



CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE RESÍDUOS SÓLIDOS DE ESCÓRIA DA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE PARA POTENCIAL APLICAÇÃO ENERGÉTICA

MIKAELY RENALY CARLOS DA SILVA; MÔNICA CARVALHO; SILVIA LAYARA FLORIANI ANDERSEN

RESUMO

O consumo energético global tem crescido significativamente, especialmente no Brasil, onde a demanda tem superado a oferta de energia. A escassez de combustíveis fósseis e as mudanças climáticas intensificam a busca por soluções alternativas e sustentáveis. A utilização de biomassa e o reaproveitamento de resíduos de diferentes origens (rurais, industriais e urbanos) têm se destacado como fontes de energia. A indústria de celulose e papel, apesar de ser ambientalmente responsável ao utilizar madeira de replantio, também enfrenta desafios. A biomassa lignocelulósica, que é fundamental para a química verde, possui grande potencial energético, especialmente como biocombustível. Neste estudo, resíduos da indústria de papel e celulose foram caracterizados por meio de análise imediata, poder calorífico, TGA/DTG, fluorescência de Raio-x e MEV, e o comportamento pirolítico foi investigado. O objetivo é verificar seu potencial para uso energético. Os resultados indicam que o poder calorífico das escórias analisadas foram respectivamente de 5,384 e 2,739 MJ.kg⁻¹, indicando um baixo potencial para uso em conversão térmica. Ambas biomassas apresentaram baixos teores de material volátil (14,815% e 8,45% m/m respectivamente) e alto teor de cinzas (75,215% e 86,925% m/m respectivamente). A análise de TGA revelou a liberação de umidade, material volátil leve (celulose e hemicelulose) e material volátil pesado (lignina), enquanto a morfologia das amostras foi observada por MEV, revelando uma uniformidade na amostra CB1 e irregularidades na morfologia da CB2. Com base nos resultados obtidos, conclui-se que os resíduos estudados apresentam baixo potencial para geração de energia diretamente, nem para uso interno na própria indústria.

Palavras-chave: Energia renovável, sustentabilidade, biomassa, eucalipto, potencial energético.

1 INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos, o consumo energético tem aumentado de forma significativa em todo o mundo, especialmente no Brasil, onde a crescente demanda tem superado a oferta de energia. Fatores como a escassez de combustíveis fósseis e as mudanças climáticas em diversas regiões do planeta têm intensificado a necessidade de buscar soluções para uma crise energética iminente.

A biomassa representa uma participação significativa na matriz energética do Brasil, sendo a segunda maior fonte de geração do país na Oferta Interna de Energia (OIE), somente atrás do petróleo, segundo dados do Ministério de Minas e Energias (BRASIL, 2024).

A utilização da biomassa e o aproveitamento dos resíduos rurais, efluentes industriais e urbanos pode ser considerado como fontes alternativas, renováveis e sustentáveis de energia.

O setor de papel e celulose, por sua vez, desempenha um papel significativo na economia brasileira. Em 2021, o Brasil manteve-se como o maior exportador e o segundo maior produtor de celulose do mundo, além de continuar figurando entre os dez maiores produtores de papel (FAO, 2022). Segundo a Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel (ABTCP), o setor de papel e celulose no Brasil é formado por 220 empresas, distribuídas em 540 municípios de 18 estados, gerando 128 mil empregos diretos e 640 mil indiretos (ABTCP, 2022).

O segmento de papel e celulose, juntamente com o tratamento de efluentes, gera uma grande quantidade de resíduos, como cascas de árvores, licor negro e resíduos de limpeza. Onde alguns desses resíduos oriundos do processo industrial são as escórias, que são resíduos gerados na fundição de minério e se acumulam em pátios industriais. A reciclagem desses materiais pode proporcionar benefícios significativos, como a correção da acidez do solo e o fornecimento de nutrientes para as plantas. Devido à grande quantidade gerada e à falta de destinação adequada, as siderúrgicas são forçadas a armazená-las em pátios a céu aberto, formando grandes montanhas que ocupam vastas áreas (CAETANO, et al., 2016).

Visando um aproveitamento energético do resíduo, sua caracterização prévia por meio de análises térmicas e físico-químicas é uma etapa fundamental. Assim, pode-se determinar a viabilidade energética da biomassa e sua eficiência como combustível, especialmente quando destinada a processos térmicos de conversão, como gaseificação, pirólise e combustão. Assim, o objetivo deste trabalho é verificar o potencial energético de escórias residuais da indústria de papel e celulose, por meio de análises físico-químicas.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Duas amostras (CB1 e CB2) provenientes de uma indústria de papel e celulose localizada na região Sudeste do Brasil foram analisadas no Laboratório de Materiais e Química Ambiental (LabMaq) da Universidade Federal da Paraíba. As amostras, com peso médio de um grama, foram secas em estufa a 105°C, trituradas e peneiradas até obter partículas com tamanho inferior a 100 mesh.

As amostras foram caracterizadas por meio de análise imediata e microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a avaliação da morfologia. O poder calorífico (PC) foi calculado utilizando a equação (1), com base no teor de carbono fixo (CF) e material volátil (MV), conforme Demirbas (1997).

$$PC = 0,312 (FC) + 0,1534 (MV) [MJ.kg^{-1}] \quad (1)$$

A análise imediata determinou o teor de cinzas, material volátil e carbono fixo, seguindo as normas ASTM (ASTM E1755:2007 e ASTM E872). O teor de carbono fixo da amostra foi determinado por diferença, utilizando a equação (base seca) (2).

$$\% CF = 100 - (\%MV + \%Z) \quad (2)$$

Onde:

%CF: percentual em massa de carbono fixo;

%MV: percentual em massa de material volátil;

%Z: percentual em massa de cinzas.

Para avaliar a morfologia das amostras foi realizada a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com o microscópio Oxford, modelo 7353.

A análise termogravimétrica foi feita utilizando-se a máquina TA, modelo TGA Q50, sob atmosfera inerte de N₂ a uma vazão constante de 20 ml 1.min⁻¹, empregando-se 10 mg de amostra submetida. A análise foi realizada a partir da temperatura de 0° C até que atingisse a temperatura máxima de 900° C, com taxa de aquecimento de 10° C/min.

Foi realizada a Espectrometria por Fluorescência de Raios X (FRX) no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR), do Centro de Tecnologia da UFPB, por meio de um difrator de raios X Shimadzu (modelo XRF-1800), possibilitando uma análise química semiquantitativa que determina as porcentagens dos elementos presentes na estrutura do material. A FRX é essencial para caracterizar materiais com base em seus elementos constituintes de maneira rápida e eficiente, permitindo identificar, além dos compostos formadores de cinzas, a presença de elementos corrosivos que possam prejudicar os equipamentos nos processos de conversão térmica, contribuindo para a maior eficiência do processo (FILHO, 1999).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os resultados da análise imediata e o poder calorífico das amostras de escória CB1 e CB2.

Tabela 1: Análise imediata e poder calorífico dos resíduos Escórias CB1 e Escória CB2

Teor	Escória CB1	Escória CB2
CF (%)	9,975	4,625
MV (%)	14,815	8,450
Z (%)	75,215	86,925
PC [MJ.kg ⁻¹]	5,384	2,739

Observa-se que os teores de material volátil nas escórias CB1 e CB2 são baixos, atingindo, respectivamente, 14,815% e 8,450%, valores inferiores aos encontrados em outras análises, o que é característico do ambiente de origem desses resíduos. Silva (2024) obteve 83,5% de material volátil em sua amostra de açaí, um valor que favorece processos de combustão. Esses compostos voláteis, como C_xH_yO_z, CO e H₂, são liberados durante a decomposição da celulose, hemicelulose e lignina. O baixo teor de material volátil nas escórias indica que uma quantidade reduzida de carbono é gerada durante o processo de decomposição térmica, tornando-as uma matéria-prima desfavorável para processos de combustão.

Quanto maior o teor de cinzas, menor será o poder calorífico. Neste caso, as amostras apresentaram elevados teores de cinzas, com 75,215% e 86,925%, resultando em valores baixos para o poder calorífico. O PC das escórias CB1 e CB2 foi de 5,384 e 2,739 MJ.kg⁻¹, respectivamente, indicando uma baixa viabilidade de utilização direta desse resíduo como fonte de energia, especialmente em processos de conversão térmica. O alto teor de cinzas é um parâmetro desfavorável nos processos termoquímicos, devido à maior probabilidade de acúmulo e incrustação nos reatores durante a conversão térmica da biomassa.

Para a aplicação de pirólise, é fundamental conhecer a composição química das cinzas presentes na biomassa, devido às propriedades catalíticas dos compostos inorgânicos (Silva et al., 2024). Com base nisso, foi realizada a análise de fluorescência de raios-X das amostras de escórias CB1 e CB2, cujos resultados podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2: Caracterização química das cinzas das amostras de Escórias CB1 e CB2.

	CB1	CB2
Al ₂ O ₃	29.0626%	25.9256%
SiO ₂	46.0242%	47.4115%
CaO	8.7987%	8.0636%
Fe ₂ O ₃	7.1029%	8.6034%
SO ₃	0.1446%	0.0787%
TiO ₂	1.4093%	1.7995%
P ₂ O ₅	1.5668%	1.3521%
K ₂ O	2.4624%	3.5278%
MgO	2.8644%	2.4514%
Cr ₂ O ₃	0.0922%	0.0874%
MnO	0.2862%	0.4328%
SrO	0.0561%	0.1063%
ZrO ₂	0.1049%	0.1279%
Rb ₂ O	0.0247%	0.0320%

Cinzas com teor de SiO₂ inferior a 47% apresentam uma significativa perda de metais alcalinos durante as reações de fusão (TAVARES, 2016). Por outro lado, as cinzas com teores mais elevados desse composto, como as encontradas nas amostras analisadas, que possuem aproximadamente 47%, tendem a reter esses metais devido à propensão a reações entre compostos alcalinos e o SiO₂ (TAVARES, 2016). Adicionalmente, diversos componentes das cinzas se volatilizam, cristalizam, reagem e formam carbonetos e silicatos, que, ao se combinarem com metais, podem contribuir para a redução da reatividade do carvão (DI BLASI, 2008; TAVARES 2016).

Abraham et al. (2013) destacaram que a presença de metais alcalinos, alcalinos-terrosos, ferro e enxofre pode indicar uma tendência à formação de escória e incrustação das cinzas.

As propriedades de pirólise dos resíduos estão ilustradas nas Figuras 1 e 2, que apresentam as curvas de TGA/DTG. No estudo da pirólise, é comum caracterizar a biomassa e observar a liberação de hemicelulose, celulose e lignina, que se liberam a diferentes temperaturas (SILVIA, 2024). O pico mais alto geralmente corresponde à liberação do material volátil mais leve, enquanto os outros picos representam a liberação de material volátil mais pesado.

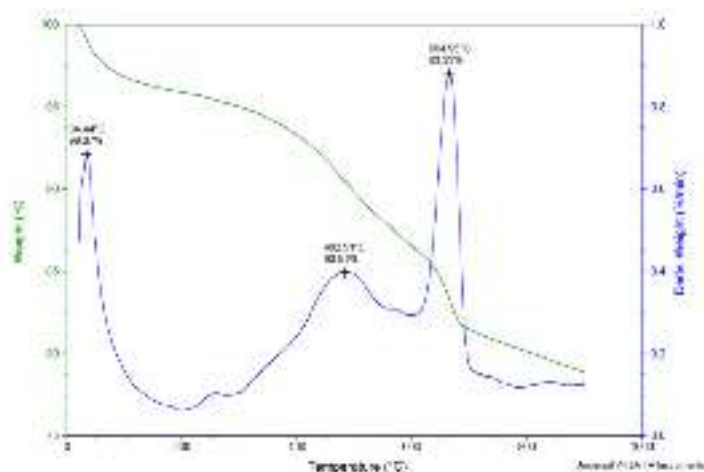


Figura 1: TGA e DTG da Escória CB1 em atmosferas de N₂.

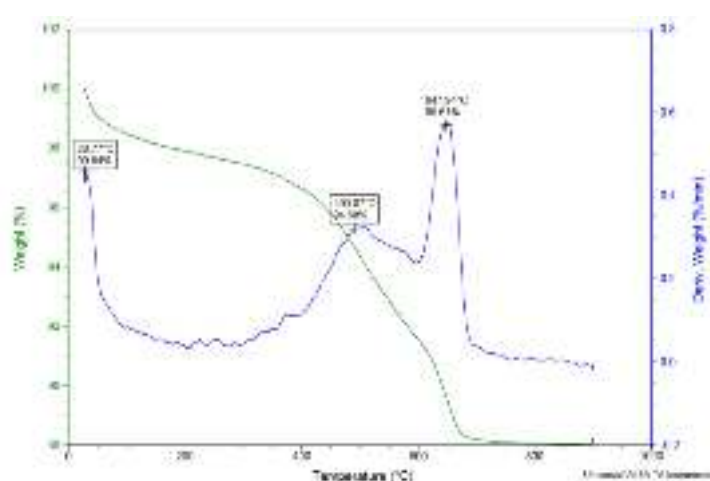


Figura 2: TGA e DTG da Escória CB2 em atmosferas de N₂.

Verifica-se a presença de uma pequena curva no início, referente à perda da umidade da amostra que se estabiliza entre os 90 °C. A maior curva encontra-se entre 400°C – 600°C, com pico em aproximadamente 500 °C caracterizando a perda de material volátil mais pesado. Outro pico em aproximadamente 650 °C ocorre a perda de material volátil mais leve. No total, a perda de material volátil foi de aproximadamente 15%, de acordo com a porcentagem de material volátil obtida por meio da análise imediata. Pode-se observar o alto teor de cinzas formado nessas amostras, logo baixo teor de voláteis. A diferença também se dá devido as diferenças de metodologia.

A Figura 3 mostra a morfologia da amostra da Escória CB1, imagem da análise realizada por meio do microscópio eletrônico de varredura (MEV). Pode-se observar que sua morfologia se evidencia de forma plana, sem presença de poros, com estrutura bem uniforme e formato sólido.

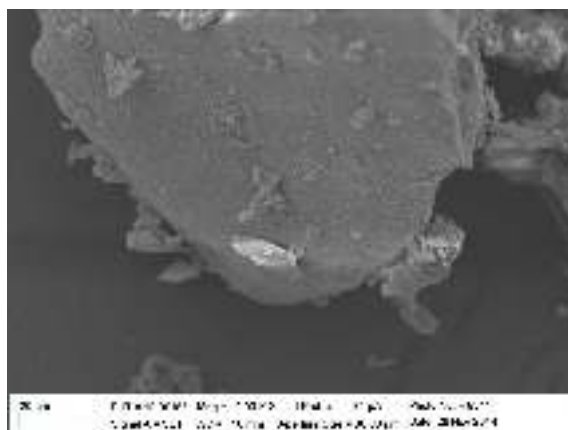


Figura 3- Morfologia da Escória CB1.

A Figura 4 apresenta a morfologia da amostra de Escória CB2, na qual é possível observar uma estrutura sólida, com partículas de formato variado e sem a presença de poros. Destaca-se a irregularidade das partículas, evidenciando a natureza não uniforme da amostra.

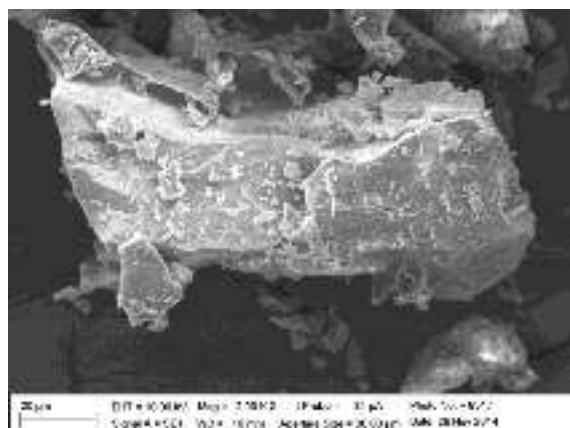


Figura 4 - Morfologia da Escória CB2.

Para finalizar, destaca-se que o potencial calorífico das amostras de escória é baixo em comparação a outros resíduos, o que impede seu uso direto como fonte energética. Porém uma estratégia para utilização desse resíduo pode focar em sua incorporação com outros resíduos, para assim ser aproveitado em processos energéticos. A combinação da escória com outros resíduos florestais ou agrícolas pode aumentar o poder calorífico do combustível resultante. Processos de adensamento, como a briquetagem e a pelletização, elevam a densidade energética da biomassa, facilitando seu armazenamento e transporte, além de melhorar sua eficiência na geração de energia (SILVA et al., 2016). Além disso, a torrefação, um pré-tratamento térmico, pode melhorar as propriedades físicas e químicas da biomassa, facilitando seu processamento e aumentando seu poder calorífico (CORREIA et al., 2015). A secagem adequada da biomassa também é crucial, pois a presença de umidade reduz seu poder calorífico, uma vez que parte do calor gerado é consumido na evaporação da água (MARAFON et al., 2016). Portanto, apesar do uso direto das escórias não ser indicado devido ao seu baixo poder calorífico, a aplicação dessas técnicas pode resultar em um combustível com potencial para a geração de energia.

4 CONCLUSÃO

Neste trabalho resíduos das escórias da indústria de papel e celulose foram caracterizados físico-quimicamente para a avaliação da possibilidade de utilização como fontes renováveis de energia.

Foi possível observar que ambas as biomassas apresentaram baixos teores de material volátil (14,815% e 8,45% m/m respectivamente) e alto teor de cinzas (75,215% e 86,925% m/m respectivamente) o que é comum devido o meio em que foi retirado, o que demonstra uma possível reatividade e degradação mais lenta do material, caso submetido ao processo de combustão.

Os poderes caloríficos confirmam o resultado (5,384 e 2,739 MJ.kg⁻¹), isso indica uma baixa viabilidade de utilização desse resíduo como fonte de energia direta, especialmente em processos de conversão térmica.

As cinzas com aproximadamente 47% de teor de SiO₂ tendem a reter esses metais devido à propensão a reações entre compostos alcalinos e o SiO₂.

A morfologia das amostras foi observada por meio de MEV e verificou-se uma uniformidade para a amostra da CB1 e uma irregularidade na morfologia para a CB2. Em suma, os resíduos estudados não possuem potencial para geração de energia diretamente, e serem utilizados na própria indústria.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL. ABTCP. O setor. ABTCP, 2020. Disponível em: <https://www.abtcp.org.br/o-setor>. Acesso em: 08 de janeiro de 2025.

ASTM E872. Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels.

ASTM E1755. Standard Test Method for Ash in Biomass.

BRASIL. **Balanco Energético Nacional**. Rio de Janeiro: EPE, 2024. p. 17.

ONU. World Population Prospects 2022: **Summary of results. United Nations: Department of Economic and Social Affairs: Population Division**, 2023. Disponível em: <<https://population.un.org/wpp/>>. Acesso em: 06 de janeiro de 2025.

CAETANO, L.C.S.; PREZOTTI, L.C.; PACHECO, B.M.; GUARÇONI, R.C. Soil chemical characteristics, biomass production and levels of nutrient and heavy metals in corn plants according to doses of steel slag and limestone. **Rev. Ceres**, Viçosa, v. 63, n.6, p. 879-886, nov/dez, 2016.

CORREIA, T.; GONÇALVES, M. M.; NOBRE, C.; MENDES, B. S. Melhoramento de resíduos de biomassa usando torrefação. 2015. Bioenergia Portugal Livro de Resumos Conferência Bioenergia em Movimento: Oportunidades e Potencialidades para Portugal, pp. 28

DI BLASI, C. Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars. **Progress in Energy and Combustion Science**: 35, p. 121-140, 2009.

FILHO, V. F. N. Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios x por dispersão de energia (ED-XRF) e por reflexão total (TXRF). [S.l.]: Raios-X, UFC, 1999. Disponível em: <http://www.raiosx.ufc.br/site/wp-content/uploads/downloads/2012/10/EDXRF_TXRF.pdf>. Acesso em: 08 de janeiro de 2025.

MARAFON, A. C. et al. Uso da Biomassa para a geração de energia. 2016. Embrapa. Disponível em: <<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/1063559/1/Doc211.pdf>> Acesso em 10 de janeiro de 2025.

SILVA, P.H.N.; SOUZA, M.V.F.; FURTADO, M.E.S.A.; SILVA, R.A.D. ARAUJO, A.M.M.A.; GONDIM, A.D. Pré-tratamento de biomassa lignocelulósica: Revisão. 2º congresso da rede brasileira de bioquerosene e hidrocarbonetos sustentáveis para aviação. **Editora Científica**, p. 45-47, 2024.

SILVA, D. P. et al. Biomassa e tecnologias de adensamento para aplicação energética. Revista IPT, São Paulo, v. 5, n. 16, p. 1-32, 2016.

TAVARES, P.T. Caracterizações físicas e químicas de resíduos sólidos da cajucultura e avaliação do potencial energético em processos de conversão térmica. **Dissertação de Mestrado**, Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis do Centro de Energias Alternativas e Renováveis, Universidade Federal da Paraíba, 2016.