



CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS DO SETOR DE PAPEL E CELULOSE PARA USO EM MATERIAIS CIMENTÍCIOS

Lisandro Simão¹ (lisandrosimao@gmail.com), Nayadie Jorge Lóh¹ (nayadie@gmail.com), Dachamir Hotza² (dhotza@gmail.com), Fabiano Raupp Pereira² (fraupp.pereira@gmail.com), Joao António Labrincha³ (jal@ua.pt), Oscar Rubem Klegues Montedo¹ (oscar.rkm@gmail.com).

1 Grupo de Pesquisa VALORA, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC)

2 Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PGMAT), Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

3 Materials and Ceramic Engineering Department (CICECO), University of Aveiro

RESUMO

O aumento populacional, e consequente aumento do consumo de insumos e produtos, têm levado a uma geração de resíduos, cada vez maior no Brasil e no mundo. A reutilização ou reciclagem destes materiais é de extrema importância para que os conceitos de sustentabilidade possam estar de acordo e em sincronia com a economia, meio ambiente e sociedade. Os resíduos presentes no setor de papel e celulose são exemplos de materiais que contém uma série de elementos que podem ser utilizados em outros processos industriais, como no caso da obtenção de materiais cimentícios. Neste trabalho, análises físico-químicas e de periculosidade (ABNT NBR 10004:2004) dos resíduos: lama de cal, cinzas de biomassa e lodo de ETE visando a utilização em processos de clínquerização foram realizadas. Os resultados mostraram que a lama de cal, cinzas e lodo de ETE possuem elevado teor de óxido de cálcio (53,55%), sílica (49,65%) e perda ao fogo (74,84%) respectivamente. Os difratogramas de raios X, identificaram respectivamente, as fases calcita e quartzo para a lama de cal e cinzas. As análises térmicas apresentaram picos exotérmicos (343 e 444 °C) no lodo de ETE, podendo este material ser utilizado como um combustível alternativo no processo de clínquerização. As conclusões são de que os resíduos estudados apresentaram características similares aos materiais comumente utilizados na obtenção de clínqueres, demonstrando serem potenciais materiais alternativos.

Palavras-chave: Papel e Celulose, Resíduos, Caracterização.

CHARACTERIZATION OF PULP AND PAPER MILL WASTES FOR OBTAINING BUILDING MATERIALS

ABSTRACT

The population growth and consequent increase in the consumption of raw materials and products, has led to an increase in the waste generation in Brazil and world. The reuse or recycling of these materials is very important to the sustainability respect to the economy, environment and society. The wastes present in the pulp and paper mill are examples of materials that contains a number of elements that can be used in other industrial processes, such as building materials. In this work, wastes of pulp and paper mill were analyzed. Physical-chemical properties and dangerousness (ABNT NBR 10004: 2004) of the lime mud, ash and WWTP sludge in order to use them in the clinkering process were performed. The results showed that the lime mud, ash and WWTP sludge have high calcium oxide content (53.55%), silica (49.65%) and loss on ignition (74.84%) respectively. The x-ray diffraction identified respectively calcite and quartz for ash and lime mud. The thermal analysis showed exothermic peaks (343 and 444 °C) in WWTP sludge, thus this material can be used as an alternative fuel in the clinkering process. The conclusions are that the

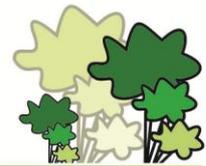
Realização



Apoio Acadêmico

ESCOLA
Politécnica





waste had similar characteristics to the materials commonly used to obtain clinkers, demonstrating potential alternative materials for this process.

Keywords: Pulp and paper, Wastes, Characterization.

1. INTRODUÇÃO

O aumento populacional, e consequente, aumento do consumo de insumos e produtos, tem levado a uma geração de resíduos, cada vez maior no Brasil e no mundo. Dados da Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais – ABRELPE (2013) mostra que a geração de resíduos urbanos em 2013 foi de 76.387.200 toneladas, o que representa um aumento de 4,1% em relação a 2012.

A reutilização ou reciclagem destes materiais é de extrema importância para que os conceitos de sustentabilidade possam estar de acordo e em sincronia com a economia, meio ambiente e sociedade.

A valorização de resíduos representa uma das técnicas que busca o uso alternativo e viável economicamente destes materiais, em contra posição ao simples envio para aterros sanitários e industriais, solução ambientalmente correta, porém inadequada considerando as potencialidades que estes resíduos possuem. Esta metodologia permite o aproveitamento de uma grande variedade de resíduos que são gerados a cada dia e que são muitas vezes similares a algumas matérias-primas comumente comercializadas na atualidade.

Nesta temática, os resíduos de uma indústria são reciclados como substituto de uma matéria-prima virgem de outro setor, reduzindo assim o impacto ambiental de ambos os processos (MEHTA e MONTEIRO, 2005).

O setor de materiais cimentícios é um ótimo receptor dos mais variados resíduos industriais e a substituição das suas matérias-primas irá contribuir para o crescimento do setor, com estimativa de demanda anual em 2050 na ordem de 18 bilhões de toneladas (MEHTA e MONTEIRO, 2005).

A emissão de CO₂ é característica do processo de fabricação de cimento, sendo 60% delas pela descarbonatação das matérias-primas e 40% pela queima de combustíveis (BATTAGIN, 2011). Isso representa 7% das emissões globais de CO₂ (MEHTA e MONTEIRO, 2005), e sua mitigação pode ser alcançada através das adições de resíduos ao cimento e uso de combustíveis alternativos (BATTAGIN, 2011).

Na parte de combustíveis alternativos, abre-se uma imensa janela de oportunidades, onde se faz o coprocessamento a partir da queima (destruição) de resíduos industriais, gerando energia a partir dos mesmos, e incorporando a fração inorgânica residual à matriz, produzindo clínquer de alta qualidade (BATTAGIN, 2011).

Os resíduos presentes no setor de papel e celulose são exemplos de materiais que contém uma série de elementos que podem ser utilizados em outros processos industriais, como no caso da obtenção de materiais cimentícios (CERNEC *et al.*, 2005; VEGAS *et al.*, 2006; GARCÍA *et al.*, 2008; MODOLO *et al.*, 2011; BURUBERRI, SEABRA e LABRINCHA, 2015; SOUCYA *et al.*, 2014; FRÍAS, RODRÍGUEZ e DE ROJAS, 2015).

No presente trabalho será realizada a caracterização físico-química e classificação segundo ABNT NBR 10004:2004 dos resíduos: lama de cal, cinzas de biomassa e lodo de estação de tratamento de efluentes - ETE visando à utilização em materiais cimentícios (clínquer).

2. OBJETIVOS

Caracterizar os resíduos sólidos do setor de papel e celulose (lama de cal, lodo de ETE e cinzas de biomassa) quanto a suas características físicas, químicas e periculosidade (ABNT NBR 10004:2004) visando seu uso na produção de clínquer.

Realização



Apoio Acadêmico

ESCOLA
Politécnica





(23% de umidade), tendo como objetivo chegar em uma formulação com umidades aceitáveis e praticáveis em fornos de clinquerização.

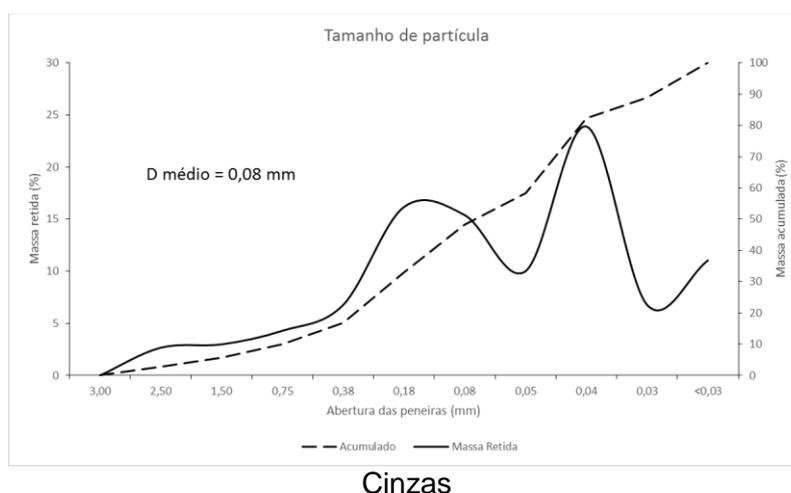
Tabela 1 - Teores de umidade e de sólidos das amostras

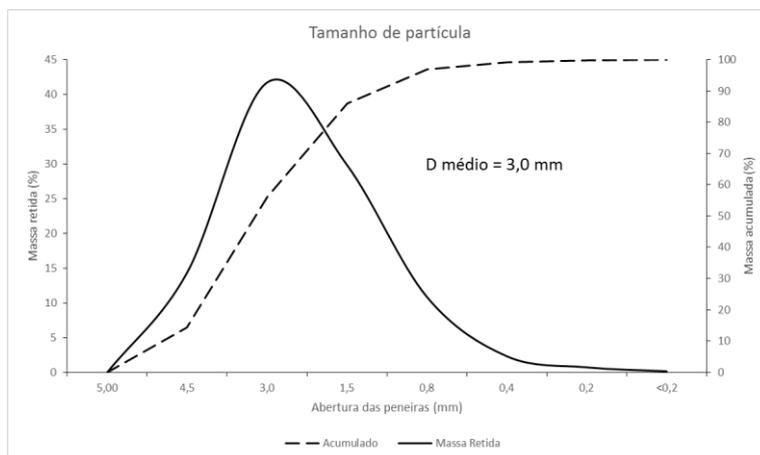
Resíduos	Umidade (%)	Teor de Sólidos (%)	Desvio Padrão
Lama de Cal	25,89	74,11	0,20
Cinzas	22,83	77,17	1,11
Lodo da ETE	86,30	13,70	0,18

Mehta e Monteiro (2005) citam que esta umidade pode variar de 30 a 40% em processos de pré-homogeneização por via úmida e Buruberry, Seabra e Labrincha (2014) citam que a umidade de 8 a 20% é facilmente trabalhável, não acarretando perdas e problemas para o processo produtivo. Neste sentido, limitando o uso do lodo de ETE nas formulações de clínquer, umidades aceitáveis para o processo podem ser alcançadas.

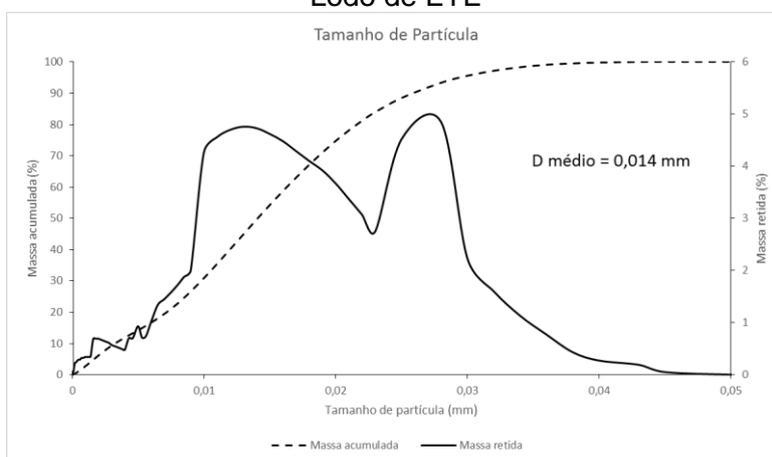
O tamanho de partícula é outro fator que interfere diretamente na clinquerização, pois quanto menor o tamanho de partícula, maior será a área superficial e mais facilmente ocorrerão as reações de clinquerização. Os resultados são demonstrados pela figura 2. Os gráficos mostram tamanhos médios de partículas variados, desde muito finos (0,014 mm para a lama de cal) a um pouco mais grosseiros (3,0 mm para o lodo de ETE), passando por tamanhos intermediários de 0,08 mm para as cinzas. O maior diâmetro médio do lodo de ETE é resultado da maior aglomeração das partículas quando úmidas (material com alto teor de umidade) e que muitas vezes são facilmente desagregadas após a secagem. Neste sentido, considerando os dados obtidos de Mehta e Monteiro (2005), o ideal para a farinha de clínquer seria tamanhos de partícula abaixo de 0,075 mm, sendo necessária uma pré-homogeneização química e física das formulações antes da queima.

Figura 2 – Distribuição de tamanhos de partículas dos resíduos estudados.





Lodo de ETE



Lama de cal

As composições químicas dos resíduos utilizados estão demonstradas na tabela 2. Os resultados obtidos por FRX demonstraram potencialidade dos resíduos para substituição das matérias-primas na produção de clínquer. As cinzas apresentaram uma alta concentração de sílica (49,65%), além de outros óxidos importantes na clínquerização como Al_2O_3 (9,94%), Fe_2O_3 (4,07%) e CaO (2,10%). O difratograma de raios X das cinzas (Figura 3) mostra somente a presença da fase cristalina quartzo, coerente com a presença majoritária de sílica nos resultados de FRX.

O lodo de ETE apresentou altas taxas de matéria orgânica, com perda ao fogo de 74,84%. Este alto percentual de matéria orgânica também fica evidente no difratograma de raios X do lodo (Figura 3), não apresentando picos significativos de nenhuma fase cristalina, sendo portanto, um resíduo predominantemente amorfo.

O difratograma de raios X da lama de cal (Figura 3) detectou a presença de calcita ($CaCO_3$) e a análise química confirmou a presença majoritária de CaO (53,55%), aliada a uma alta perda ao fogo (42,25%), referente principalmente a descarbonatação deste composto.

Os três resíduos apresentaram grande perda ao fogo no FRX, seja por queima de matéria orgânica (lodo de ETE e cinzas) ou pela descarbonatação dos compostos presentes (lama de cal). De fato, esta alta perda ao fogo é novamente identificada na termogravimetria (Figura 4), onde as



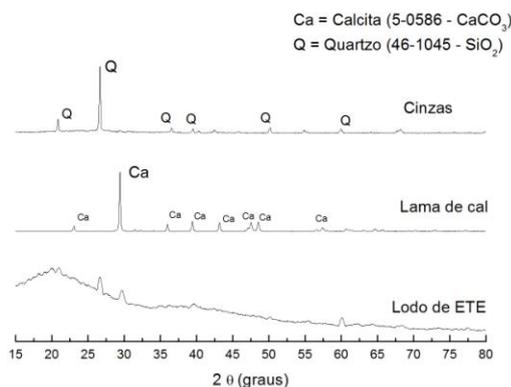
percentagens de perda de massa foram de 74; 41; e 34 % para o lodo de ETE, lama de cal e cinzas respectivamente.

Tabela 2 – Composição química (%) dos resíduos estudados

Elementos	Cinzas	Lodo de ETE	Lama de cal
Al ₂ O ₃	9,94	13,24	0,22
CaO	2,10	2,14	53,55
Fe ₂ O ₃	4,07	0,75	0,16
K ₂ O	3,14	0,30	<0,05
MgO	1,25	0,32	0,91
MnO	0,24	0,29	0,10
Na ₂ O	0,33	0,67	1,06
P ₂ O ₅	0,65	1,83	0,65
SiO ₂	49,65	5,24	1,06
TiO ₂	0,95	0,07	<0,05
SrO	<0,1	0,18	-
Perda ao fogo	26,97	74,84	42,25
SO ₃	*ND	*ND	*ND
Cloretos	0,1	0,13	0,06

*ND: Não detectado

Figura 3 - Difratoograma de raios X dos resíduos estudados.



O gráfico de fluxo de calor da amostra de cinzas apresenta um pico exotérmico em 499 °C, enquanto que no lodo de ETE, é identificado picos exotérmicos em 343 e 444 °C (Figura 4). Tais picos demonstram a queima de matéria orgânica predominante nestes resíduos e a liberação de energia envolvida nas reações são de extremo interesse para as formulações de clínquer, já que reduziriam o consumo de combustíveis durante a clínquerização.

Figura 4 - Análise térmica dos resíduos estudados.

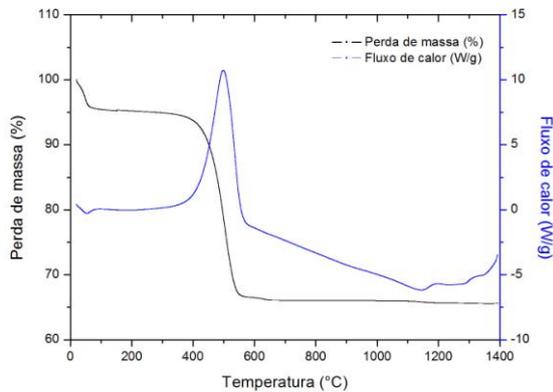
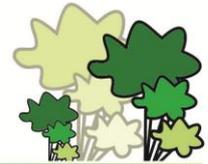
Realização



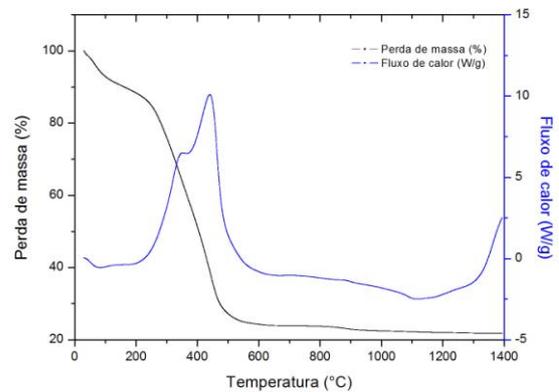
Apoio Acadêmico

ESCOLA Politécnica

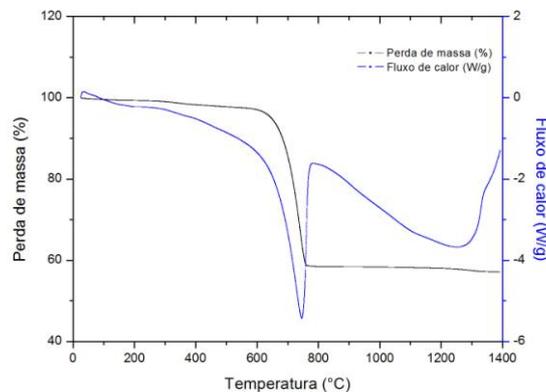




Cinzas



Lodo de ETE



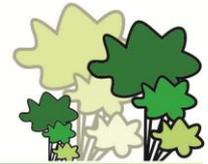
Lama de cal

Os gráficos de fluxo de calor e perda de massa da lama de cal (Figura 4), identificam claramente a descarbonatação do carbonato de cálcio presente e identificado nas técnicas anteriores, sendo seu pico endotérmico em 746 °C.

Não foi detectada a presença de SO₃ nos resíduos analisados. Este parâmetro é importante, já que interfere nas proporções das fases cristalinas formadas durante a clinquerização.

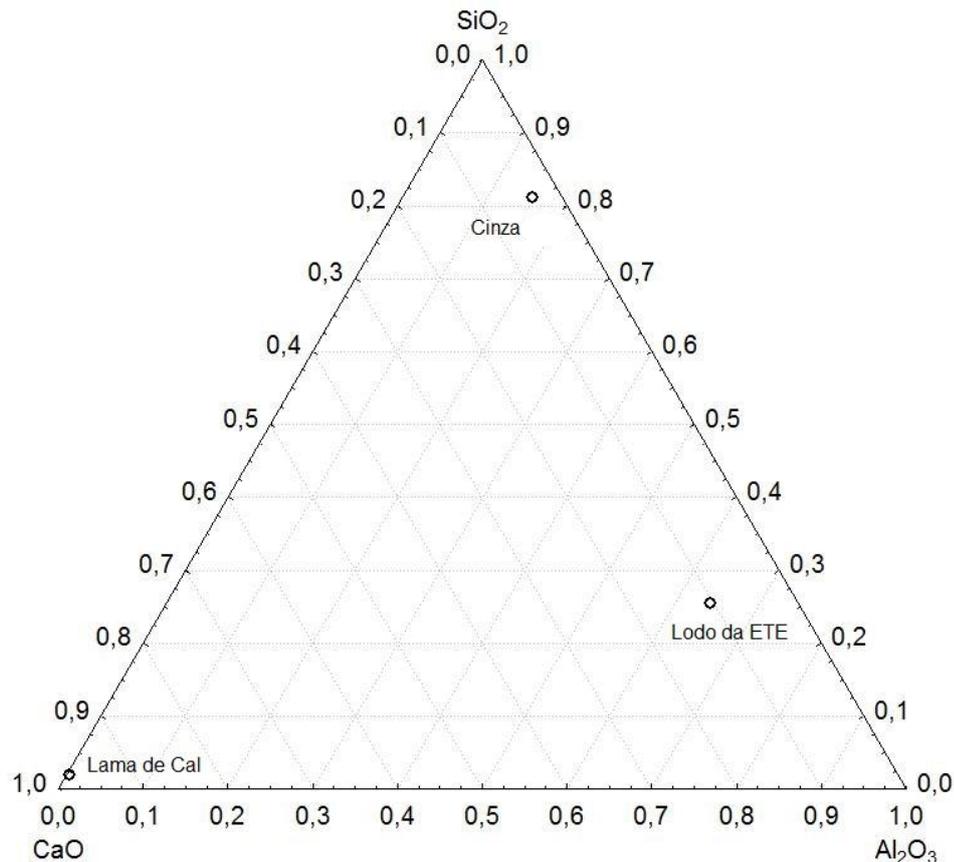
Os resultados de teor de cloretos mostraram quantidades inferiores e igual a 0,1% para a lama de cal e cinzas respectivamente. O lodo de ETE apresentou quantidade maior que 0,1% (0,13%), devendo-se ter cuidado na quantidade a ser utilizada nas formulações.

A classificação dos resíduos segundo a norma NBR 10004:2004 identificou o resíduo lama de cal como resíduo perigoso (classe I), já que foi caracterizado como corrosivo ao apresentar pH = 12,67 em sua mistura com água na proporção de 1:1 em peso, ultrapassando o limite estabelecido pela norma (2,1 a 12,4). Nas cinzas, dos parâmetros analisados, apenas o alumínio apresentou concentração superior (0,6 mg/L) ao padrão (0,2 mg/L) para o ensaio de solubilização, caracterizando o resíduo como não perigoso - classe II A – não inerte. O lodo de ETE foi classificado como classe II A – não inerte, pois os parâmetros manganês e sódio ultrapassaram os limites de 0,1 e 200 mg/L, respectivamente, no ensaio de solubilização, apresentando um valor de 0,19 mg/L para o manganês e 284,07 mg/L para o sódio.



Os resultados obtidos demonstram que os três principais componentes das matérias-primas presentes no clínquer (Al_2O_3 , SiO_2 e CaO) podem ser encontrados nos resíduos utilizados no presente estudo. A figura 5 representa a posição dos três resíduos no gráfico triaxial $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, considerando-se apenas estes três óxidos e eliminando-se perda ao fogo e demais impurezas, demonstrando e comprovando ainda mais a potencialidade dos resíduos lama de cal, cinzas e lodo de ETE na obtenção de clínquer.

Figura 5 - Posição dos resíduos estudados no gráfico triaxial $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.



5. CONCLUSÃO

Os resíduos lama de cal, lodo de ETE e cinzas apresentaram composições químicas similares aos materiais comumente utilizados na obtenção de clínqueres ($\text{CaCO}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$). A lama de cal possui elevado teor de carbonato de cálcio, as cinzas são predominantemente compostas por sílica e o lodo de ETE é rico em matéria orgânica, podendo ser utilizado como um combustível alternativo para o processo de clinquerização. Os teores de umidade e cloretos não são prejudiciais no presente estudo, já que apenas o lodo de ETE apresentou valores elevados, necessitando apenas ajustes nas formulações para que os teores totais não ultrapassem os valores ideais. As conclusões são de que os resíduos estudados apresentaram características físico-químicas potenciais para serem usados como matérias-primas alternativas no processo de clinquerização.

Realização



Apoio Acadêmico

ESCOLA Politécnica



Universidade de Brasília





REFERÊNCIAS

- ABNT. Solid waste - Classification/10004: 2004. [S.l.]: [s.n.], 2004.
- ABNT. Determinação de umidade - Método de ensaio/8293. [S.l.]: [s.n.], 1983.
- ABRELPE. Panorama dos resíduos sólidos no Brasil. São Paulo, p. 114. 2013.
- BATTAGIN, A. F. Concreto: Ciência e Tecnologia. São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto, v. 1, 2011.
- BURUBERRI, L. H.; SEABRA, M. P.; LABRINCHA, J. A. Preparation of clinker from paper pulp industry wastes. *Journal of Hazardous Materials*. v. 286, p. 252–260, 2015.
- CERNEC, F. et al. Chemical and microbiological stability of waste sludge from paper industry intended for brick production. *Waste Manage. Res.* v. 23, p. 106-112, 2005.
- FRÍAS, M.; RODRÍGUEZ, O.; DE ROJAS, M. I. S. Paper sludge, an environmentally sound alternative source of MK-based cementitious materials. A review. *Construction and Building Materials*. v. 74, p. 37-48, 2015.
- GARCÍA, R. et al. The pozzolanic properties of paper sludge waste. *Construction and Building Materials*. v. 22, p. 1484–1490, 2008.
- MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. *Concrete: Microstructure, Properties, and Materials*. 3. ed. [S.l.]: [s.n.], 2005.
- MODOLO, R. et al. Use of lime-mud from pulp mill plant in cement-mortars. 1St International Conference about WASTES: Solutions, Treatments and Opportunities. [S.l.]: [s.n.]. 2011.
- SOUCYA, J. et al. The potential of paper mill sludge for wood–plastic composites. *Industrial Crops and Products*. v. 54. p. 248–256, 2014.
- VEGAS, I. et al. Obtaining a pozzolanic addition from the controlled calcination of paper mill sludge. Performance in cement matrices. *Mater Constr.* v. 283, p. 49-60, 2006.

Realização



Apoio Acadêmico

ESCOLA
Politécnica



lakis | Lab. do Ambiente Construído
Inclusão e Sustentabilidade
FAPU | CDS | FGA | UOB