



10º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2016
02 a 04 de agosto de 2016 – Campinas, São Paulo
ISBN 978-85-7029-135-6

AValiação DO POTENCIAL DE REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUO INDUSTRIAL

Igor Campos Micadei **Bueno**¹; Anna Lúcia **Mourad**²

Nº 16240

RESUMO– *Devido ao aumento da preocupação com o meio ambiente, novos estudos se fazem necessários para aumentar o potencial de reaproveitamento dos resíduos industriais, reduzindo assim o descarte de materiais ao longo da cadeia produtiva. O presente projeto faz parte de um estudo maior para avaliar a viabilidade de reaproveitamento de resíduo de industrial de celulose proveniente da fabricação de papel através do processo Kraft. Especificamente, neste trabalho, objetivou-se estudar os processos de interação com água do resíduo, uma vez que o mesmo contém elevado conteúdo de umidade, fato que pode demandar elevado consumo energético para a sua secagem e conservação. O estudo revelou que o resíduo contém cerca de 80% de água e que para a manutenção de níveis de umidade inferiores a 10%, o mesmo só pode ser condicionado em ambientes com até 60% de umidade relativa. Determinou-se que o resíduo contém 6,6% de cinzas em relação à sua massa seca, que possuem na maioria de sua composição os seguintes elementos: cálcio, silício, alumínio e enxofre. A moagem do resíduo aumenta consideravelmente a área superficial do mesmo, obtendo-se densidades inferiores à 0,06g/cm³.*

Palavras-chaves: Reaproveitamento, resíduo, celulose, caracterização.

1 Autor, Bolsista CNPq (PIBIC): Graduação em Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas-SP; i.micadei@gmail.com

2 Orientadora: Pesquisadora Científica do Centro de Tecnologia de Embalagem – CETEA do Instituto de Tecnologia de Alimentos – ITAL, Campinas/SP; anna@ital.sp.gov.br



ABSTRACT – *Due to the increase of environment concern, new studies are needed to increase the reuse potential of industrial waste, thus reducing the disposal of materials throughout the production chain. This project is part of a larger study to evaluate the industrial waste recovering of pulp from the paper manufacturing through the Kraft process. Specifically, this study aimed to study the water interaction processes, since it contains high moisture content, which may require high energy consumption for drying and conservation. The study revealed that the residue contains about 80% water and for maintaining moisture levels below 10%, it can only be restricted in environments with up to 60% relative humidity. After drying the residue contains 6.6% ash, which have most of their composition the following elements: calcium, silicon, aluminum and sulfur. The grinding of the waste significantly increases the surface area thereof, resulting in densities lower than 0.06 g/cm³.*

Keywords: Reutilization, residue, cellulose, characterization.

1 INTRODUÇÃO

O aumento das emissões de gases de efeito estufa (GEE) é atualmente uma das grandes preocupações ambientais e medidas mitigadoras e compromissos de redução destas emissões têm sido adotadas pela maioria dos países principalmente em níveis governamentais e empresariais. O reaproveitamento de subprodutos industriais é uma forma indireta de reduzir o consumo dos recursos naturais, bem como reduzir as emissões de GEE. A celulose é o polímero natural mais abundante presente em todo o planeta e utilizada para a fabricação de papel, cartão, produtos têxteis. Através de modificações químicas, pode-se produzir grande número de produtos a partir da celulose como vernizes e filmes.

O objetivo da linha de pesquisa é o desenvolvimento de processos para valorização do resíduo celulósico. Baseando-se nos resultados preliminares, estudar os processos de interação com água, sua cinética de desumidificação e desumidificação, bem como a realização de sua caracterização morfológica, para que se possa avaliar seu potencial de conservação e reaproveitamento em processos posteriores.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O resíduo objeto deste estudo, proveniente do processo de produção de papel kraft obtido na estação de tratamento de resíduos industriais, foi inicialmente homogeneizado manualmente, através da sua mistura em sacos plástico, para que as análises subseqüentes, fossem feitas em amostras representativas do resíduo original. O resíduo foi submetido às seguintes análises:



2.1.1 Teor de Umidade

A determinação de umidade foi realizada em várias situações, em conformidade com a norma ABNT NBR NM ISO 287. Primeiramente as cápsulas vazias de alumínio foram secas em estufa à 105°C por 1 hora, em seguida elas ficaram resfriando no dessecador por igual período e então pesadas. Amostras com aproximadamente 5 gramas cada (5 repetições) foram pesadas em balança analítica Mettler AE 163. As cápsulas foram colocadas novamente em estufa à 105°C pelo tempo de 6 horas, tempo necessário para as amostras atingirem peso constante na secagem. As amostras então foram retiradas e colocadas para resfriar por 1 hora no dessecador. Ao final as amostras foram pesadas para determinar a umidade. O teor de umidade foi calculado em relação à massa úmida e expresso em porcentagem, de acordo com a equação 1:

$$Umidade = \frac{(M_U - M_S)}{M_U} \times 100 \quad (1)$$

Onde:

M_U é a massa úmida original e M_S é a massa da amostra seca.

2.1.2 Teor de Cinzas

Determinado de acordo com as normas ABNT NBR 13999 (à 525°C) e ABNT NM-ISO 2144 (à 900°C). As amostras foram pesadas em triplicata em cadinhos de porcelana e então colocadas na mufla Quimis, Q318, aquecidas gradativamente até a temperatura de 525°C e mantidas nessa temperatura pelo período de 2 horas. Em seguida o procedimento foi repetido e com a temperatura de 900 °C e mantida por 1 hora. As amostras ficaram resfriando até temperatura ambiente em dessecador e então pesadas novamente. O teor de cinzas foi expresso em porcentagem (%) em relação à massa seca do resíduo a 105°C.

2.1.3 Pré-secagem e moagem

Com o objetivo de se conhecer a composição por diâmetro das partículas, pesou-se aproximadamente 4 kg em bandejas de alumínio que foram colocadas em estufa com circulação de ar a 105°C durante 6 horas. Após esse período a amostra foi transferida para a câmara climatizada, com controle de temperatura e umidade, à temperatura de 40°C e umidade relativa de 30%, pelo período de 72 horas.



10º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2016
02 a 04 de agosto de 2016 – Campinas, São Paulo
ISBN 978-85-7029-135-6

Após a secagem das amostras foi realizado a sua moagem em moinho de facas Fritsch, modelo Pulverisette19 com peneira de 0,5 mm. Após a moagem a amostra foi separada por peneiras vibratórias Fritsch, modelo Analysette 3. Utilizou-se peneiras com diferentes aberturas (mesh), para separação de partículas nas seguintes faixas dimensionais (d):

$d > 1,7$ mm (peneirada 1); $1,7 > d > 0,85$ mm (peneirada 2); $0,85 > d > 0,425$ mm (peneirada 3); $0,425 > d > 0,250$ mm (peneirada 4) e $d < 0,250$ mm (peneirada 5).

2.1.4 Densidade

Após a pré-secagem e moagem, determinou-se a densidade das diversas frações separadas. Para a determinação da densidade, utilizou-se um método simplificado de medida em laboratório. Determinou-se o volume de um béquer de 10 ml utilizando água destilada (em triplicata) através da pesagem de água destilada, mantida à temperatura de 23°C.

Em seguida o béquer foi preenchido com as diferentes frações da amostra e pesado. O teste foi realizado em triplicata para cada uma das frações e então foi possível determinar a sua densidade.

2.1.5 Curvas de sorção e dessorção de umidade

Amostras do resíduo original foram pesadas com aproximadamente 3 gramas em balança analítica em cápsula de alumínio. Em paralelo, a umidade do resíduo foi determinada em estufa a 105°C. As curvas de sorção e dessorção foram realizadas em câmara climática Vötsch, VC³ 0060.

Para a determinação das curvas de sorção, as amostras foram pré-condicionadas em estufa mantida 26°C e 35% de umidade relativa pelo período de 24 horas. As curvas de sorção foram determinadas à 20°C, nas seguintes umidades relativas: 50%, 60%, 75% e 90% UR, com condicionamento das amostras por 24 horas.

Para a determinação das curvas de dessorção as amostras foram pré-condicionadas à 95%UR durante 24 horas nas temperaturas de teste (20°C ou 70°C). Após o pré-condicionamento à 95%UR, as amostras foram colocadas nas seguintes condições de umidade relativa durante 24 horas: 50%, 60%, 75% e 90%. As curvas de dessorção foram determinadas à 20°C e 70°C.

Após o período de condicionamento as amostras foram colocadas em dessecador por uma hora para equilíbrio da temperatura, e em seguida pesadas para determinar a alteração de massa devido ao ganho ou perda de água.



2.1.6 Composição das cinzas

Para o ensaio de composição das cinzas, foi preparada uma amostra de aproximadamente 10 gramas da amostra original e colocada em cadinho de porcelana. O corpo de prova foi então colocado na mufla onde sua temperatura foi elevada até 525 graus Celsius e mantida por 4 horas até a completa incineração do conteúdo. Após esse período a amostra foi retirada e colocada em dessecador até que atingisse a temperatura ambiente.

O resíduo foi fixado em suporte de alumínio com adesivo de carbono e, anteriormente à análise por MEV/EDX, o corpo de prova foi submetido ao recobrimento com carbono em um metalizador, marca Balzers, modelo SCD 050.

A amostra foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise de raios-X por dispersão de energia (EDX) nos equipamentos ZEISS, modelo DSM 940A, e Oxford, modelo Link Isis, para verificação dos elementos presentes.

Na microanálise realizada pelo sistema MEV/EDX os elementos químicos são analisados semi-quantitativamente em termos de porcentagem relativa, sendo identificados como majoritários (> 10%), minoritários (10% – 1%) e traços (< 1%) (GOLDSTEIN et al., 1992). Todas as microanálises foram obtidas com os mesmos parâmetros de aquisição de dados de raios-X (distância de trabalho de 25 mm e voltagem de 20 kV).

Na realização desse trabalho foi utilizada a janela de berílio para microanálise do material, a qual permite a identificação dos elementos com número atômico (Z) igual ou superior a 11.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das avaliações realizadas são apresentados e discutidos em sequência.

3.1 Teor de umidade

O teor de umidade foi determinado em diferentes situações durante o projeto e os resultados apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Teores de umidade à 105°C das amostras ensaiadas.

Amostra	Média	CV(%)	Min-Max
Resíduo original	80,17	4,8	76,21 - 84,00
Após pré-condicionamento à 26°C / 35% UR para	6,56	0,4	6,54 – 6,65



determinação da dessorção à 20°C

Após pré-condicionamento à 26°C / 35% UR para
determinação da dessorção à 70°C

6,72	0,2	6,71 – 6,73
------	-----	-------------

Os valores obtidos são condizentes com o estudo previamente realizado (Zambeli e Mourad, 2014) com a amostra, confirmando que o resíduo possui cerca de 80% de água em sua composição.

Os baixos valores de umidade após o pré-condicionamento à 26°C / 35% UR por 24 horas mostram que o processo reduziu drasticamente o teor de umidade da amostra original.

3.2 Teor de cinzas

A determinação dos teores de cinzas à 525°C e 900 °C, mostrados na Tabela 2, foram realizadas com a amostra úmida, e expressos em relação à massa seca em estufa a 105°C.

Tabela 2. Teores de cinzas do resíduo original seco à 105°C.

Parâmetro	Média	CV(%)	Min-Max
Teor de cinzas à 525°C (%)	6,21	0,8	6,17 – 6,26
Teor de cinzas à 900°C (%)	6,13	1,8	6,01 – 6,23

Os teores de cinzas medidos à 525°C e 900°C apresentam valores muito próximos, indicando que os sais inorgânicos provavelmente existentes já se encontram no estado de maior oxidação, mesmo à 525°C.

3.3 Composição e densidade das frações separadas por peneira

Amostra previamente seca para posterior moagem, mantida a 40°C/30%UR por 72 horas, teve redução de 83,4% da sua massa original. A composição das frações separadas por peneiramento após moagem é mostrada na Tabela 3.

Tabela 3. Composição mássica e densidade média das frações moídas e separadas por peneira.

Parâmetro	Faixas de peneiras (mm)				
	d>1,7	1,7>d>0,85	0,85>d>0,425	0,425>d>0,25	d<0,250
Composição (%)	1,22	3,85	10,95	14,6	69,37
Densidade (g/cm ³)	0,0296	0,0312	0,0325	0,0339	0,0612



Observou-se que após a moagem o resíduo apresentou um grande aumento em seu volume, comprovada pelas baixas densidades medidas. Entre as diversas faixas de peneiramento, há um aumento de densidade progressivo em função da redução no diâmetro das partículas.

3.4 Processos de Sorção e Dessorção

Os conteúdos de umidade do resíduo condicionados nas diferentes umidades relativas foram determinados e estão apresentados na Tabela 4, referente à isoterma de 20°C, e na Tabela 5 referente à isoterma de 70°C.

Tabela 4. Teor de umidade das amostras condicionadas à 20°C.

Adsorção	50%	60%	75%	90%	Dessorção	50%	60%	75%	90%
Média	7,05%	8,51%	11,88%	18,91%	Média	8,43%	9,74%	12,43%	18,89%
CV (%)	2,33%	1,62%	0,82%	0,80%	CV(%)	1,60%	3,23%	2,81%	3,57%
Máximo	7,19%	8,66%	11,99%	19,04%	Máximo	8,52%	10,07%	12,79%	19,34%
Mínimo	6,87%	8,40%	11,81%	18,75%	Mínimo	8,28%	9,44%	12,09%	18,11%

Tabela 5. Teor de umidade das amostras condicionadas à 70°C.

Adsorção	50%	60%	75%	90%	Dessorção	50%	60%	75%	90%
Média	4,84%	5,60%	7,85%	12,68%	Média	4,77%	5,94%	8,46%	13,88%
CV	1,33%	2,78%	4,18%	2,28%	CV	1,22%	2,77%	2,48%	2,35%
Máximo	4,92%	5,74%	8,16%	12,97%	Máximo	4,82%	6,11%	8,70%	14,13%
Mínimo	4,80%	5,43%	7,51%	12,39%	Mínimo	4,71%	5,79%	8,30%	13,51%

A figura 1 reúne os resultados dos perfis de sorção e dessorção de água.

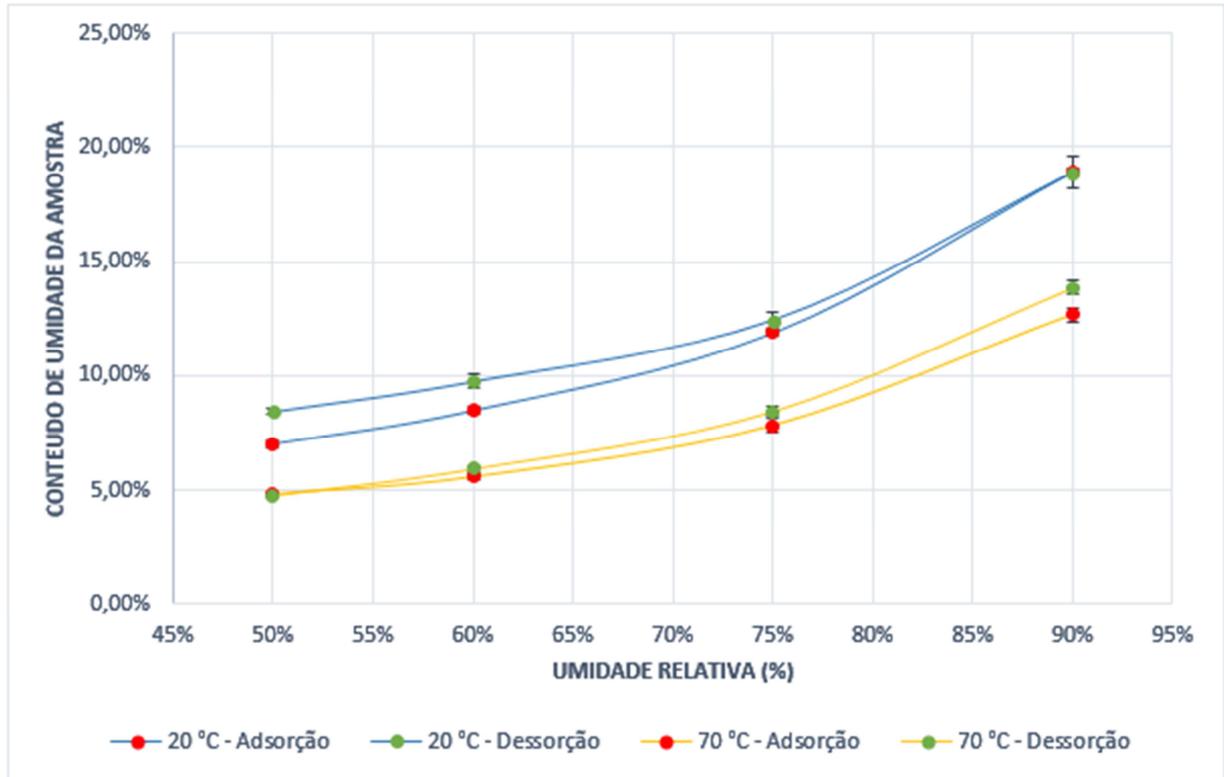


Figura 1. Curvas de sorção e dessorção de umidade do resíduo estudado.

O fenômeno de histerese é observado nas isotermas obtidas tanto à 20°C como à 70°C: no processo de dessorção há uma retenção da umidade absorvida em relação ao processo de sorção, característico dos materiais celulósicos. Nas isotermas à 20°C, os teores de umidade variam de 7% (à 50%UR) à 19% (à 90%UR). Nas isotermas à 70°C, os teores de umidade variam de 5% (à 50%UR) à 14% (à 90%UR). Isto demonstra, primeiramente uma dependência direta do teor de umidade da amostra com a umidade do ambiente. O levantamento da curva de sorção/dessorção mostra que a umidade do resíduo se mantém menor que 10% em ambientes com umidade relativa até cerca de 60%, em temperatura de 20°C. Quando a temperatura se eleva a 70°C, é possível manter a umidade do resíduo até 10% em ambientes com umidades relativas até 80%.

O pré-condicionamento a 26°C/35%UR reduziu o conteúdo de umidade para 6,6%, mostrando que é possível reduzir o teor de umidade da amostra original colocando-a em ambiente de baixa umidade relativa, sem necessariamente a realização de um processo de secagem, se a necessidade de secagem não for imediata.

3.5 Composição das cinzas

Após o processo de determinação do teor de cinzas na amostra, foi realizado a análise dessas cinzas no microscópio eletrônico de varredura para determinar os materiais inorgânicos presentes. A Figura 2 mostra espectro típico obtido da microanálise.

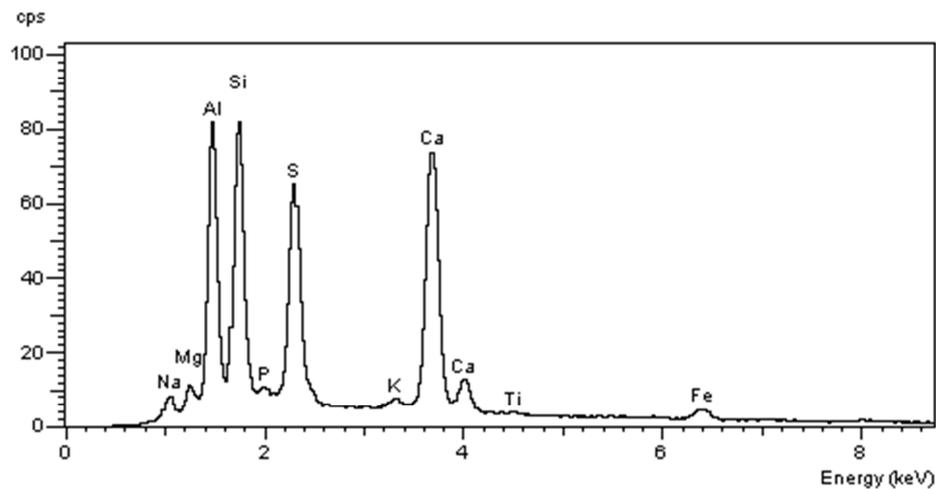


Figura 2. Espectro da microanálise dos elementos químicos presentes na amostra.

A análise por MEV/EDX revelou que os elementos Ca, Si, Al e S foram encontrados em quantidades significativas e podem ser considerados como os elementos majoritários presentes nas cinzas. Sódio, ferro, magnésio foram detectados, mas em quantidades minoritárias. Compostos que podem estar relacionados a estes elementos e que normalmente são usados na fabricação de papéis são o carbonato de cálcio, utilizado como carga para melhor acabamento do papel e o sulfato de alumínio, geralmente utilizado para auxílio no processo de colagem. O silício pode estar relacionado à presença de areia, uma vez que o resíduo analisado é coletado na etapa final de fabricação do papel.

4 CONCLUSÃO

Ao longo do projeto foi possível levantar pontos importantes sobre a caracterização da amostra.

O elevado teor do resíduo, cerca de 80%, mostra que o mesmo tem forte afinidade pela água, podendo ser mesmo considerado, um sólido carreador de água, uma vez que tem aspecto sólido. Observou-se que o resíduo é composto por muitas fibras celulósicas ligadas entre si, que



10º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2016
02 a 04 de agosto de 2016 – Campinas, São Paulo
ISBN 978-85-7029-135-6

provavelmente não puderam ser digeridas no processo de cozimento, pelos agentes químicos que não conseguem dissolver a lamela média das células da madeira.

Com a pré-secagem e moagem em moinho de facas, a área superficial da amostra aumentou significativamente, aumentando também o seu volume, indicando que o processo de moagem separa melhor as fibras não separadas durante o cozimento do cavaco. O aumento da área superficial também pode reduzir o consumo de reagentes em tratamentos químicos posteriores para processos de reaproveitamento do resíduo.

Após secagem do resíduo, o mesmo apresenta cerca de 6% de sólidos inorgânicos, compostos na sua maioria de cálcio, silício, alumínio e enxofre e em menores proporções pelos elementos sódio, magnésio e ferro. Estes teores indicam pouca interferência em processos subsequentes que visem aproveitar o conteúdo de celulose do mesmo. Por outro lado, estes teores são baixos para viabilização de processos que visem aproveitar o conteúdo inorgânico para a fabricação de materiais cerâmicos.

Os perfis de sorção e dessorção realizados demonstram que a amostra é bastante sensível a umidade relativa do ambiente, e que portanto, não "retém" a maior parte da água inicial. Determinou-se que para a manutenção de conteúdos de umidade do resíduo abaixo de 10%, em temperaturas próximas a 20°C é preciso que o mesmo permaneça em ambientes com umidade relativa de até 60%.

Outro fato interessante observado é que o simples condicionamento em atmosferas mais secas, como 40°C/30%UR por 72 horas, reduziu o conteúdo de umidade para 6,6 - 6,7%.

5 AGRADECIMENTOS

Ao CNPq – PIBIC pela bolsa de Iniciação Científica e apoio financeiro concedido ao desenvolvimento deste projeto e ao CETEA – ITAL pela oportunidade de estágio.

Pesquisa realizada com apoio do CTBE - Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol, CNPEM/MCTI, utilizando a estrutura do Laboratório de Desenvolvimento de Processos



6 REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13999**: Papel, cartão, pastas celulósicas e madeira – Determinação do resíduo (cinza) após a incineração a 525°C. Rio de Janeiro, 2003. 4 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM-ISO 2144**: Papel, cartão, pastas celulósicas e madeira – Determinação do resíduo (cinza) após a incineração a 900°C. Rio de Janeiro, 2001. 5 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR NM ISO 287**: Papel e cartão – Determinação do teor de umidade de um lote – Método por secagem em estufa. Rio de Janeiro, 2012. 12 p.

D'ALMEIDA, Maria Luiza Otero. Composição química dos materiais lignocelulósicos. In: ESCOLA SENAI THEOBALDO DE NIGRI **Celulose e Papel**: Tecnologia de Fabricação da pasta celulósica. 2. ed. São Paulo: Departamento de Divulgação do IPT, 1988. Cap. 3. p. 45-55.

GOLDSTEIN, J.I.; NEWBURY, D.E.; ECHLIN, P.; JOY, D.C.; ROMIG Jr, A.D.; LYMAN, C.E.; FIORI, C.; LIFHIN E. **Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis: a text for biologist, material scientists, and geologists**. 2nd. ed. New York, N.Y.: Plenum Press, 1992. 819p.

ZAMBELLI, G. G. ; **MOURAD, A. L.** . Determinação do conteúdo de celulose em resíduo de processo industrial (14204). In: 8º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica - CIIC 2014, 2014, Campinas. Anais do 8º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica - CIIC 2014. Campinas: Anna, 2014. v. 1. p. 1-8.