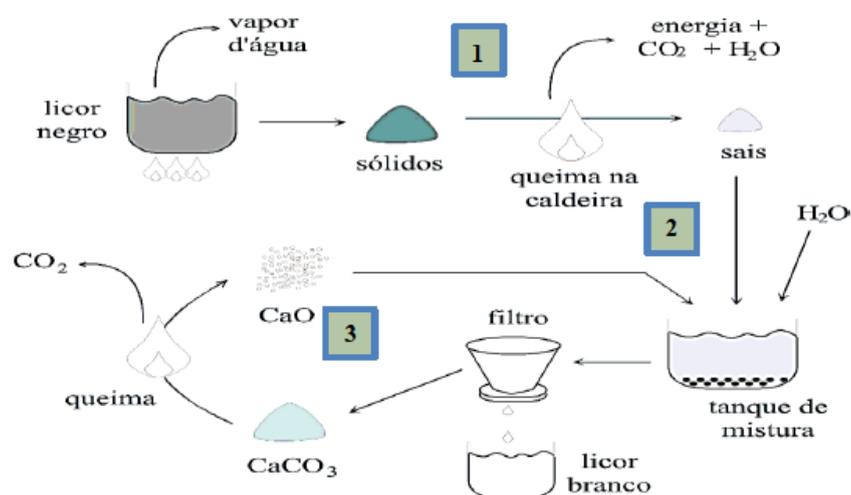


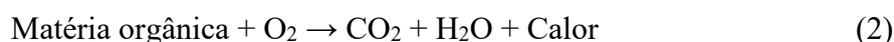
Figura 2.9 - Fluxograma de recuperação do licor negro. Fonte: Batista (2018)

Primeira etapa:

Primeiramente, é feita a remoção da água do licor negro. Isso porque o licor negro fraco, efluente da etapa de cozimento, é composto por apenas 14% de sólidos e precisa ser concentrado e fervido, até evaporar a água, antes de seguir para as próximas etapas.

Nesse sentido, esse licor é gradativamente concentrado em um sistema de Evaporação de Múltiplos Efeitos até atingir uma concentração de 80% de sólidos, passando a ser denominado de licor preto forte.

O NaOH e o Na₂S desejáveis estão presentes no licor preto forte, mas a mistura também possui restos de matéria orgânica indesejáveis que precisam ser removidos. Com o intuito de remover essas impurezas, o licor é queimado em uma caldeira e o calor da combustão é usado para gerar energia para outras partes do processo. Ao queimar material orgânico na presença de oxigênio, gera-se calor, gás carbônico (CO₂) e água (H₂O) conforme pode ser visualizado nas Equações (2) e (3) abaixo:

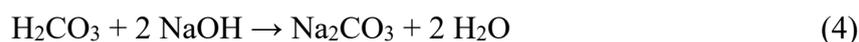


O CO₂ formado reage com H₂O formando ácido carbônico (H₂CO₃):

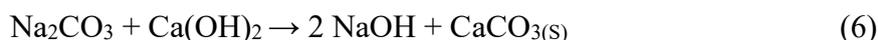


Segunda Etapa:

O ácido carbônico reage com o NaOH presente na mistura, através de uma reação de neutralização, formando Na₂CO₃ e água:



Após toda a matéria orgânica ser queimada na caldeira, restam-se os sólidos Na₂CO₃ e Na₂S. Sendo assim, torna-se necessário transformar o Na₂CO₃ em NaOH. Isso é feito dissolvendo esses sólidos em água na presença de cal virgem (CaO). Quando CaO se mistura com H₂O, forma-se uma suspensão de hidróxido de cálcio, Ca(OH)₂ (5) e este transforma o carbonato de sódio em NaOH (6):



Terceira Etapa:

O Carbonato de cálcio formado na etapa anterior é um sal insolúvel que se precipita e é filtrado. Após a filtração, resta-se uma solução de NaOH e Na₂S, mas para

obter a concentração desejada do licor branco é necessário adicionar uma quantidade maior desses reagentes na solução antes de reaproveitá-la no processo. Além disso, é possível obter a cal virgem (CaO), usada para transformar o Na₂CO₃ em NaOH, queimando o carbonato de cálcio em um forno, reduzindo mais custos para o processo: (Batista, 2018)



2.3.1.7. Branqueamento e Secagem

Para melhorar a qualidade da celulose industrial em termos de alvura, limpeza e pureza química, a polpa passa por um tratamento físico-químico com o intuito de eliminar os grupos cromóforos que conferem cor à pasta celulósica (Pivatto, 2019). As principais fontes de grupos cromóforos presentes na polpa são: lignina modificada no cozimento, subprodutos da degradação da lignina, ácidos hexenurônicos, grupos carbonílicos, extrativos e íons metálicos (Santos, 2017). Nessa etapa, essas fontes de cromóforos são retiradas e/ou alteradas por meio da ação de oxidantes químicos, enzimas ou outros agentes de branqueamento. Esse processo acontece em via úmida através dos múltiplos estágios da sequência de branqueamento (Pereira, 2012).

O branqueamento da polpa é feito em quatro ou cinco estágios e utiliza como agentes químicos o dióxido de cloro, ozônio, oxigênio, peróxido de hidrogênio e ácido peracético (Santos, 2017). No passado, o cloro molecular e o hipoclorito eram comumente utilizados como agentes branqueadores, no entanto esses reagentes foram substituídos por outras alternativas, como o peróxido, devido à formação de subprodutos clorados (Pereira, 2012).

A operação de branqueamento exige um alto consumo de água e, conseqüentemente, gera uma grande quantidade de efluentes carregados de cargas químicas (Pivatto, 2019). A polpa é submetida a um processo de lavagem, entre um estágio ácido e um alcalino, para extração dos resíduos químicos e dos materiais orgânicos fragmentados (lignina, carboidratos, entre outros) pelos agentes de branqueamento. (Pereira, 2012).

Na sequência, a celulose passa novamente por um processo de depuração e vai para a secagem. Nesta etapa, a água é removida da celulose até atingir o ponto de equilíbrio com a umidade relativa do ambiente (90% de fibras e 10% de água) (Batista, 2018). Sendo assim, o principal objetivo desta etapa é remover a maior quantidade de

água da polpa, com o intuito de obter folhas de celulose prensadas em forma de fardos. Após finalizar o processo, os fardos fabricados são enviados para o setor de expedição. (Pereira, 2012).

A celulose pode ser produzida em fábricas integradas com a produção de papel ou vendida como matéria-prima para outras indústrias que fabricam papel e correlatos. Após o término da fabricação de celulose, os seus fardos são encaminhados a uma máquina, através de uma esteira de alimentação, denominada *Hidrapulper* (Alvarenga *et al.*, 2018).



Figura 2.10 - *Hidrapulper*. Fonte: METAL SERVICE (2021)

Esse equipamento possui um formato cilíndrico, com grandes rotores giratórios ao fundo semelhante a um grande liquidificador, e sua função é separar as folhas de celulose misturando-as com água. A mistura resultante assemelha-se à do leite, uma espécie de papa (Batista, 2018). Na sequência, segue as principais etapas do processo de fabricação de papel.

2.3.2. Refinação

Para obter uma maior resistência do produto, é preciso “abrir” e reorientar as fibras da celulose (Castro, 2009). Isso é feito na etapa de refinação, fazendo com que as cadeias de polímeros originais sejam rompidas, deixando-as abertas, e forçando ligações com outras cadeias abertas por pontes de hidrogênio. Isso ocorre por meio da união da parede “danificada” de uma fibra com a outra, fechando a ligação, dando origem a uma rede de fibras com resistência mecânica eficaz capaz de formar uma folha de papel (Teixeira *et al.*, 2017). Entretanto, essas ligações são sensíveis ao meio aquoso e, quando o papel é

exposto à água, a ligação é quebrada e o papel se desfaz. Para reverter essa situação, existem aditivos químicos que impedem a quebra dessas ligações e são usados no processo de produção de papéis resistentes à umidade. O processo de refinação é efetuado em um refinador, um equipamento composto de dois discos face a face que giram em sentidos opostos, aplicando uma tensão de cisalhamento à massa (Batista, 2018).

2.3.3. Depuração

A depuração é uma das últimas etapas antes da entrada na máquina de papel e assemelha-se ao processo feito na fabricação da celulose. Essa operação ocorre nos depuradores e é removida toda a sujeira, areia, partículas metálicas, entre outros, ainda existentes na pasta (Meller, 2017). Além disso, nesta etapa é feito o peneiramento fino, na qual são removidas fibras minúsculas que podem deixar o papel quebradiço. Essas fibras são desprezadas junto com o efluente (Batista, 2018).

2.3.4. Aditivação

Essa etapa é restrita para situações em que é necessário adicionar aditivos, dependendo do tipo de papel que se deseja produzir. Assim, são adicionados compostos que podem ou não impermeabilizar o papel, garantir-lhe maior ou menor brancura, resistência mecânica ou opacidade (Batista, 2018).

2.3.5. Máquina de Papel

Para finalizar, a massa pronta é encaminhada para a máquina de papel. Primeiramente, ela passa pela caixa de entrada, onde a massa é colocada em uma esteira, denominada Tela Formadora, que está em constante movimento. Nessa esteira é definida a espessura do papel, que é controlada pela quantidade de massa alimentada a cada segundo. A alimentação é composta por 5% de massa e 95% de água, sendo que parte da água é removida por uma espécie de aspirador que encontra-se presente no meio da mesa plana (Batista, 2018). Nesta etapa é formada a folha de papel, onde ocorre um

entrelaçamento das fibras garantindo resistência suficiente para que o produto tenha condições de sair da mesa plana e passar pelos vários cilindros ao longo do processo (Alvarenga *et al.*, 2018). Após passar pela caixa de entrada, o papel passa pela prensagem. Nesta etapa, é feita a remoção parcial de água por aspiração e as fibras são apertadas umas contra as outras, diminuindo a espessura e proporcionando maior resistência ao papel. Na sequência, as folhas de papel passam por um cilindro aquecido a vapor, onde é retirada toda a água restante (Castro, 2009). Para finalizar, o produto final passa por um rebobinamento, com o intuito de obter bobinas menores e facilitar o transporte e manuseio nas gráficas. (Batista, 2018)

2.4. Controle Ambiental nas Indústrias de Papel e Celulose

A fabricação de papel e celulose pode afetar o meio ambiente através da derrubada de florestas, geração de ruídos, descarga de poluentes oriundos do processo em corpos hídricos e na atmosfera, entre outras perturbações no ecossistema (Rodrigues, 2018). As matérias primas fibrosas utilizadas na fabricação possuem menos de 50% de celulose, o restante é composto por lignina, hemicelulose, açúcares, álcoois, ácidos orgânicos, sais inorgânicos, entre outros compostos que nem sempre são reaproveitados. Além disso, há perdas de reagentes químicos que também não são integralmente reciclados, logo são descartados nos efluentes líquidos e nas emissões atmosféricas (Cruz, 2017).

Segundo Batista (2018) é extremamente difícil avaliar o impacto dos resíduos gerados pela indústria de celulose e papel no meio ambiente global. No entanto, deve-se ter em mente que nenhum poluente funciona sozinho, mas como parte de um complexo composto por outros reagentes físicos ou químicos, cujo efeito final é o resultado de uma combinação de muitos fatores. A natureza dessa interação não é totalmente compreendida. A primeira condição para prever o impacto ambiental é entender como os resíduos são distribuídos no sistema e, da mesma forma, entender a distribuição após um determinado período de tempo. Além disso, é necessário conhecer a taxa metabólica de poluentes por microrganismos e animais. Os resíduos na produção de celulose e papel contêm uma variedade de compostos com diferentes pesos moleculares e várias características. Esses resíduos são produzidos principalmente em operações de polpação e tratamento de águas residuais (M.C. Monte *et al.*, 2009). As espécies químicas que aparecem nesta complexa mistura não só não estão confirmadas até agora, como também

são difíceis de determinar devido à sua alta reatividade, ou seja, a contínua transformação de compostos (Batista, 2018).

Na conjuntura, estudos recentes demonstram que os compostos encontrados nos efluentes líquidos e nas emissões atmosféricas das indústrias de papel e celulose possuem um certo valor que não pode ser desconsiderado (Cruz, 2017). Nesse sentido, novas técnicas de reciclagem e alternativas de reaproveitamento dos subprodutos desse setor vêm sendo estudadas para minimizar os impactos no meio ambiente. Sendo assim, apesar do interesse econômico há uma importante conscientização das fábricas em proteger o meio ambiente através da minimização das descargas dos resíduos.

2.4.1. Poluentes Atmosféricos

As fábricas de celulose Kraft e de sulfito emitem, principalmente, dióxido de enxofre que, após ser oxidado na atmosfera, forma o trióxido de enxofre (Batista, 2018). Esse gás é lavado pelas chuvas e cai na atmosfera na forma de ácido sulfúrico, que acidifica todo o ambiente. Esse ácido afeta tanto a água quanto a terra, acelerando a corrosão e alterando a vida biológica. Durante o processo de cozimento são emitidos compostos mal-odorosos, constituídos principalmente de sulfeto de hidrogênio e sulfetos orgânicos (Cruz, 2017). Esses gases são extremamente tóxicos e representam um grave problema de poluição (Rodrigues, 2018). Para conter essa problemática, tem-se elaborado várias estratégias com o intuito de reduzir seus efeitos sobre o meio ambiente.

Segundo Cruz (2017) na etapa de branqueamento são emitidos compostos clorados. Entretanto, estes são lançados em menores quantidades e são do tipo difuso, ou seja, não se localizam em algum ponto particular. As poeiras inorgânicas são compostas por carbonatos e sulfatos e, além de representarem perdas processuais, provocam efeitos nocivos a produção e ao meio ambiente. Isso porque o excesso desses poluentes pode aumentar a corrosão de equipamentos e diminuir a transmissibilidade da luz solar, quando em suspensão no ambiente.

2.4.2. Poluentes Líquidos

Os poluentes líquidos presentes na indústria de papel e celulose podem ser classificados em: sólidos suspensos; compostos lentamente e/ou facilmente biodegradáveis; compostos tóxicos; compostos que alteram o pH; íons inorgânicos e resíduos de reagentes químicos auxiliares. As fibras ou partículas fibrosas são os principais sólidos suspensos presentes nos efluentes das indústrias de papel e celulose (Cruz, 2017). A sedimentação desse material em áreas vizinhas ao ponto de descarga é responsável pela formação do gás metano, após a decomposição biológica do leito de fibras (Batista, 2018). Além disso, as fibras finas em suspensão que não sofreram sedimentação podem causar vários danos ao corpo receptor como, por exemplo, aumento da turbidez da água e redução de sua transmitância à luz; sintomas de asfixiamento em peixes, influência em seu crescimento e alteração de sua composição sanguínea, etc (Rodrigues, 2018).

Os teores de compostos facilmente biodegradáveis podem ser estimados por meio da DBO - demanda bioquímica de oxigênio. Essa medida constitui-se na quantidade de oxigênio consumida durante a oxidação bioquímica de matéria orgânica, em determinadas condições, sendo que a maioria dos componentes da madeira dissolvidos na água é facilmente biodegradável (Batista, 2018). De acordo com Cruz (2017) pode-se citar como exemplos de tais compostos a hemicelulose, ácido acético, ácido fórmico, açúcares, que são extremamente nocivos para a vida aquática porque a absorção do oxigênio presente nas águas receptoras afeta as espécies biológicas, ocorrendo conseqüentemente um processo de fermentação.

Já os compostos de biodegradação lenta são mensurados através da DQO – demanda química de oxigênio, e representa a quantidade total de substâncias presentes oxidáveis. Tais compostos são caracterizados por substâncias de alto peso molecular (lignina e carboidrato) e, na maioria das vezes, são coloridos (Batista, 2018). Por esse motivo, os mesmos interferem na penetração de luz e qualidade da água potável e os compostos que possuem uma tendência à absorção por organismos vivos podem acumular-se e causar efeitos biológicos (Cruz, 2017).

Os efluentes das indústrias de papel e celulose, quando não tratados, podem afetar o pH dos corpos receptores. Tanto os valores altos ($\text{pH} > 9$) quanto os baixos ($\text{pH} < 5$) causam danos a vida biológica e intensificam o efeito tóxico dos efluentes (Rodrigues,

2018). Além disso, sais contendo nitrogênio e fósforo atuam como fertilizantes nos receptores, colaborando com o aumento da velocidade de eutrofização, entretanto outros sais inorgânicos dissolvidos geralmente não afetam a vida aquática. (Cruz, 2017)

2.4.3. Resíduos Sólidos

Além dos poluentes líquidos e atmosféricos, as fábricas de papel e celulose geram resíduos sólidos com alto teor de fibras celulósicas. Os principais resíduos inorgânicos gerados são os dregs, grits e lama de cal do processo de recuperação (Batista, 2018). A Tabela 2.1 apresenta os principais resíduos efluentes de cada etapa da fabricação de celulose.

Tabela 2.1 - Resíduos sólidos oriundos do processo de celulose. Fonte: Batista (2018)

Etapas	Resíduos
Descascamento	Casca suja
Picagem dos Cavacos	Serragem
Cozimento	Licor negro Dregs, Grits,
Lavagem	Lodo orgânico
Branqueamento	Lama de cal
Caldeira de Biomassa	Cinzas

Em geral, a maioria dos resíduos gerados nesse setor são classificados como não perigosos (classes IIA e IIB), levando em consideração os parâmetros estabelecidos pela legislação vigente (Rodrigues, 2018) citados na seção I. Esses resíduos podem ser reaproveitados através de técnicas de reciclagem.

- **Casca e Serragem:** Podem ser usadas pela própria fábrica no fornecimento de energia e queima na caldeira, além do uso em compostagem. A serragem pode ser usada também na fabricação de briquetes (Batista, 2018).
- **Lodo Primário:** Oriundo do sistema primário do tratamento de efluentes, possui em sua composição cerca de 50 a 60% de material orgânico (Mielli, 2007) e pode ser usado na fabricação de produtos usados na construção civil, conforme será discutido na seção III. Isso porque o lodo primário contribui no enriquecimento da massa argilosa por um plastificante e colabora na minimização do consumo de combustível durante a etapa da queima, devido à presença de celulose. Ademias,

pode ser aproveitado na compostagem quando misturado à casca (Batista, 2018).

- **Grits:** Produzido na hidratação da cal da recuperação da lama de cal, é composto por areia, calcário, pedregulho e outras impurezas que não reagiram. Pode conter quantidades de CaO, Ca(OH), Na, CO e é usado para a estabilização química nas estradas florestais (Rodrigues, 2018).
- **Cinzas:** Resíduo inorgânico, gerado na combustão de cavacos e cascas, são ricas em potássio e por isso são reutilizadas e aplicadas no solo como nutrientes para as plantas (Rodrigues, 2018).
- **Lama de cal e Dregs:** A lama de cal é oriunda da caustificação da recuperação do licor negro e o dregs é extraído da etapa de clarificação. Ambos podem ser usados como corretivos da acidez do solo. (Batista, 2018).

2.5.4. Controle e destinação final dos poluentes

a. Poluentes Atmosféricos:

Mielli (2007) afirma que existem inúmeras formas de controlar as emissões atmosféricas nos pontos de emissão. Esse controle é feito, geralmente, através de equipamentos projetados especificamente para remover esses poluentes. Na sequência, apresenta-se uma breve descrição dos principais equipamentos utilizados na indústria de papel e celulose.

I. Materiais Particulados

- **Precipitadores eletrostáticos:** Refere-se a equipamentos que transportam as partículas do gás, que possuem cargas elétricas negativas, por meio da atração das mesmas nos eletrodos de placas carregados positivamente. Os materiais particulados são coletados na parte inferior do equipamento. Os precipitadores são muito eficientes e atingem remoções superiores a 99% das partículas presente no gás. Por outro lado, apresentam alto custo de operação e instalação. Estes equipamentos geralmente são empregados nas caldeiras de biomassa, recuperação e forno de cal.



Figura 2.11 - Precipitador Eletrostático. Fonte: MACDARMA (2021)

- **Ciclones:** São separadores inerciais que separam as partículas mais pesadas do gás através da força centrífuga. Os ciclones possuem custos inferiores aos precipitadores eletrostáticos, entretanto apresentam menor eficiência. Geralmente são empregados nas caldeiras de biomassa para remoção de partículas maiores e mais pesadas.

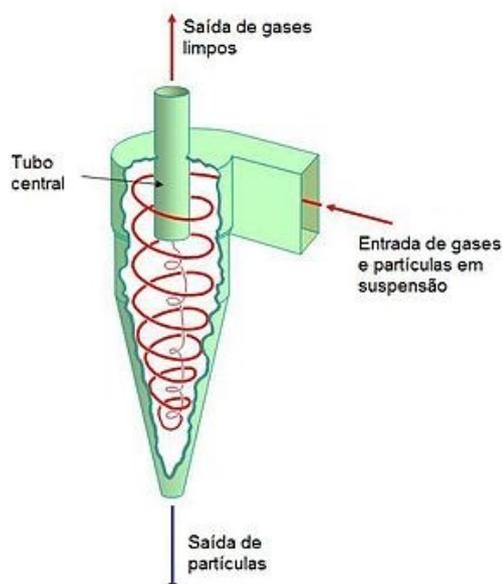


Figura 2.12 - Separador ciclônico. Fonte: Wikipédia (2021)

- **Scrubbers (lavadores de gases):** Utilizam o princípio de funcionamento dos ciclones acrescido à lavagem dos gases utilizando dispersores de água. Existem diversos tipos destes equipamentos no mercado, mas os ciclones múltiplos e lavadores Venturi são os mais utilizados nos tanques de dissolução de fundidos e caldeiras de biomassa. Apresentam eficiência de até 98% de remoção.

II. Compostos de enxofre reduzido total (TRS)

Os compostos de enxofre reduzido total são gerados em digestores, evaporadores e caldeiras de recuperação. São representados por sulfeto de hidrogênio (H_2S), metil mercaptana (CH_3SH), dimetil sulfeto (CH_3SCH_3), dimetil dissulfeto ($CH_3S_2CH_3$) e caracterizam-se pelo mau odor a concentrações bem pequenas (ppb). Além disso, são conhecidos por gerarem sérios desconfortos às comunidades adjacentes as indústrias de celulose Kraft.

Para lidar com as emissões de gases contendo TRS, geralmente, recolhe-se os gases com alta concentração e baixo volume dos equipamentos geradores e encaminha-os para serem incinerados no forno de cal ou em outra unidade de incineração. Ademais, os gases com baixa concentração e grandes volumes das áreas de lavagem da massa escura e tanque de dissolução também são enviados para incineração. O processo de incineração normalmente ocorre no forno de cal, caldeira de biomassa e, eventualmente, na caldeira de recuperação.

III. Compostos Clorados (Cl_2 , ClO_2)

Na conjuntura, as plantas de branqueamento que utilizam compostos clorados na operação são equipadas com *scrubbers*, os lavadores de gases. Logo, os compostos clorados são removidos através do sistema de lavadores de gases.

IV. Óxidos de enxofre e nitrogênio (SO_x , NO_x)

Esses poluentes geralmente são controlados através de condições operacionais específicas.

b. Poluentes Líquidos:

Rodrigues (2018) destaca que o tratamento de efluentes líquidos nas fábricas de papel e celulose é efetuado seguindo quatro etapas distintas:

1. Tratamento preliminar: Nessa etapa, são retirados os sólidos grosseiros. Nas indústrias integradas de produção de papel e celulose pelo processo Kraft são adotados dois tipos de tratamento preliminar: o resfriamento do efluente e remoção

dos sólidos grosseiros. O resfriamento do efluente é necessário porque este chega às estações de tratamento com temperaturas superiores à 45°C, sendo que a temperatura ideal para o tratamento secundário biológico é de 35°C. Logo, o resfriamento deve ser feito antes do efluente entrar no reator biológico.

2. Tratamento primário: O objetivo desta etapa é remover os sólidos em suspensão.
3. Tratamento secundário: Tratamento biológico com o intuito de reduzir a DBO solúvel. Os tipos de tratamento secundário biológicos aplicados nas fábricas de celulose e papel são: Lagoas de estabilização; lagoas aeradas; lodos ativados e filtros biológicos.
4. Tratamento terciário: Responsável por remover poluentes adicionais em águas residuárias antes de sua descarga no corpo receptor. Essa operação também é denominada de polimento. Os processos de tratamento terciário podem ser: Filtração para remoção de DBO e DQO; cloração ou ozonização para remoção de bactérias; absorção por carvão ativado; processos de absorção química que removam a cor (processo da pasta de cal); redução de espuma e de sólidos inorgânicos através do eletro diálise, da troca iônica e da osmose reversa.

Para correção do pH, emprega-se um tanque para equalização com mistura (mecânica ou aerada) e bombas de dosagem contendo soluções ácidas e alcalinas, que estão diretamente associadas a sensores de pH instalados em campo ou em laboratório específico da ETE (Martins, 2014). A remoção de matéria orgânica e sólidos é feito através de sistemas biológicos aeróbios, normalmente representados por lagoas aeradas ou lodos ativados (Batista, 2018).

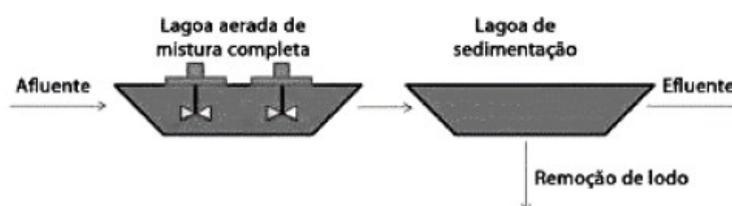


Figura 2.13 - Lagoa aerada seguida de lagoa de sedimentação. Fonte: Batista (2018)

A Figura 2.13 acima ilustra o sistema de lagoa aerada seguida de lagoa de sedimentação. A lagoa aerada é caracterizada por um sistema de aeração mecânica ou difusa, em uma escavação no solo impermeabilizado, de 3,0 a 4,0 metros, por meio do uso de membranas geotêxtis (Batista, 2018). Atualmente, tem-se empregado mais aeração

difusa devido às novas tecnologias com baixo custo de consumo de energia e maiores eficiência de transferência de oxigênio. A taxa de aplicação de carga orgânica volumétrica é de 40 a 60 DBO $\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{dia}$, de acordo com o local da instalação, e o tempo de detenção hidráulico varia de 5 a 7 dias (Martins, 2014).

Após a lagoa aerada é instalada uma lagoa de decantação, com o intuito de sedimentar a biomassa e os sólidos presentes no efluente, para que o mesmo possa ser retirado clarificado. Dentre as vantagens obtidas com o sistema de lagoa pode-se citar baixa geração de lodo e redução nos custos operacionais. Entretanto, esse sistema requer grandes espaços devido ao longo período de detenção hidráulico (Batista, 2018). O sistema de lodo ativado é representado por um tanque de aeração (superficial ou difusa) assim como a lagoa aerada, entretanto a carga orgânica volumétrica é maior, compreendida na faixa de 1,0 a 3,0 $\text{kg DBO}/\text{m}^3 \cdot \text{dia}$ e o tempo de detenção hidráulico é menor, podendo variar de 8 a 24 horas. Na sequência, há o decantador final que possui a mesma função da lagoa de sedimentação, com a diferença do retorno da biomassa; exclusivo do sistema de lodo ativado (Martins, 2014). A estratégia de recirculação do lodo permite que as células fiquem por mais tempo no sistema, 10 a 25 dias, permitindo que a operação empregue mais biomassa e o tempo necessário para oxidação biológica da matéria orgânica seja reduzido. A Figura 2.14 ilustra o sistema de lodo ativado.

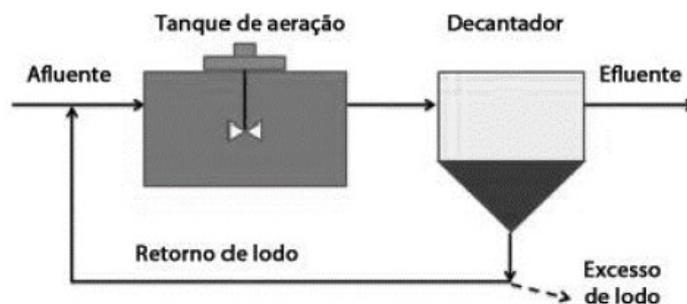


Figura 2.14 - Sistema de lodo ativado. Fonte: Batista (2018)

Como os efluentes brutos da indústria de papel e celulose são pobres em nitrogênio e fósforo, deve-se empregar alguns macronutrientes e micronutrientes antes do tratamento biológico (Batista, 2018).

c. Resíduos Sólidos

Segundo Rodrigues (2018) as indústrias brasileiras cada vez mais priorizam separar, reciclar ou comercializar os seus resíduos ao invés de descartá-los em aterros sanitários. Os aterros sanitários e/ou industrial são locais isolados exclusivos para disposição de resíduos sólidos no solo (Mielli, 2007). Esses rejeitos são classificados de acordo com a NBR 10.004/2004 e o aterro sanitário lhes proporciona um confinamento seguro, em termos de proteção à saúde pública e controle de poluição ambiental. Os resíduos sólidos das fábricas de papel e celulose possuem alto teor de matéria orgânica, originárias principalmente das fibras celulósicas, logo podem ser aplicados na compostagem (Rodrigues, 2018, Batista, 2018). Os resíduos que não podem ser aplicados ou comercializados são descartados nos aterros sanitários.

Na sequência, são apresentados alguns fatores importantes citados por Mielli (2007) que devem ser considerados na implantação de aterros sanitários e/ou industrial.

- I. Escolha de área apropriada onde haja:
 - Baixa densidade populacional;
 - Baixo potencial de contaminação do aquífero;
 - Subsolo com alto teor de argila;
 - Área não sujeita a inundações.
- II. Projeto:
 - Determinar vida útil do aterro;
 - Determinar parâmetros como nível do lençol freático, permeabilidade do solo, dados meteorológicos, entre outros.
 - Sistema de drenagem e controle de chorume.
- III. Operação:
 - Trator de esteira;
 - Compactação (50 cm) e cobertura (15 cm) do resíduo com camada de argila, reduzindo a possibilidade de proliferação de vetores empregando o método de área, trincheira ou rampa.
- IV. Monitoramento:
 - No aterro devem ser monitorados o lençol freático, as águas superficiais, o sistema de coleta e tratamento do percolado ou chorume.
- V. Fechamento

- Os sistemas de monitoramento, coleta e tratamento de percolado ou chorume devem ser mantidos por mais 20 anos após o fechamento do aterro. As áreas aterradas são passíveis de reutilização, mas é necessário um planejamento antecipado sobre a utilidade futura do local.



Figura 2.15 - Esquema de um aterro sanitário. Fonte: PRS (2021)

3 TENDÊNCIAS PARA MELHORIAS NA GESTÃO DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE

Independentemente do tipo de indústria, atualmente há dois conceitos, a respeito da inovação de processos, que defendem a redução de resíduos através do uso inteligente dos materiais e de energia. Esses conceitos são “Produção mais Limpa” e “Ecoeficiência”. Ambos estão relacionados com o impacto dos negócios no ambiente, visando evitar a geração de resíduos e reaproveitar o máximo possível dos materiais dentro do processo, antes do descarte, fazendo com que tenha um aproveitamento melhor da energia e matéria-prima disponível (Leme Júnior *et al.*, 2018). Com isso, as organizações tendem a ser mais competitivas, melhorando a eficiência e a lucratividade, produzindo mais com menos (Gazaniga, 2012).

Baseado nestes conceitos, são relatadas nas próximas seções algumas alternativas de melhorias na gestão, focando em oportunidades e perspectivas de valorização dos resíduos ou subprodutos das fábricas de papel e celulose ao reutilizá-los como matéria-prima para outras indústrias, como as de biocombustíveis, de adsorventes e de compósitos verdes, ou para o setor de construção civil. Outra forma de integração de processos neste contexto, é o uso de resíduos, como lodos de esgoto como fertilizantes de áreas de plantio das unidades florestais destinadas à indústria de papel e celulose, como também o próprio lodo da indústria de papel e celulose aplicado como fertilizando de outros cultivares.

3.1. Biorrefinarias

Na conjuntura, o mundo depende de fontes de energia não renováveis para transporte, aquecimento e/ou geração de energia, uma vez que os combustíveis fósseis contribuem para a degradação ambiental e as mudanças climáticas devido às emissões de gases de efeito estufa (Hay *et al.*, 2017). Os combustíveis fósseis são as principais fontes de energia da atualidade, estimadas em 78,4% do consumo global de energia. Portanto, com o apelo para uma economia verde e o aumento da pressão legislativa, a indústria está cada vez mais em busca de oportunidades para investir na recuperação de resíduos em biorrefinarias (Gottumukkala *et al.*, 2016).

Os biocombustíveis são produzidos a partir de recursos de biomassa comuns, que são geograficamente mais uniformemente distribuídos do que os combustíveis fósseis, o

que pode permitir um sistema de fornecimento de energia autônomo e mais seguro (Branco *et al.*, 2019). As previsões de participação de mercado indicam que haverá um crescimento substancial, atingindo 13% do consumo global de combustível até 2050 (Curci *et al.*, 2016).

Visto que cada tonelada de papel produzida precisa de cerca de 30 m³ de água (Sandberg *et al.*, 2018) e que as águas residuais da fábrica de papel e celulose contêm nutrientes, sólidos em suspensão, compostos orgânicos halogenados e, às vezes, substâncias tóxicas, exigindo o seu tratamento antes de ser despejado no corpo d'água, uma proposta é utilizá-lo como fonte de biomassa na produção de biocombustíveis, representando uma alternativa altamente sustentável, além de aumentar os lucros das fábricas de papel e celulose.

Nesse contexto, bioetanol, biogás, biohidrogênio e biobutanol são quatro dos principais biocombustíveis que estão atualmente sob investigação pelos pesquisadores para valorização dos resíduos da indústria de papel e celulose e serão discutidos com mais detalhes.

3.1.1. Bioetanol

O bioetanol é atualmente o biocombustível mais produzido e pode ser usado puro, substituindo a gasolina, ou em misturas com a gasolina. Os Estados Unidos (EUA) é o maior produtor, 59%, seguido pelo Brasil, que é responsável por 27% da produção global (Branco *et al.*, 2019). O etanol obtido a partir de açúcares e amido é denominado bioetanol de primeira geração, enquanto a biomassa lignocelulósica e as algas produzem bioetanol de segunda e terceira geração, respectivamente (Zabed *et al.*, 2017). Devido ao seu alto teor de polissacarídeos, o lodo efluente das fábricas de celulose e papel pode ser uma matéria-prima interessante para a produção avançada de bioetanol porque os polissacarídeos presentes nesse resíduo são altamente acessíveis à hidrólise enzimática devido ao processamento físico e químico realizado durante a fabricação de celulose e papel (Sebastião *et al.*, 2016). Consequentemente, biorrefinarias poderiam ser integradas às fábricas de celulose e papel existentes para a produção de bioetanol a partir de resíduos e subprodutos gerados (Branco *et al.*, 2019).

Segundo Branco *et al.* (2019), a conversão dos resíduos lignocelulósicos (fibras do efluente líquido e casca suja e serragem dos resíduos sólidos) em bioetanol,

geralmente, começa com uma etapa preliminar de preparação de matéria-prima que envolve limpeza e filtração no caso de lodo efluente ou redução de tamanho por corte, seguido de moagem ou trituração para o caso de resíduos sólidos, consumindo uma grande quantidade de energia. Posteriormente, o processo segue quatro etapas principais conforme mostrado na Figura 3.1: Pré-tratamento, para degradar a rede lignocelulósica em suas frações; Hidrólise, para obtenção de açúcares fermentáveis e pode ser alcançado biologicamente (hidrólise enzimática) ou quimicamente (hidrólise ácida); Fermentação, para converter açúcares em etanol; e, Recuperação e desidratação, para separar e purificar o etanol obtido.

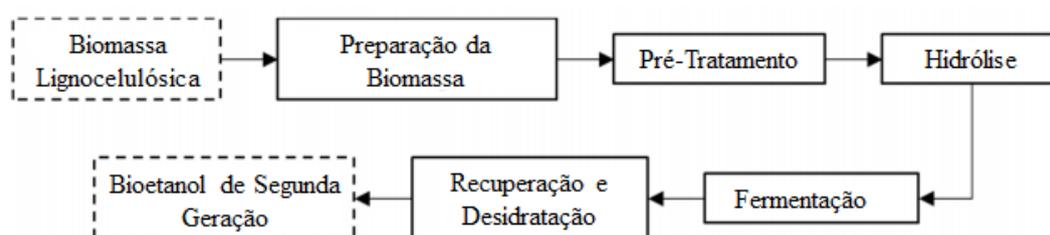


Figura 3.1- Etapas para a conversão de biomassa lignocelulósica em bioetanol. Fonte: Branco et al. (2019)

Estes mesmos autores apresentam uma proposta de adequar as instalações da indústria de celulose e papel em biorrefinarias, visando a integração com a produção de bioetanol e energia. Na Figura 3.2, observa-se que algumas cascas e outros rejeitos gerados no processo inicial de preparação da madeira (por exemplo, galhos, entulhos e cavacos finos) geralmente são queimados para gerar energia. Como a energia usada na fábrica de celulose já é produzida pela queima do licor produzido durante o processo de polpação, a casca e outros resíduos podem ser reaproveitados para a produção de etanol.

A polpação Kraft pode ser aplicada a esses resíduos como um método de pré-tratamento para gerar mais energia na caldeira de recuperação. A polpa resultante desta etapa, assim como, a polpa de baixa qualidade e o excesso de rejeitos produzidos durante o processo de polpação são hidrolisados para a produção de açúcares simples e, finalmente, encaminhados para a fermentação para produção de etanol.

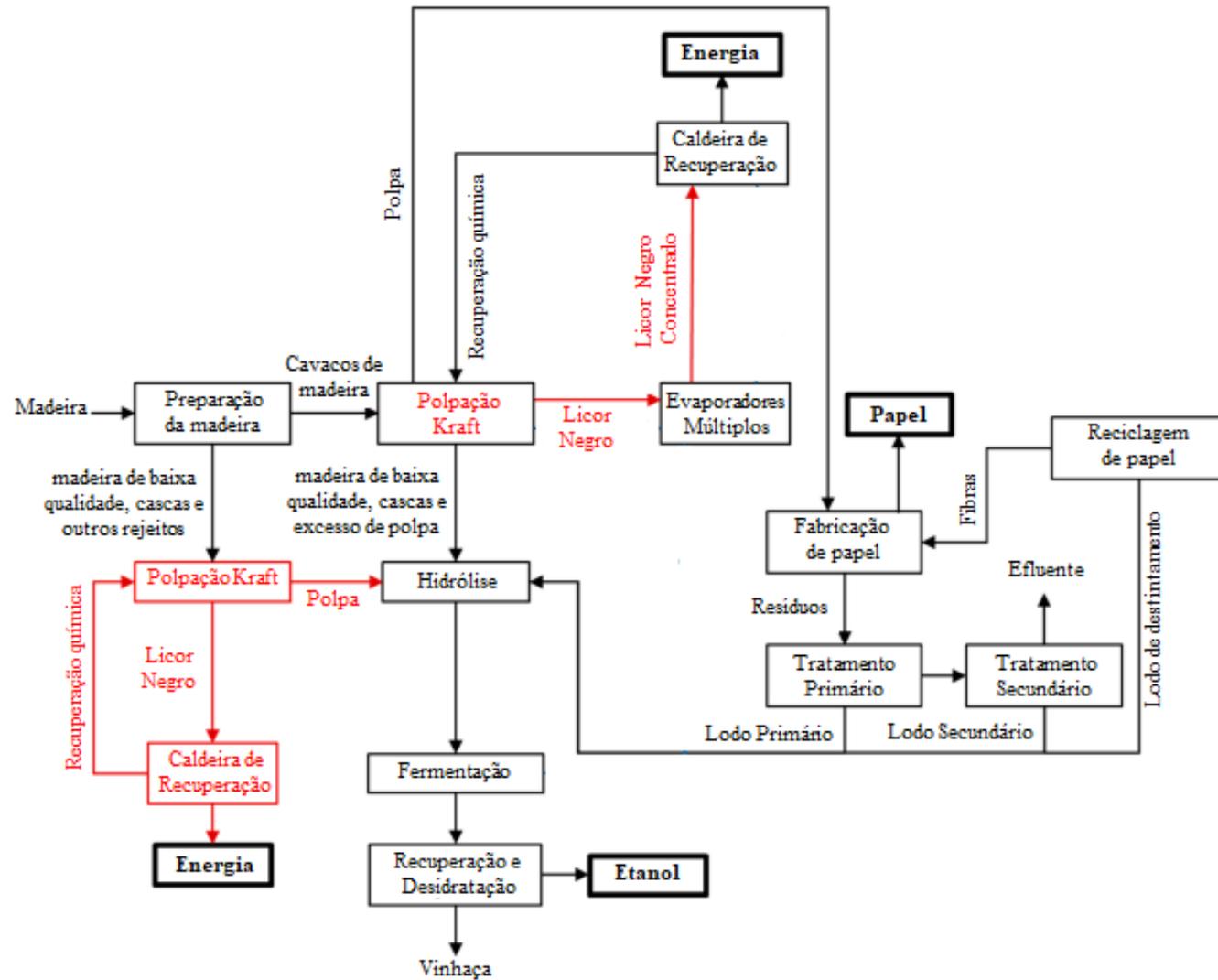


Figura 3.2 – Proposta de Processo de Integração entre a produção de papel e celulose e de etanol, baseado em uma polpação química pelo método Kraft (Fonte: Adaptado de Branco *et al.*, 2019)

Como as fábricas de papel existentes liberam lodos provenientes dos tratamentos primários (físico-químico) e secundários (biológico) e do processo de reciclagem do papel, é possível introduzir esses lodos, que também são alternativas de substrato para a produção de etanol.

Ademais, a possibilidade de obtenção de outros produtos a partir da celulose Kraft pela SSF também tem sido avaliada. Esses produtos podem ser: o ácido cafeico, um precursor para compostos biologicamente ativos; ácido fenilático, aplicado na produção de polímeros farmacêuticos e de base biológica; e ácido D- láctico, uma matéria-prima para a síntese de ácido polilático (polímero polilactato); entre outros (Branco *et al.*, 2019).

Deve-se ressaltar que esta proposta não é restrita ao processo que usa o método Kraft para polpação química, sendo que a polpação sulfito também gera um licor rico em monossacarídeos adequado para a fermentação de etanol.

Mais especificamente para o lodo efluente, sua composição química varia significativamente com o tipo de papel e celulose produzidos. O conteúdo de cinzas no resíduo do papel influencia significativamente nas concentrações finais de etanol, que eventualmente afetará a economia do processo. Para superar estes problemas, as cinzas impregnadas nos efluentes das fábricas de papel e celulose devem ser removidas por lavagem e filtragem antes da conversão do bioprocessamento (Gottumukkala *et al.*, 2016).

Com relação aos trabalhos que avaliaram a produção de etanol a partir do lodo da indústria de papel e celulose pode-se observar os parâmetros estudados: origem e tipo do lodo, tipo de microrganismo, modo de operação e condição de fermentação (SHF² ou SSF³). Uma comparação de eficiência do processo é apresentada na Tabela 3.1.

² Hidrólise e fermentação ocorrem separadamente.

³ Hidrólise e fermentação ocorrem simultaneamente.

Tabela 3.1 – Dados de produção de etanol a partir de diferentes tipos de lodos. Fonte: Dados extraídos de Branco *et al.* (2019) e Gottumukkala (2016)

Tipo de resíduo	Processo	Microrganismo	[EtOH] (g.L ⁻¹)	Rendimento (%)	Produtividade (g.L ⁻¹ .h ⁻¹)	Referência
Kraft	Batelada/SSF	<i>S. cerevisiae</i> ATCC 200062	22,5	66,1	0,19	Kang <i>et al.</i> (2011)
Kraft (sem cinzas)	Batelada/SSF	<i>S. cerevisiae</i> ATCC 200062	24,1	71,0	0,20	Kang <i>et al.</i> (2011)
Reciclado (sem cinzas)	Batelada Alimentada/SSF	<i>S. cerevisiae</i> MH1000	47,72	88,33	0,40	Robus <i>et al.</i> (2016)
Lodo primário	Batelada/SSF	<i>S. cerevisiae</i>	22,7	80,6	0,94	Mendes <i>et al.</i> (2017)
		<i>K. marxianus</i> NCYC 1426	20,7	73,7	0,86	
	Batelada Alimentada/SSF	<i>S. cerevisiae</i> (baker yeast)	40,7	32,4	0,52	
		<i>K. marxianus</i> NCYC 1426	24,2	18,8	0,31	
Lodo primário	Batelada/SSF	<i>S. cerevisiae</i> ATCC 26602	41,7-41,9	48,9-49,4	0,78-0,80	Mendes <i>et al.</i> (2016)
	Batelada Alimentada/SSF		33,3-39,7	39,1-46,4	0,43-0,52	
Lodo de polpa virgem	Batelada Alimentada/SSF	<i>S. cerevisiae</i> MH1000	34,2	66,9	0,230	Boshoff <i>et al.</i> (2016)
Lodo de papel ondulado reciclado			45,5	78,2	0,448	
Lodo de papel recilado	SHF	<i>Pichia stipitis</i> CBS 5773	19,6	54	0,33	Marques <i>et al.</i> (2008)
	SSF		18,6	51	0,39	

A primeira variável de processo a ser discutida é o efeito da presença de cinzas na produção de etanol. Kang *et al.* (2011), processo SSF batelada relataram que a remoção de cinzas do lodo de papel Kraft melhorou significativamente a concentração de etanol alcançável, sendo que a conversão aumentou de 66,1 % para 71 %. No trabalho de Robus *et al.* (2016), os autores usaram outro tipo de resíduo, o lodo reciclado sem cinza e obtiveram resultados ainda maiores, com produtividade duas vezes maior e uma conversão de 88,33%, um aumento de até duas vezes em relação a amostra com cinzas. Essas descobertas indicam que a remoção de cinzas deve ser considerada para fábricas de papel que geram efluentes com alto teor de cinzas (Robus *et al.*, 2016).

O lodo primário foi outro resíduo usado, e nos trabalhos de Mendes *et al.* (2017) e Mendes *et al.* (2016), o modo de operação também foi comparado, entre batelada e semi-batelada. Além destas variáveis de processo, Mendes *et al.* (2017) também empregaram dois microrganismos. Em ensaios de fermentação em batelada com uma alimentação de $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, a *S. cerevisiae* obteve melhores resultados de conversão (80,6 %) e produtividade ($0,94 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) do que *Kluyveromyces marxianus*. A operação feita em batelada alimentada permitiu uma carga de sólidos mais alta e uma carga enzimática mais baixa, proporcionando uma maior quantidade de etanol produzida $40,7 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e $24,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ para a *S. cerevisiae* e a *K. marxianus*, mas com rendimentos e produtividade de etanol mais baixos comparado ao processo em batelada simples. Para o processo batelada alimentada, a diferença de eficiência entre das duas leveduras foi ainda maior, sendo que o rendimento e a produtividade para a *S. cerevisiae* foram 72% e 68 % superiores à fermentação com a *K. marxianus*, respectivamente.

Mendes *et al.* (2016) usaram apenas *S. cerevisiae* ATCC 26602 e encontraram uma tendência semelhante. As fermentações em batelada resultaram em concentrações semelhantes de etanol com rendimento e produtividade superiores para o modo batelada alimentada, para a mesma dosagem total de enzima.

Boshoff *et al.* (2016) estudaram a SSF de dois lodos diferentes, o de polpa virgem e o de papel ondulado reciclado), utilizando *S. cerevisiae* MH1000 como agente de fermentação e operando em batelada alimentada. Os autores constataram que o lodo da produção de celulose virgem apresentou alta viscosidade, e, portanto, forneceu menor concentração de etanol ($34,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) e rendimento (66,9 %) e produtividade $0,23 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ do que lodo de papel ondulado reciclado, que foram $45,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 78,2 % e $0,448 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$.

Marques *et al.* (2008) compararam as fermentações SHF e SSF para lodo de papel reciclado utilizando *Pichia stipitis* CBS 5773 e verificaram que, para um período prolongado de hidrólise enzimática, a SHF resultou uma quantidade de etanol (19,6 g/L) e rendimento maior (54%) do que a SSF, mas a produtividade foi reduzida (0,33 g.L⁻¹h⁻¹).

3.1.2. Biobutanol

Não existem muitos trabalhos recentes na literatura que abordam a produção de biobutanol por meio de resíduos das fábricas de papel e celulose, entretanto a fermentação dele merece atenção devido às propriedades superiores do butanol como combustível em comparação ao etanol (Gottumukkala *et al.*, 2015 e 2016). Assim como para o bioetanol, A utilização do lodo efluente da indústria de papel e celulose como substrato permite uma maior geração de açúcares disponíveis para a fermentação e, conseqüentemente, uma maior produção de biobutanol. E, apesar do alto teor de CaCO₃ no lodo que irá beneficiar o processo de fermentação, Gottumukkala *et al.* (2015) notaram problemas de viscosidade em cargas sólidas altas que inibiu a hidrólise enzimática, que é uma etapa limitadora da taxa da SSF.

A fermentação do butanol é conhecida como ABE (acetona, butanol e etanol) ou fermentação *Clostridial*. Guan *et al.* (2016) estudaram esse processo usando como matéria-prima o lodo de papel Kraft parcialmente sem cinzas em SSF, com cargas sólidas de 3,8 e 7,4% (m/v) e obteve-se concentrações de butanol de 6,9 e 10,2 g/L, respectivamente. Embora o aumento na carga de sólidos tenha aumentado a concentração de ABE, o rendimento total reduziu de 0,29 g/(g de açúcar alimentado) para 0,25 g/(g de açúcar alimentado), o que indica que houve uma digestibilidade reduzida com o aumento da carga de sólidos.

Os rendimentos atuais de butanol em SSF são promissores, mas requerem maior otimização para tornar a produção industrialmente viável. Um maior número de estudos, incluindo a otimização completa e uma avaliação técnico-econômica da fermentação do butanol, utilizando o lodo oriundo das fábricas de papel e celulose como matéria-prima, é necessária para determinar a viabilidade comercial do processo.

3.1.3. Biogás

Embora os processos biológicos aeróbios sejam o principal tratamento de águas residuais adotado pelas fábricas de papel e celulose, os sistemas anaeróbios têm-se destacado como possíveis substitutos (Batista, 2018). A digestão anaeróbica é historicamente usada para estabilizar lodo misto em estações de tratamento de água residuais municipais, mas também pode ser aplicada na digestão do lodo gerado na indústria de papel e celulose (Gottumukkala *et al.*, 2015). A digestão anaeróbia pode ser definida como a degradação biológica de compostos orgânicos em diferentes produtos finais, incluindo metano (50–75%), dióxido de carbono (25–50%), hidrogênio (5–10%) e nitrogênio (1–2%), por um consórcio microbiano na ausência de ar e se destaca como alternativa de tratamento devido a uma redução significativa dos resíduos produzidos e a produção de biogás (M. Kamali *et al.*, 2016, Chen *et al.*, 2016). Sendo assim, quando a digestão anaeróbia é usada para tratar resíduos da indústria de papel e celulose, a configuração do reator anaeróbio e as condições operacionais podem potencialmente promover a produção de metano.

Apesar dessas vantagens, algumas melhorias relacionadas aos problemas de inibição, estabilidade do processo e nos rendimentos de metano ainda são necessários para melhorar o desempenho da digestão anaeróbia, especialmente quando se trata de poluentes biodegradáveis e recalcitrantes, como os compostos orgânicos halogenados presentes em resíduos de fábricas de papel e celulose (Kamali *et al.*, 2016).

Bayr *et al.* (2012) relataram a digestão anaeróbica de lodos oriundos das fábricas de papel e celulose considerando duas situações: (i) digestão apenas com o lodo primário; e (ii) co-digestão considerando uma mistura composta por lodos primário e secundário. Realizando a operação em batelada, o lodo primário gerou um potencial de metano 2-3 vezes maior do que o lodo misto à 35 °C e 55 °C. A produção de metano oriunda do lodo primário foi de 230 L CH₄/(kg de sólidos voláteis) e 210 L CH₄/(kg de sólidos voláteis) a 55°C e 35°C, respectivamente. Na digestão anaeróbia semicontínua de lodo primário, a produção de metano foi de 190-240 L CH₄/(kg de sólidos voláteis), considerando uma taxa de carga orgânica (OLR) de 1 (kg de sólidos voláteis)/m³ e um tempo de retenção hidráulica (HRT) de 23-32 dias. A co-digestão de lodo primário com lodo secundário em condições semelhantes foi inferior, com produção de metano para 150- 170 L CH₄/(kg de sólidos voláteis). Isso indica que o lodo primário é mais adequado para a produção de

biogás quando combinado com o lodo secundário.

Uma outra opção de aplicação é usar o lodo, misturado com outros resíduos agrícolas, como fonte de inóculo para hidrolisar materiais lignocelulósicos em sistemas de digestão anaeróbia com alto teor de sólidos. Um dos desafios associados à produção de metano nesse tipo de sistema é a baixa degradabilidade de resíduos lignocelulósicos, porque a lignina nesses resíduos é recalcitrante, logo a associação da celulose e hemicelulose com a lignina torna-se uma barreira às populações microbianas; que realizam a conversão hidrolítica da celulose (Zheng *et al.*, 2014, Hinds *et. al.*, 2016). Muitos estudos na literatura demonstram que o pré-tratamento físico, químico e/ou biológico pode aumentar a produção de metano a partir de resíduos lignocelulósicos, sendo que a estratégia biológica é a inoculação de substratos com populações microbianas capazes de hidrolisar materiais lignocelulósicos (Hinds *et. al.*, 2016).

Um fator muito importante a ser considerado na produção de biogás é a relação carbono/nitrogênio (C/N). A mistura de duas alimentações completamente diferentes para preparar as matérias-primas pode ser empregada para obter a relação C/N necessária, visto que o efluente das fábricas de celulose e papel têm baixo teor de nitrogênio. (Gottumukkala *et al.*, 2016). Neste contexto, Parameswaram *et al.* (2012) estudaram a co-digestão de lodo de papel primário e esterco de porco para obter maior produção de metano e reduzir a fase lag. Os autores apontaram que o uso apenas do lodo teve uma constante de hidrólise mais baixa, mas com a adição de esterco de porco na proporção de 1:1 e 1:3 houve um aumento desta constante de hidrólise. Isso indica que há um equilíbrio entre o alto conteúdo de nitrogênio do esterco de porco e o conteúdo orgânico do lodo de papel. Portanto, pode-se inferir que a celulose pode ser utilizada em conjunto com outros resíduos orgânicos industriais para a produção de metano.

3.1.4. Biohidrogênio

Espera-se que o biohidrogênio se torne o biocombustível dos sonhos no futuro (Hay *et al.*, 2017). Isso porque é uma energia renovável, na qual a liberação de água como único produto de combustão e o alto poder calorífico são os dois principais benefícios da energia do hidrogênio (Budiman *et al.*, 2016). Semelhante ao biogás, o hidrogênio é um produto de melhor valor energético, entretanto exige condições muito controladas e suplementação de nutrientes quando comparado à produção de biogás (Gottumukkala *et*

al., 2016).

As rotas biológicas para produção de hidrogênio são a biofotólise realizada por microalgas e cianobactérias, fotofermentação por bactérias anaeróbias fotossintetizantes e a fermentação escura que emprega culturas anaeróbicas quimiorganotróficas. Dos estudos encontrados na literatura, destacam aqueles que empregaram as bactérias púrpuras não sulfurosas, agentes da fotofermentação (Argun *et al.*, 2011).

Wang *et al.* (2012) enfatizam a importância do transporte de substrato e das atividades bacterianas na síntese de fotopigmentos, produção de ATP e atividade enzimática intracelular. Esses são os principais fatores que afetam a produção de hidrogênio biológico por fotofermentação.

Como alternativa para reduzir a resistência à transferência de massa da solução de substrato para as células, Budiman *et al.* (2016) estudaram a técnica de ultrassom intermitente para melhorar a produção de biohidrogênio utilizando como substrato de fotofermentação uma mistura de dois efluentes industriais (25%, v/v efluente de fábrica de óleo de palma e 75%, v/v de efluente de fábrica de papel e celulose), empregando *Rhodobacter sphaeroides* NCIMB 8253. A irradiação ultrassônica foi aplicada a cada hora, durante as primeiras 6h de fotofermentação, variando amplitude (10, 20 e 30%) e duração de ultrassom (5, 10 e 15 min). A melhoria mais significativa do desempenho da produção de biohidrogênio foi observada na faixa intermediária, amplitude de 20% em 10 minutos. Para efeitos de análises, o rendimento de biohidrogênio foi definido pelos autores como sendo o volume total de biohidrogênio produzido sobre o volume do meio de produção aplicado, e a produção foi maximizada a 14,438 (mL H₂)/(mL meio) com uma remoção de DQO_{total} e eficiência de luz de 52,2% e 7,412%, respectivamente. Ao comparar com o tratamento sem ultrassom intermitente, observou-se que houve um aumento de 44,6% do rendimento de biohidrogênio.

A produção de biohidrogênio fotofermentativo por meio de efluentes das fábricas de papel e celulose também foi estudada por Hay *et al.* (2017), que combinou este resíduo com água residual de cervejarias, que contém vários nutrientes, que variam de aminoácidos, proteínas, ácidos orgânicos, açúcares, álcoois e vitamina B a materiais orgânicos altamente biodegradáveis, porém causam uma redução na penetração da luz no meio de fermentação. Nesse sentido, a combinação de ambos os rejeitos corrige a deficiência de nutrientes do efluente das fábricas de papel e celulose e reduz a turbidez das águas residuais de cervejarias e melhora a produção de biohidrogênio

fotofermentativo. Neste estudo, os dois efluentes foram combinados em várias concentrações, mas o melhor rendimento de biohidrogênio obtido foi na condição de 10% de água residual das cervejarias + 90% de efluente das fábricas de papel e celulose. A produção alcançada nessa condição foi de 0,69 mol H₂/(L meio alimentado) equivalente a 15,35 mL H₂/(mL meio alimentado). Pode-se observar que o resultado obtido foi superior ao alcançado por Budiman *et al.* (2016), citado anteriormente, combinando o efluente da fábrica de papel e celulose com resíduo de fábrica de óleo de palma. Hay *et al.* (2017) também verificaram a produção de biohidrogênio usando cada rejeito separadamente, como uma única matéria-prima no processo de fotofermentação, entretanto os resultados foram inferiores ao rendimento citado anteriormente, sendo que a produção usando apenas o efluente das fábricas de papel e celulose foi 44% menor e empregando a água residual da cervejaria a produção foi 42,3% inferior. Isso já era esperado porque, como citado anteriormente, o primeiro carecia de nutrientes, enquanto o último apresentava alta turbidez, o que causa uma redução na penetração da luz no meio de fermentação. Diante do que foi exposto acima, pode-se inferir que a combinação do efluente das fábricas de papel e celulose com outros rejeitos industriais contribui na produção final de biohidrogênio.

3.2. Adsorventes

Outra estratégia para aplicar esses resíduos é a preparação de adsorventes para remover outros resíduos ou remediar ambientes. Sehaqui *et al.* (2016) estudaram a preparação de nanofibras de celulose produzidas através da polpa da indústria de papel. Denominadas de nanofibras de celulose catiônica (CNF), compostas por três diferentes teores de grupos de quaternário de amônio carregados positivamente, foram preparadas a partir de resíduos de polpa de acordo com um método de modificação à base de água envolvendo primeiro a eterificação da polpa com cloreto de glicidiltrimetilamônio seguido por desintegração mecânica. Esta nanofibra de celulose carregada positivamente foi usada para adsorção de contaminantes carregados negativamente (íons fluoreto, nitrato, fosfato e sulfato), sendo alcançada uma adsorção máxima de ~0,6 mmol de íons/g de CNF e foi constatado que a CNF catiônica é seletiva para íons multivalentes (PO₄³⁻ e SO₄²⁻) do que íons monovalentes (F⁻ e NO₃⁻).

Gottumukkala *et al.* (2016) estudaram a produção de carvão vegetal através da

pirólise do lodo de papel com alto teor de cinzas. Eles observaram que o carvão obtido apresentou um HHV (valor de aquecimento) baixo (3,3-7,2 MJ/kg) e, somado à questão do alto conteúdo inorgânico, ficou claro que tal carvão não é apropriado para combustão, mas sim para aplicações que exploram suas propriedades porosas. A caracterização dos carvões por porosimetria evidenciou a presença de grande proporção de microporos, tornando-os muito adequados para serem aplicados como carvão ativado devido às propriedades adsorventes, que podem ser usados para tratar águas contaminadas.

Mandeep *et al.* (2020) afirmaram em seu relato que a lignina Kraft, obtida a partir da precipitação do licor negro, também pode ser usada alternativamente como matéria-prima para a produção de carvão. A constante de Freundlich, que se relaciona com a capacidade de adsorção, do carvão ativado de lignina Kraft foi de 7,7 ng/kg, superior ao valor de 7,2 ng/kg, referente à constante de carvão ativado derivado de outros materiais orgânicos. Os autores ainda observaram que a adição de 1% de carvão ativado de lignina Kraft aos sedimentos removeu 56% de anéis de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH), comprovando a eficácia dessa alternativa.

Outras alternativas para se produzir carvão ativado são utilizar a celulose branqueada; usar água residual da indústria de papel e celulose para produzir carvão ativado derivado de cortiça; ou ainda, empregar os lodos primários e secundários. Nesse sentido, Oliveira *et al.* (2018) estudaram essa ideia e descobriram que o carvão derivado da polpa branqueada e ativado por H_3PO_4 apresentou capacidade de adsorção satisfatória de *carbamazepina* e *sulfametoxazol* de águas residuais e água pura. A cortiça, combinada com as águas residuais, desenvolvida por Novais *et al.* (2018) possuiu a capacidade de remover corantes em um tempo muito curto e eficiente (Novais *et al.*, 2018). Mandeep *et al.* (2020) produziram adsorventes de carbono usando os lodos primários e secundários da indústria de papel e celulose, após a pirólise, uma vez que esses efluentes possuem área de superfície específica, comparável a dos adsorventes. Os pesquisadores concluíram que o lodo primário é mais consistente para a produção do que o lodo biológico (secundário) e que os adsorventes derivados de resíduos sólidos da indústria de papel e celulose foram eficientes na limpeza de derramamento de óleos em superfícies terrestre e aquáticas.

3.3. Compósitos Verdes

Nas últimas décadas, devido às suas excelentes propriedades mecânicas, resistência a ácidos e álcalis, resistência à corrosão e características de fácil processamento, os materiais biocompósitos têm sido amplamente utilizados em materiais de construção, peças automotivas, decoração industrial e de interiores. (Zhang *et al.*, 2019). Geralmente, os biocompósitos são obtidos pela fusão de material de fibra de madeira (como um material de reforço ou enchimento) e um polímero termoplástico (como uma matriz). Eles são considerados compósitos verdes porque apresentam parte da sua composição matéria-prima renovável, cuja fração leva a um processamento sem geração de poluentes secundários, logo com redução de impactos ambientais (Chung, 2018). Muitos estudos têm mostrado que os biocompósitos formados por resíduos industriais têm propriedades comparáveis com os biocompósitos de fibras naturais. A diversidade dos biocompósitos abriram uma nova forma de uso dos resíduos industriais, incluindo a utilização efetiva dos efluentes da indústria de papel e celulose (Zhang *et al.*, 2020).

Nesse contexto, Zhang *et al.* (2020) prepararam compósitos verdes com alta resistência usando resíduos da indústria de papel e celulose (PIW – *paper industrial waste*). Assim, os resíduos industriais foram usados como enchimentos para formar os compósitos verdes com base em polietileno linear de baixa densidade (LLDPE), polietileno de alta densidade (HDPE) e polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMWPE). Através da combinação dos materiais citados anteriormente, foram preparados três compósitos verdes por extrusão e moldagem por injeção, que receberam a seguinte denominação: **PLC** (PIW/LLDPE); **PHC** (PIW/HDPE) e **PUC** (PIW/UHMWPE). Após a caracterização, os resultados indicaram que a adição de PIW melhorou a estabilidade térmica e promoveu a cristalização do LLDPE, HDPE e UHMWPE. As propriedades de tração mostraram que o PLC, PHC e PUC apresentaram maior resistência à tração e Módulo de *Young*⁴ com a adição de PIW. A análise mecânica dinâmica (DMA) revelou que a adição de PIW aumentou a rigidez e elasticidade de LLDPE, HDPE e UHMWPE devido ao efeito dificultador de PIW nas matrizes. Portanto, os resultados do trabalho de Zhang *et al.* (2020) indicam que essa aplicação dos resíduos

⁴ Propriedade mecânica que mede a rigidez do material sólido

da indústria de papel e celulose não só evitam a poluição, mas também gera compósitos verdes com melhores propriedades térmicas e mecânicas.

Ademais, Wikstrom *et al.* (2018) estudaram a aplicação de lodo de destintamento, lodo total e cinzas volante, das indústrias de papel e celulose, como enchimentos em compostos de polipropileno (PP). Eles verificaram que esses resíduos garantem um efeito de reforço nos compósitos de PP devido à grande quantidade de fibras, aumentando a resistência à tração, rigidez e resistência ao calor dos compósitos. Além disso, os pesquisadores fizeram uma análise ambiental e constataram que o impacto climático dos produtos diminuiu 24-32% em comparação com um produto composto apenas de PP. Sendo assim, esses resíduos podem ser usados como alternativas de enchimento de baixo custo, reduzindo os gastos de produção dos compósitos e, simultaneamente, reduzir a necessidade de aterro para destinação final dos resíduos da indústria de papel e celulose.

3.4. Construção Civil

Os resíduos da indústria de papel e celulose podem ser utilizados na construção civil, mais especificamente, na preparação de clínqueres, cimentos e tijolos. O clínquer é o principal componente do cimento e pode ser fabricado pela lama de cal, que é gerada no circuito de recuperação de reagentes químicos; pelo lodo biológico que é oriundo da etapa de tratamento de efluentes da operação de digestão da madeira; e pelas cinzas que são coletadas no combustor de leito fluidizado usado para gerar eletricidade da queima de biomassa. Estes resíduos são compostos por CaO , Al_2O_3 , SiO_2 e Fe_2O_3 que são os componentes químicos presentes nas matérias-primas tradicionalmente utilizadas na produção de papel e celulose (Mandeep *et al.*, 2020).

Buruberri *et al.* (2015) estudaram a produção de clínqueres por meio desses resíduos e tiveram como vantagem que o lodo biológico combinado com os outros resíduos facilitou seu manuseio e transporte, uma vez que o teor de umidade diminuiu de 83% (em peso) para cerca de 31% (em peso). Os autores prepararam misturas distintas para obter os clínqueres belíticos e Portland. O clínquer Portland obtido foi queimado a uma temperatura máxima de 1390 °C, que está razoavelmente abaixo do valor empregado na indústria (≈ 1450 °C). Esta redução foi necessária devido à presença de impurezas mineralizantes (por exemplo, álcalis) em alguns dos resíduos, no entanto essa alteração na condição térmica não afetou a qualidade do material. Cimentos à base de Belite foram

usados para produzir argamassas que apresentaram resistência mecânica satisfatória e não revelaram sinais de deterioração ou pontos fracos de durabilidade.

Simão *et al.* (2017) também estudaram a valorização de lama de cal, lodo de água residuais e cinzas como fonte de matéria-prima para produção de materiais usados na construção civil. Os pesquisadores denominaram o clínquer e o cimento em seu estudo como “ecoclinker” e “ecocimento”, respectivamente. Eles prepararam cinco formulações de resíduos para gerar clínquer, sendo que a que apresentou melhores resultados foi a de composição: 69% de lama de cal, 29% de cinzas e 2% de lodo de águas residuais; a qual foi usada para produzir o cimento. A caracterização ocorreu por meio de difratometria de raios-X para identificar as fases cristalinas e, na sequência, foi feita a quantificação pelo método de *Rietveld*. Após caracterização do clínquer, verificaram a resistência à compressão e características da fase cristalina, confirmando seu potencial de uso para materiais de construção. Ademais, os autores misturaram o clínquer produzido com gesso para a preparação de ecocimento, que foi usado para produzir argamassa. A argamassa mostrou resistência à compressão de ~21 MPa após 28 dias, um valor que é comparável aos padrões atuais de outros cimentos obtidos a partir de resíduos citados na literatura.

Vashistha *et al.* (2019) estudaram uma nova estratégia de aproveitamento desses resíduos, dessa vez através preparação de nanossílicas, a partir de cinzas de caldeira, e sua aplicação na formação de clínquers belite. A nanossílica foi sintetizada a partir de cinzas de caldeira pré-tratadas por meio de tratamento alcalino e precipitação ácida. Na preparação do clínquer, a nanossílica foi misturada com lama de cal e análises de hidratação e preparação de argamassa foram realizadas para verificar a resistência do clínquer, que foi considerada adequada para materiais de construção.

Além da produção de clínquer ou cimento, os resíduos da indústria de papel e celulose também podem ser aproveitados na preparação de tijolos de barro e cerâmica de azulejos. Vieira *et al.* (2016) compararam os tijolos formados a partir de 10% em peso de lodo efluente da fábrica de papel com os tradicionais e descobriram que a absorção de água e resistência mecânica foi comparável em ambos os casos. Ademais, o uso de lodo reduziu 3% da energia de queima. Produtos cerâmicos possuem propriedades térmicas semelhantes ao carbonato de cálcio, por esse motivo estes materiais podem ser sintetizados usando os resíduos das fábricas de papel; porque esses poluentes possuem alto teor de CaCO_3 .

3.5. Alternativas de fertilizantes para o solo

Devido ao seu alto teor de matéria orgânica, nutrientes minerais e microrganismos, o lodo de Estações de Tratamento de Efluente (ETE) de fábricas de papel e celulose pode apresentar características fertilizantes. Entretanto, esse tipo de efluente pode ocasionar riscos sanitários e ambientais associados a presença de contaminantes orgânicos, metais pesados e organismos patogênicos (Flávio, 2017). Nesse contexto, a resolução CONAMA 375/2006 foi estabelecida, a qual define critérios de aplicação de lodos de ETE em áreas agrícolas com base nos riscos associados.

Respeitando estes critérios, é possível vincular o reaproveitamento de um resíduo da indústria de papel e celulose na correção de solos agrícolas, como o estudo de Faria *et al.* (2015) que estudaram a aplicação de lodo de papel reciclado como corretivo de solos. Para realizar o estudo foi utilizado o solo de produção de mudas da Universidade Estadual do Centro Oeste (Unicentro), na qual foram retiradas oito amostras para análise de fertilidade. Após analisar as características físico-químicas e a fertilidade do solo, foi constatado que o lodo aumenta o pH da mistura, fornece cálcio para o desenvolvimento das plantas, diminui a toxidez potencial e aumenta a saturação por bases do solo. Esses resultados foram satisfatórios, uma vez que o solo estudado era ácido e apresentava teores médios de cálcio. Sendo assim, pode-se inferir que a presença de nutrientes no lodo é alta, logo o aproveitamento desse resíduo de forma sustentável é essencial para redução e economia de fertilizantes minerais no campo.

Ademais, Junior *et al.* (2010) estudaram a aplicação de resíduo de reciclagem de papel⁵ em solo ácido para correção de acidez e aumento do teor de Ca. O objetivo dos autores foi avaliar o efeito do resíduo de reciclagem em um solo originalmente ácido. Sendo assim, eles perceberam que o resíduo aumentou o pH, os teores de Ca, P, Na e a relação Ca/Mg do solo. Os teores de Hg, Pb, Ni, Cd e Cr no solo não foram afetados, mesmo havendo a presença de metais pesados no resíduo. Logo, essa aplicação do lodo é uma alternativa altamente sustentável tendo em vista que os fertilizantes minerais causam esgotamento do húmus, acidificação e emissão de gases estufa; ocasionando impactos negativos tanto a agricultura, quanto ao meio ambiente.

⁵ Transformação de papel descartado, como revistas e jornais, em novos produtos de valor comercial, como papel higiênico e papel toalha.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante do que foi discutido nesse trabalho, fica evidente a importância do segmento de papel e celulose para a economia brasileira, sendo um setor extremamente promissor para vários profissionais; principalmente para o engenheiro químico.

Aliás, verificou-se que a busca por produtos de melhor qualidade e a produção cada vez maior de papel e celulose leva as indústrias desse setor a gerarem uma grande quantidade de resíduos, podendo ocasionar graves impactos ambientais na região de instalação das fábricas. Sendo assim, a destinação correta dos resíduos é fundamental para sanar essa problemática, sendo que a utilização de métodos alternativos de reaproveitamento destes rejeitos é, sem dúvida, a melhor solução a ser adotada.

Nesse contexto, ficou evidente nessa monografia que existem outras alternativas economicamente viáveis de aproveitamento desses resíduos, ao invés dos descartes tradicionais, podendo ser utilizados como matéria-prima para a produção de produtos de valor agregado como biocombustíveis, adsorventes, biocompósitos, cimentos e tijolos e fertilizantes. Estudos mais aprofundados devem ser efetuados para justificar uma aplicação industrial, uma vez que a valorização destes rejeitos em biorrefinarias integradas às fábricas e/ou aplicações em outros processos produtivos pode representar um ato de inovação no gerenciamento de resíduos da indústria de papel e celulose no mundo.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Resíduos sólidos, classificação: NBR ISSO 10004 – 2004.**
- ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Resíduos sólidos, classificação: NBR ISSO 10004 - 1987.**
- ALVARENGA, D. L.; REIS, R. E. **Análise do processo de fabricação do papel utilizando matéria prima reciclada.** Monografia de graduação. Universidade de Uberaba, Uberaba/MG – 2018.
- ARGUN, H., KARGI, F. **Bio-hydrogen production by different operational modes of dark and photo-fermentation: An overview** International Journal of Hydrogen Energy. 2011, 36, 7443-7459.
- BATISTA, T. S. **A indústria de papel e celulose no brasil: produtividade, competitividade, meio ambiente e mercado consumidor.** Monografia de graduação apresentada à Universidade Federal de Uberlândia, 2018. Disponível em: <
<https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/26863/1/IndustriaPapelCelulose.pdf>>. Acessado em 2 de abril de 2020.
- BAYR, S., RINTALA, J., 2012. **Thermophilic anaerobic digestion of pulp and paper mill primary sludge and co-digestion of primary and secondary sludge.** Water Res. 46, 4713–4720
- BRANCO, R. H. R.; SERAFIN, L. S.; XAVIER, A. M. R. B. **Second Generation Bioethanol Production: On the Use of Pulp and Paper Industry Wastes as Feedstock.** Review. Fermentation 2019, 5, 4; doi:10.3390/fermentation5010004.
- BOSHOFF, S.; GOTTUMUKKALA, L.D.; VAN RENSBURG, E.; GÖRGENS, J. **Paper sludge (PS) to bioethanol: Evaluation of virgin and recycle mill sludge for low enzyme, high-solids fermentation.** Bioresour. Technol. 2016, 203, 103–111.
- BUDIMAN, P. M.; WU, T. Y.; RAMANAN, R. N.; JAHIM, J. M. **Improving photofermentative biohydrogen production by using intermittent ultrasonication and combined industrial effluents from palm oil, pulp and**

- paper mills.** Article. *Energy Conversion and Management* 132 (2017). Pg 110–118.
- BURUBERRI, L.H., SEABRA, M.P., LABRINCHA, J.A., 2015. **Preparation of clinker from paper pulp industry wastes.** *J. Hazard. Mater.* 286, 252–260.
- BUZAŁA, K.P.; KALINOWSKA, H.; MAŁACHOWSKA, E.; PRZYBYSZ, P. **The utility of selected kraft hardwood and softwood pulps for fuel ethanol production.** *Ind. Crop. Prod.* 2017, 108, 824–830.
- CAMPREGHER, N., **Estudo de Viabilidade da Incorporação do Lodo da Estação de Tratamento de Efluentes da Indústria de Papel, Celulose e Aparas em Material Cerâmico,** Tese de Mestrado, UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 2005.
- CASTRO, H. F. **Processos Químicos Industriais II – Papel e Celulose.** Apostila didática de graduação. Escola de Engenharia de Lorena, EEL, Universidade de São Paulo. 2009.
- CETESB, Companhia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo, 1999, **Critérios para aplicação de biossólidos em áreas agrícolas: critérios para projeto e operação,** CETESB, São Paulo, 32p. Manual técnico, Norma P4.230.
- CHAVES, M. F. C; TANNÚS, S. P. **Competitividade das exportações brasileiras de celulose e papel.** IX Congresso Brasileiro de Engenharia de Produção. Ponta Grossa, PR, Brasil. 2019.
- CHEN, S. HE, Q. **Distinctive non-methanogen archaeal populations in anaerobic digestion.** *Appl Microbiol Biotechnol* (2016) 100:419–430. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- CHUNG, D., 2018. **A review of multifunctional polymer-matrix structural composites.** *Compos. B Eng.* 160, 644 e 660.
- CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução n. 357, de 29 de agosto de 2006. **Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências.** Diário Oficial da União, Brasília, 29 ago. 2006.
- CRUZ FILHO, Paulo Bastos. **Controle ambiental em fábricas de papel e celulose,** 2017. Disponível em:

<<https://revista.enap.gov.br/index.php/RSP/article/download/2157/1088>>. Acesso em 7 fevereiro de 2021.

- CURCI, Y.; OSPINA, C. A. M. **Investigating biofuels through network analysis**. Article. *Energy Policy* 97 (2016). Pg 60–72;
- DCI; DIÁRIO, COMÉRCIO, INDÚSTRIA & SERVIÇOS. **Demanda de países emergentes por papel impulsiona a produção no Brasil. Abril de 2018**. Disponível em: < <https://www.dci.com.br/industria/demanda-de-paises-emergentes-por-papel-impulsiona-a-producao-no-brasil-1.697472/3.297333> >. Acessado em 8 de novembro de 2019.
- FARIA, A. B. C.; ÂNGELO, A. C.; AUER, C. G.; COSTA, E. R. O. **Recycled paper sludge as an input for agriculture and forestry**. Article. *Scientia Agraria*, Curitiba, v.16, n.1, p.41-47, Jan/Fev 2015.
- FEZER. **Descascador modelo DT**. Disponível em: <<https://www.fezer.com.br/fezerSpanish/produto/descascador-modelo-dt/>>. Acesso em 25 de julho de 2021.
- FLAVIO, G. A. L. **Aplicabilidade do lodo de estação de tratamento de efluentes de indústria no cultivo de eucalipto e comparação econômica com fertilizante mineral**. 2017. Monografia de graduação, Universidade Federal de Goiás – Goiânia/GO.
- GAZANIGA, W. E. **Tratamento do lodo decorrente do processo de fabricação de papel tissue**. Departamento de Engenharia Química, Centro de Ciências Tecnológicas, Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, SC, Brasil, 2012.
- GOTTUMUKKALA, L.D., SUKUMARAN, R.K., VENKATA MOHAN, S., KUTTUVAN VALAPPIL, S., SARKAR, O., PANDEY, A., 2015. **Rice straw hydrolysate to fuel and volatile fatty acid conversion by Clostridium sporogenes BE01: bio-electrochemical analysis of the electron transport mediators involved**. *Green Chem.* 17, 3047–3058.
- GOTTUMUKKALA, L. D.; HAIGH, K.; COLLARD, F.; RENSBURG, E. V.; GÖRGENS, J. **Opportunities and prospects of biorefinery-based valorisation of pulp and paper sludge**. Review. *Bioresource Technology* 215 (2016). Pg 37–49.
- GUAN, W., SHI, S., TU, M., LEE, Y.Y., 2016. **Acetone-butanol-ethanol production from Kraft paper mill sludge by simultaneous saccharification and**

- fermentation. Bioresour. Technol.** 200, 713–721. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.10.102>
- HAY, J. X. W.; WU, T. Y.; JUAN, J. C.; JAHIM, J. M. **Effect of adding brewery wastewater to pulp and paper mill effluent to enhance the photofermentation process: wastewater characteristics, biohydrogen production, overall performance, and kinetic modeling.** Article. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2017.
- HINDS, G. R.; MUSSOLINE, W.; CASIMIR, L.; DICK, G.; YEH, D. H.; ERGAS, S. **J. Enhanced Methane Yields in High-Solids Anaerobic Digestion Through Inoculation with Pulp and Paper Mill Sludge.** Environmental engineering science. Volume 33, Number 11, 2016 ^a Mary Ann Liebert, Inc. DOI: 10.1089/ees.2016.0129
- IBA, Indústria Brasileira de Árvores. **Relatório Anual 2020.** Disponível em: <<https://www.iba.org/historico-de-desempenho>>. Acessado em 21 de janeiro de 2021.
- JUNIOR, A. A. B., VEIGA, M., FONSECA, J. A., 2010. **Aplicação de resíduo de reciclagem de papel em solo ácido: I – Fertilidade e teores de metais pesados no solo.** Artigo científico. Agropecuária Catarinense, v. 23, n. 2, pg 60-65, julho 2010.
- KANG, L., WANG, W., PALLAPOLU, V.R., LEE, Y.Y., 2011. **Enhanced ethanol production from de-ashed paper sludge by simultaneous saccharification and fermentation and simultaneous saccharification and co-fermentation.** BioResources 6, 3791–3808.
- KO, C.-H.; WANG, Y.-N.; CHANG, F.-C.; CHEN, J.-J.; CHEN, W.-H.; HWANG, W.-S. **Potentials of lignocellulosic bioethanols produced from hardwood in Taiwan.** Energy 2012, 44, 329–334
- KLABIN, 2020. Disponível em: <<https://klabin.com.br/>>. Acesso em: 2 de abril de 2020.
- KOMURA, R. K. 2015. **Investigação dos métodos de separação, uso e aplicação da Lignina proveniente da Biomassa Lignocelulósica.** Monografia de Graduação. Guaratinguetá – SP.
- LIPPEL. **Picadores de Madeira.** Disponível em: <<https://www.lippel.com.br/processamento/picadores-de-madeira/>>. Acessado em

25 de julho de 2021.

- MACDARMA. **Precipitador Eletrostático.** Disponível em: < http://www.macdarma.com.br/precipitador_eletrostatico.php>. Acessado em 14 de Agosto de 2021.
- MANDEEP; GUPTA, G. K.; SHUKLA, P. **Insights into the resources generation from pulp and paper industry wastes: Challenges, perspectives and innovations.** Review. Bioresource Technology 297 (2020)
- MARTINS, H. N. **Tratamento de efluentes na indústria de papel e celulose.** Revista TAE, 2014. Disponível em: < <https://www.revistatae.com.br/Artigo/592/tratamento-de-efluentes-na-industria-de-papel-e-celulose>>. Acesso em 2 abr. 2021.
- MARQUES, S., ALVES, L., ROSEIRO, J.C., GÍRIO, F.M., 2008. **Conversion of recycled paper sludge to ethanol by SHF and SSF using Pichia stipitis.** Biomass Bioenergy 32, 400–406. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2007.10.011>.
- MIELI, João Carlos de Almeida. **Sistema de Avaliação Ambiental na Indústria de celulose e Papel.** Tese (Mestrado em Engenharia Química). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2007.
- MARIA SANDBERG, G. VENKATESH, KARIN GRANSTROM. **Experimental study and analysis of the functional and life-cycle global warming effect of low-dose chemical pre-treatment of effluent from pulp and paper mills.** Article. Journal of Cleaner Production 174 (2018). Pg – 701 – 709
- MENDES, C.V.T.; CRUZ, C.H.G.; REIS, D.F.N.; CARVALHO, M.G.V.S.; ROCHA, J.M.S. **Integrated bioconversion of pulp and paper primary sludge to second generation bioethanol using Saccharomyces cerevisiae ATCC 26602.** Bioresour. Technol. 2016, 220, 161–167
- MENDES, C.V.T.; ROCHA, J.M.; DOS, S.; DE MENEZES, F.F.; CARVALHO, M.; DA, G.V.S. **Batch and fed-batch simultaneous saccharification and fermentation of primary sludge from pulp and paper mills.** Environ. Technol. 2017, 38, 1498–1506.
- MELLER, J. G. **Obtenção de clínquer de baixa energia a partir de resíduos da indústria de papel e celulose.** Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Florianópolis, SC, 2017.

- METAL SERVICE. **Hidrapulper.** Disponível em: <<https://metalservice.ind.br/produto/hidrapulper/>>. Acessado em 25 de julho de 2021.
- M.C. MONTE, E. FUENTE, A. BLANCO, C. NEGRO. **Waste management from pulp and paper production in the European Union.** Review. Waste Management 29 (2009) . Pg 293–308.
- MOHAMMADREZA KAMALI, TÂNIA GAMEIRO, MARIA ELISABETE V. COSTA, ISABEL CAPELA. **Anaerobic digestion of pulp and paper mill wastes – An overview of the developments and improvement opportunities.** Review. Chemical Engineering Journal 298 (2016). Pg. 162–182.
- MONRROY, M.; GARCÍA, J.R.; MENDONÇA, R.T.; BAEZA, J.; FREER, J. **Kraft pulping of Eucalyptus globulus as a pretreatment for bioethanol production by simultaneous saccharification and fermentation.** J. Chil. Chem. Soc. 2012, 57, 1113–1117.
- NOVAIS, R.M., CAETANO, A.P., SEABRA, M.P., LABRINCHA, J.A., PULLAR, R.C., 2018. **Extremely fast and efficient methylene blue adsorption using eco-friendly cork and paper wastebased activated carbon adsorbents.** J. Clean. Prod. 197, 1137–1147.
- OLIVEIRA, G., CALISTO, V., SANTOS, S.M., OTERO, M., ESTEVES, V.I., 2018. **Paper pulp-based adsorbents for the removal of pharmaceuticals from wastewater: a novel approach towards diversification.** Sci. Tot. Environ. 631, 1018–1028.
- PARAMESWARAN, P., RITTMANN, B.E., 2012. **Feasibility of anaerobic co-digestion of pig waste and paper sludge.** Bioresour. Technol. 124, 163–168. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.07.116>.
- PEREIRA, D. W. C. M. **Impacto econômico-ambiental do consumo de água no processo industrial de fabricação de celulose branqueada.** Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná. Tese de especialização. Curitiba, Brasil, 2012.
- PERA, J.; AMROUZ, A. **Development of Highly Reactive Metakaolin from Paper Sludge.** Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1065735597000163?via%3Dihub>>. Acessado em 2 de novembro de 2019.

- PIVATTO, E. F. Z. **Avaliação da viabilidade da implementação industrial do ozônio para o branqueamento de papel e celulose.** Monografia de graduação. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão – 2019.
- PRS, Portal Resíduos Sólidos. **Aterro Sanitário.** Disponível em: <<https://portalresiduossolidos.com/aterro-sanitario/>>. Acessado em 12 de agosto de 2021
- R.D. LEME JÚNIOR; NUNES, A. O.; COSTA, L. B. M.; SILVA, D. A. L. **Creating value with less impact: Lean, green and eco-efficiency in a metalworking industry towards a cleaner production.** Article. Journal of Cleaner Production 196 (2018). Pg 517 e 534.
- ROBUS, C.L.L., GOTTUMUKKALA, L.D., VAN RENSBURG, E., GORGENS, J.F., 2016. **Feasible process development and techno-economic evaluation of paper sludge to bioethanol conversion: South African paper mills scenario.** Renewable Energy 92, 333–345. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2016.02.017>.
- RODRIGUES, A. K. A. **Indústrias de papel e celulose: riscos ambientais e à saúde.** Monografia do curso de Pós-Graduação Lato Sensu em Gestão de Recursos Hídricos, Ambientais e Energéticos da Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira, Redenção, 2018.
- SANTOS, R. **Avaliação técnico-econômica do branqueamento segundo a sequência ADP.** Tese de doutorado. Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2017
- SCHEFFLER, L. L. S; PAULA, I. C; VIANA, G. V. **Utilização das bainhas de palmeira real da australia (*Archotophoenix alexandrae*) para polpeamento de celulose absorvente.** Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/168706/001048814.pdf?sequence=1>>. Acessado em 2 de abril de 2020
- SCHROEDER, B.G.; ZANONI, P.R.S.; MAGALHÃES, W.L.E.; HANSEL, F.A.; TAVARES, L.B.B. **Evaluation of biotechnological processes to obtain ethanol from recycled paper sludge.** J. Mater. Cycles Waste Manag. 2017, 19, 463–472.
- SEBASTIÃO, D.; GONÇALVES, M. S.; MARQUES, S.; FONSECA, S.; GÍRIO, F.; OLIVEIRA, A.C.; MATOS, C. T. **Life cycle assessment of advanced bioethanol**

- production from pulp and paper sludge.** Article. *Bioresource Technology* 208 (2016). Pg 100–109.
- SEHAQUI, H., MAUTNER, A., DE LARRAYA, U.P., PFENNINGER, N., TINGAUT, P., ZIMMERMANN, T., 2016. **Cationic cellulose nanofibers from waste pulp residues and their nitrate, fluoride, sulphate and phosphate adsorption properties.** *Carbohydr. Polym.* 135, 334–340.
- SILVEIRA, G. E. **Sistemas de Tratamento de Efluentes Industriais.** Monografia de graduação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/35193/000792974.pdf>>. Acessado em 29 de março de 2021.
- SIMÃO, L.; JIUSTI, J.; LÓH, N. J.; HOTZA, D.; RAUPP-PEREIRA, F.; LABRINCHA, J. A.; MONTEDO, O. R. K. **Waste-containing clinkers: Valorization of alternative mineral sources from pulp and paper mills.** Article. *Process Safety and Environmental Protection* 109 (2017). Pg 106–116
- SUZANO, Eucaluff. Agora é a sua vez de inovar. Disponível em: <<https://www.suzanoeucafluff.com.br/#agora-e-sua-vez-de-inovar>>. Acesso em 14 de maio de 2021.
- TEIXEIRA, M. B. D.; OLIVEIRA, R. A.; GATTI, T. H.; SUAREZ, P. A. Z. **O Papel: Uma Breve Revisão Histórica, Descrição da Tecnologia Industrial de Produção e Experimentos para Obtenção de Folhas Artesanais.** *Rev. Virtual Quim.*, 2017. Vol 9 – Nº 3, 1364-1380.
- TECPEL, Tecnologia em papel. **Celulose Fluff.** Disponível em: <<http://www.tecpel.com.br/produtos/ver/20/Celulose-Fluff>>. Acessado em 14 de maio de 2021.
- VASHISTHA, P., SINGH, S.K., DUTT, D., KUMAR, V., 2019. **Sustainable utilization of paper mill solid wastes via synthesis of nano silica for production of belite based clinker.** *J. Clean. Prod.* 224, 557–565
- VIEIRA, C.M.F., PINHEIRO, R.M., RODRIGUEZ, R.J.S., CANDIDO, V.S., MONTEIRO, S.N., 2016. **Clay bricks added with effluent sludge from paper industry: technical, economical and environmental benefits.** *Appl. Clay Sci.* 132, 753–759.

WANG Y-Z, XIE X-W, ZHU X, LIAO Q, CHEN R, ZHAO X, LEE D-J. **Hydrogen production by Rhodospseudomonas palustris CQK 01 in a continuous photobioreactor with ultrasonic treatment.** Int J Hydrogen Energy 2012;37:15450–7.

WORD PAPER MILL. **Pulp & Paper Chemicals – Market Size & Analysis 2021.** Disponível em:< <https://worldpapermill.com/paper-chemicals-market/>>. Acesso em 10 de maio de 2021.

WIKSTROM, L. HAKALA, J. SAARIVOURI, E. FORSSSTROM, U. KERANEN, J. **Utilization of Side Streams from Paper Industry as Fillers in Polypropylene Composites.** Article. Polymer composites—2018. DOI 10.1002/pc.24449. Society of Plastics Engineers

WIKIPÉDIA. **Separador Ciclônico.** Disponível em:< https://pt.wikipedia.org/wiki/Separador_cicl%C3%B4nico>. Acessado em 14 de Agosto de 2021.

ZABED, H. ; SAHU, J.N.; SUELY, A.; BOYCE, A.N.; FARUQ, G. **Bioethanol production from renewable sources: Current perspectives and technological progress.** Article. Renewable and Sustainable Energy Reviews 71 (2017). Pg 475–501

ZHANG, Q., LI, Y., CAI, H., LIN, X., YI, W., ZHANG, J., 2019. **Properties comparison of high density polyethylene composites filled with three kinds of shell fibers.** Results Phys. 12, 1542 e 1546.

ZHANG, Q.; KHAN, M. U.; LIN, X.; YI, W.; LEI, H., 2020. **Green-composites produced from waste residue in pulp and paper industry: A sustainable way to manage industrial wastes.** Review. Journal of Cleaner Production, 262.

ZHENG, Y., ZHAO, J., XU, F., LI, Y. (2014). **Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production.** Prog. Energy Combustion Sci. 42, 35 e 53.

