

## AVALIAÇÃO DA POTENCIALIDADE DE RESÍDUOS GERADOS PELA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE COMO MATERIAIS ALTERNATIVOS PARA A INDÚSTRIA CIMENTEIRA

Joana Gomes Meller<sup>1</sup> (joana.gmeller@gmail.com), Letícia Torres Maia<sup>2</sup>  
(leticia.torresmaia@hotmail.com), Oscar Rubem Klegues Montedo<sup>2</sup> (oscar.rkm@gmail.com),  
Dachamir Hotza<sup>1</sup> (dhotza@gmail.com), Hiany Mehl Zanlorenzi<sup>3</sup> (hiany.zanlorenzi@klabin.com.br),  
Silvana Meister Sommer<sup>3</sup> (ssommer@klabin.com.br)

1 UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA (UFSC)

2 UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE (UNESC)

3 KLABIN S.A

### RESUMO

O aumento da atividade industrial conduz a um maior consumo de recursos naturais e consequentemente maior geração de resíduos. Portanto, estudos que tendem a valorização destes subprodutos têm atraído cada vez mais interesse. Este trabalho objetiva apresentar uma visão geral da possibilidade da utilização de três resíduos gerados no processo para obtenção da celulose: Os grits, as cinzas volantes e o lodo de estação de tratamento de efluente, como matérias-primas alternativas, caracterizando-os através de análises físico-químicas e também em relação a sua periculosidade quanto a norma ABNT NBR 10004:2004, visando a incorporação dos mesmos em processos para obtenção de materiais cimentícios. A análise de Fluorescência de Raio – X, mostrou a predominância de carbonato de cálcio (51,10%), sílica (43,63%) e perda ao fogo (74,47%) para grits, cinzas volantes e lodo de estação de tratamento de efluentes, respectivamente. Os difratogramas de raios X, identificaram fases calcita e quartzo para ambos os resíduos. A análise térmica mostrou pico endotérmico (745°C) para o grits, referente a decarbonatação e picos exotérmicos (359 °C e 434 °C) para o lodo de estação de tratamento de efluente, possibilitando a utilização deste material como combustível alternativo no processo de clínquerização. Os resultados referentes a umidade para grits, cinza volantes e lodo de estação de tratamento são de 13,43%, 21,65 % e 87% respectivamente. Deste modo, as conclusões apontam os resíduos como materiais alternativos com potencial para a obtenção de clínqueres, pois suas características são semelhantes com as das matérias-primas usualmente utilizadas nas cimenteiras.

**Palavras-chave:** Resíduos, Potencialidade, Materiais cimentícios.

## EVALUATION OF THE WASTE POTENTIAL GENERATED BY PAPER PULP INDUSTRY AS ALTERNATIVE MATERIALS FOR THE CEMENT INDUSTRY

### ABSTRACT

The increase of industrial activity leads to a higher consumption of natural resources and, consequently, a larger generation of waste. Therefore, studies that tend to value these by-products have attracted a greater interest. Hence, this paper presents an overview of the possibility of using three residues from the pulping process: grits, fly ash and effluent treatment sludge as an alternative raw material, characterizing them through physical-chemical analysis and also in relation to their dangerousness according to the norm ABNT NBR 10004:2004, aiming to incorporate the same in processes to obtain cementitious materials. The x-ray fluorescence analysis showed the predominance of calcium carbonate (51.10%), silica (43.63%) and loss on ignition (74.47%) for grits, fly ash and effluent treatment sludge, respectively. The x-ray diffraction identified calcite and quartz phases for both residues. The thermal analysis showed endothermic peak (745°C) for the grits, referring to decarbonation and exothermic peaks (359 °C and 434 °C) in effluent treatment sludge, making it possible to use this material as an alternative fuel in the clinkering process. The results for the humidity to grits, fly ash and effluent treatment sludge are



13.43%, 21.65% and 87% respectively. Thus, the conclusions point out the residues as potential alternative materials to obtain clinkers, once their characteristics are similar to those of the raw materials usually used in cement plants.

**Keywords:** Wastes, Potentiality, Cementitious materials.

## 1. INTRODUÇÃO

O consumo de recursos naturais (matérias-primas) e de energia aumenta proporcionalmente ao crescimento e ao desenvolvimento da população mundial, o que acarreta conseqüentemente em uma maior geração de resíduos (PEREIRA, 2006).

A preocupação ambiental diz respeito, entre outras coisas, ao consumo excessivo ou ineficiente de recursos naturais não renováveis, e ao fato do meio ambiente ser o destino final de todos os resíduos gerados nas etapas de processos. Sabendo que apenas 6% do fluxo de materiais no mundo acabam em produtos de consumo, e que o restante retorna ao meio ambiente na forma de resíduos, efluentes e emissões, cresce cada vez mais estudos relacionados à reutilização e reciclagem destes resíduos, como uma possível fonte de matéria-prima para outros processos produtivos (MEHTA e MONTEIRO, 2005).

Como em todo processo industrial, a produção de pasta de papel e celulose por via química gera resíduos sólidos com diferenças em termos de composição e teor de umidade, e em grandes volumes. Alguns destes resíduos são: os grits, provenientes do sistema de recuperação de reagentes químicos, cuja composição predominante é carbonato de cálcio, as cinzas volantes, geradas na produção de energia nas caldeiras de biomassa, que são ricas em sílica e os lodos das estações de tratamento de efluentes (lodo de ETE) que são ricos em matéria orgânica (ARROJA, et al., 2006). A crescente produção de celulose no Brasil abre espaço para a pesquisa da correta disposição dos resíduos gerados, tanto do ponto de vista econômico, quanto do ponto de vista ambiental. Sabendo que para cada 1,0 tonelada de celulose produzidas, são gerados 0,212 tonelada de resíduos sólidos, aumenta a necessidade de se encontrar uma destinação adequada para os mesmos (CENIBRA, 2015).

Nesta temática, os resíduos de uma indústria são reutilizados como substitutos de matérias-primas virgens para outros segmentos, reduzindo o impacto ambiental de ambos os processos (MEHTA e MONTEIRO, 2005).

Dentre as propostas de valorização dos resíduos provenientes da indústria de papel e celulose, pode-se citar o reaproveitamento do grits e das cinzas volantes como substitutos se não por completo, mas parcial das matérias primas na fabricação de clínqueres e cimentos, e também do lodo de ETE, que por ser composto basicamente de material orgânico, pode aportar energia ao processo durante a fase de calcinação do material (LYN, et al., 2012).

A lama de cal, um outro resíduo gerado no processo de obtenção da celulose, devido a sua composição ser rica em carbonato de cálcio, também pode ser reaproveitada juntamente com as cinzas volantes como fontes de matérias primas alternativas para obtenção de clínqueres. (SEABRA, et al., 2015). Uma outra forma de viabilidade para o reaproveitamento dos resíduos grits, seria como substituto em diferentes percentuais em massa à areia na argamassa de cimento, pois os resultados obtidos em relação a durabilidade quando comparados à uma argamassa padrão, mostraram-se semelhantes. (ZANELLA, et al., 2015).

O setor de materiais cimentícios se destaca como 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 valorização de resíduos em materiais cimentícios tem sido bastante utilizada na atualidade, pois estes materiais reúnem algumas características que inertizam/estabilizam os efeitos tóxicos de alguns elementos. Além disso, alguns tipos de resíduos possuem composições químicas e mineralógicas que os potencializam como substitutos parcial ou total das matérias-primas tradicionais (MARTINS et al., 2007).

Assim, este trabalho tem por objetivo propiciar uma visão geral da possibilidade da utilização de três resíduos gerados no processo para obtenção da celulose: O grits, as cinzas volantes e o lodo de ETE como materiais alternativos, caracterizando-os através de análises físico-químicas e

também em relação a sua periculosidade quanto a norma ABNT NBR 10004:2004, visando a incorporação dos mesmos em processos para obtenção de materiais cimentícios.

## 2. OBJETIVO

Avaliar através de caracterizações físico-químicas e periculosidade (ABNT NBR 10004:2004) a possível potencialidade de três resíduos gerados pela indústria de papel e celulose (grits, cinza volante e lodo de ETE) como possíveis materiais alternativos para o setor da construção civil.

## 3. METODOLOGIA

Dentre os resíduos gerados pela indústria de papel e celulose, foram escolhidos três (Figura 1) para o desenvolvimento do presente estudo em relação a potencialidade dos mesmos como possíveis materiais alternativos para obtenção de materiais cimentícios: o grits, resíduo oriundo da etapa de caustificação do licor verde, as cinzas volantes provenientes da queima da biomassa nas caldeiras e o lodo de ETE de todo o processo produtivo.

**Figura 1** - Resíduos utilizados: (A) Grits (B) Cinzas volantes (C) Lodo de ETE.



Para a caracterização e avaliação dos resíduos, foram realizadas análise química por fluorescência de raios X (FRX), análise de difratometria de raios X (DRX), análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG), teor de umidade, teor em sólidos, determinação dos tamanhos de partícula, densidade e também em relação a sua periculosidade baseado-se na norma NBR 10004:2004 (ABNT, 2004a).

A análise química quantitativa foi realizada pela técnica de espectrofotometria de fluorescência de raios X (FRX, Philips PW 2400). As amostras foram secas a 105°C e posteriormente moídas e peneiradas (200 mesh). Uma parte da amostra foi fundida com tetraborato de lítio (proporção de 1:10 respectivamente) para análise no espectrofotômetro e uma parte calcinada a 1000°C para determinação da perda ao fogo.

A composição mineralógica dos resíduos foi determinada por Difração de Raios X (DRX). As amostras foram secas a 105°C e posteriormente moídas e peneiradas (200 mesh). O equipamento utilizado no ensaio foi um difratômetro Bruker – D8 com goniômetro theta – theta, que opera com radiação K.α.Cu ( $\lambda = 1,5418$ ) nas condições de 40kV e 40mA. A velocidade e o intervalo de varredura do goniômetro são 1 grama de pó a 1 segundo para 0,02° do goniômetro de 2° a 72° 2 theta, respectivamente.

O comportamento térmico foi avaliado através de análises térmicas gravimétrica (TG) e diferencial (ATD) em um calorímetro diferencial de varredura (DSC, SDT Q600). As amostras foram secas a 105°C, moídas, peneiradas (200 mesh) e colocadas em cadinhos de alumina. O ensaio foi realizado com atmosfera de ar sintético até 1400 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Para determinação do teor de umidade e consequentemente do teor de sólidos dos resíduos, foram considerados relacionando-se seus pesos iniciais (como são gerados) e seus pesos após secagem em estufa à 105°C  $\pm$  5°C, por 24 horas.

A determinação da distribuição de tamanhos de partícula dos resíduos foi realizada por difração a laser (Mastersizer, 2000 Hydro).

Para a determinação da densidade, as amostras foram previamente secas a 105°C, moídas e peneiradas (200 mesh). O ensaio foi realizado utilizando um Picnômetro a gás (Ultrapyc 1200e).

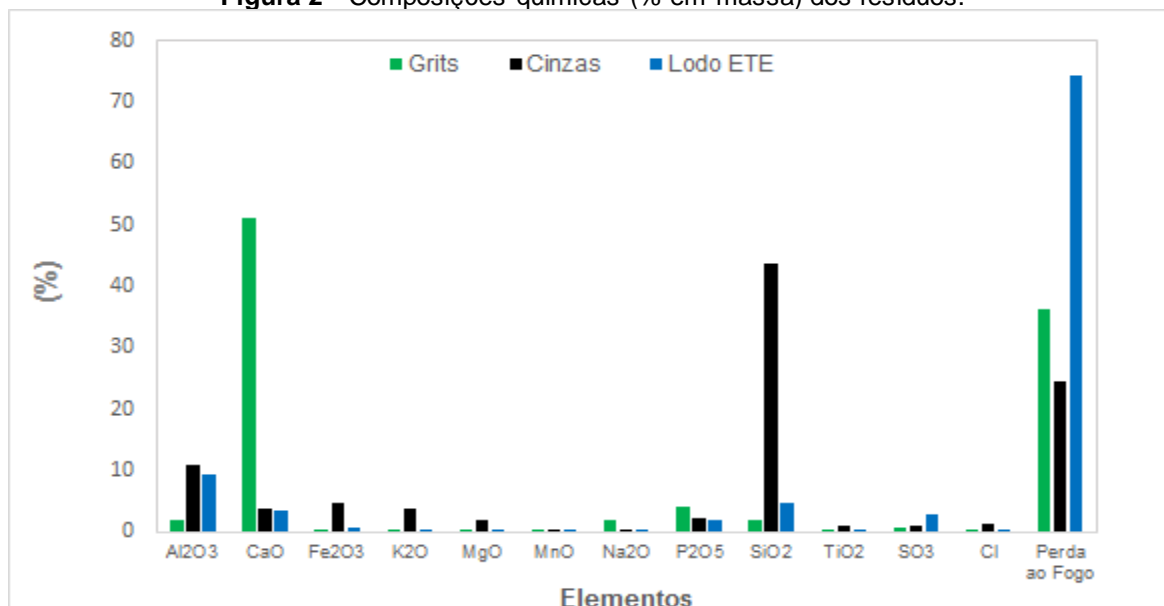


A classificação dos resíduos em relação a sua periculosidade foi determinada de acordo com a norma NBR 10004:2004, avaliando sua inflamabilidade, corrosividade, reatividade e toxicidade.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição química dos resíduos reflete a sua origem e o tratamento pelo qual os mesmos passam no processo produtivo. Hipótese esta, confirmada pelos resultados obtidos nas análises químicas por espectrofotometria de fluorescência de raios X (Figura 2).

**Figura 2** - Composições químicas (% em massa) dos resíduos.



Os Grits, resíduo oriundo do circuito de recuperação de químicos, mais especificamente nos caustificadores, apresentou uma alta concentração de óxido de cálcio (51,18%), sendo coerente com o valor obtido para a perda ao fogo (36,3%), pois este valor corresponde majoritariamente ao dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) produzido na decomposição do carbonato de cálcio. Ele também possui um teor de sódio (2,01%) mais elevado que os demais resíduos, devido a composição dos reagentes contidos no licor negro durante as etapas de recuperação química do processo industrial. Esses elementos de ação fundente, provêm maior formação de fase líquida, diminuindo a porosidade e conseqüentemente favorecendo a densificação do material na clinquerização.

As cinzas volantes são geradas na combustão da biomassa utilizada para produção de energia. Sua composição química apresentou uma alta concentração de sílica (43,63%), além de conter percentuais consideráveis de outros óxidos importantes no processo para obtenção de materiais cimentícios, como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10,96%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4,8%) e CaO (3,85%).

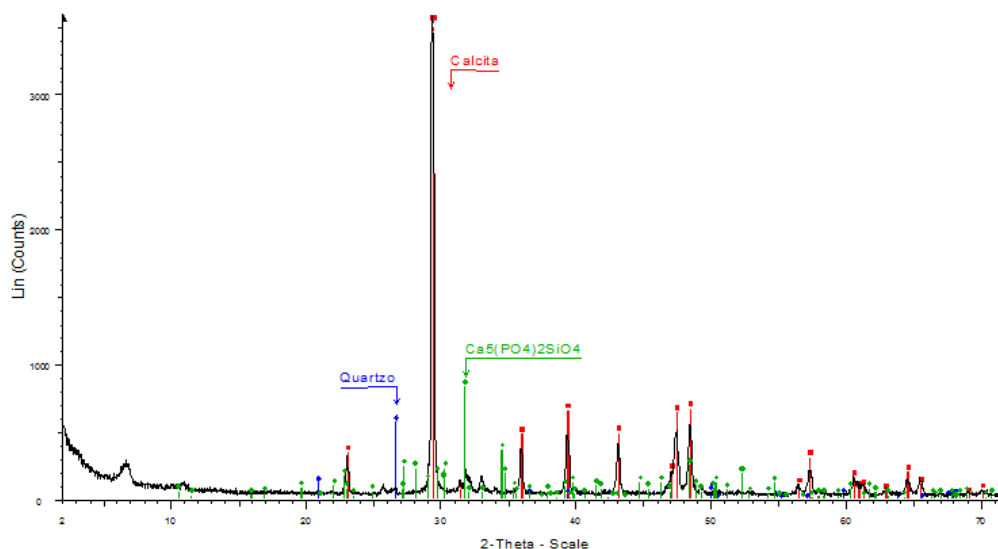
Já o lodo de ETE, por ser gerado no tratamento primário/secundário das águas residuais, apresenta elevada perda ao fogo (74,47%), demonstrando que seus elementos sólidos presentes, são majoritariamente de natureza orgânica, sendo um elemento que pode ser utilizado como combustível alternativo na reação do processo na indústria cimenteira. Também apresentou em sua composição química (Figura 2), um valor de SO<sub>3</sub> (2,9%) superior aos grits (0,8%) e as cinzas volantes (1,02%). Este é um parâmetro importante, já que interfere nas proporções das fases cristalinas formadas durante a clinquerização.

Sendo assim, os resultados obtidos por FRX demonstraram potencialidade dos resíduos para substituição das matérias-primas na produção de clínquer.

Os resultados obtidos para o difratograma de raios X do grits (Figura 3) detectou a presença das fases calcita (CaCO<sub>3</sub>), quartzo (SiO<sub>2</sub>) e também foi identificado um pico de Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, o que foi coerente com os resultados obtidos para a análise química (Figura 2), onde observou-se a predominância do óxido de cálcio e também a presença de sílica e pentóxido de fósforo.

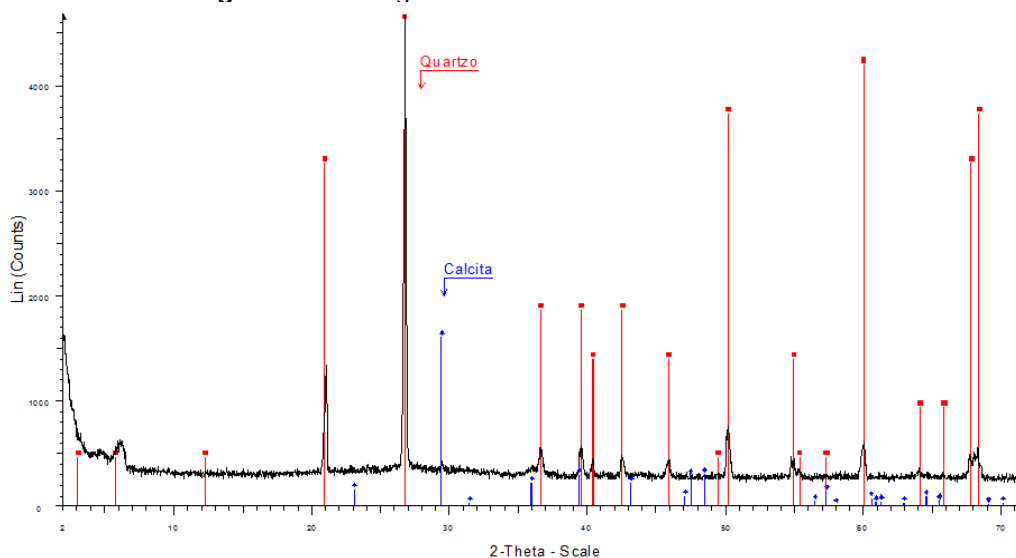
Compostos minoritários identificados na análise química (Figura 2) não foram identificados nos difratogramas de raios X devido ao seu baixo teor nos resíduos.

Figura 3 - Difratograma de raios X do resíduo Grits.



A composição mineralógica e química das cinzas volantes depende fundamentalmente da fonte de biomassa florestal utilizada. Os resultados obtidos para o difratograma de raios X detectaram a presença das fases cristalinas quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) e calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), sendo coerentes com a presença majoritária de sílica e a presença de óxido de cálcio observados nos resultados de FRX (Figura 2).

Figura 4 - Difratograma de raios X das cinzas volantes.



Para as amostras do lodo de ETE, não foi realizada a análise mineralógica, pois de acordo com o observado na análise química (Figura 2), o resíduo é maioritariamente orgânico.

O comportamento térmico dos resíduos foi estudado mediante a realização de análises térmicas diferencial (ATD) e gravimétrica (TG). Os resultados obtidos na análise de ATD do grits, observada na Figura 5, mostra uma banda endotérmica centrada nos 744,63°C, característica da decomposição da calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), causada principalmente pela liberação de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Fato este, comprovado com a perda de massa de aproximadamente 33,57% observada na análise termogravimétrica (TG) (Figura 6) e com a o valor de perda ao fogo (36,3%) observado na análise química.

O ATD da amostra de cinzas volantes (Figura 5) apresenta um pico exotérmico em 455,01°C correspondente à liberação de água e à decomposição de matéria orgânica.

O comportamento térmico do lodo de ETE (Figura 5), mostra um pico exotérmico intenso centrado nos 433,62°C, correspondente à queima de matéria orgânica. Também neste caso, a perda total de peso estimada pela curva de TG (cerca de 64,51%) é coerente ao valor de perda ao fogo (74,47%) indicado na análise química (Figura 2).

Essas reações exotérmicas são relevantes para as cimenteiras, já que promovem a redução do consumo de combustíveis no processo de clínquerização.

Conforme demonstrado na análise química (Figura 2), os três resíduos apresentam grande perda ao fogo, seja pela descarbonatação dos compostos presentes nos grits, ou pela queima de material orgânico presente nas cinzas volantes e no lodo de ETE.

Figura 5 - Análise Térmica Diferencial dos resíduos estudados.

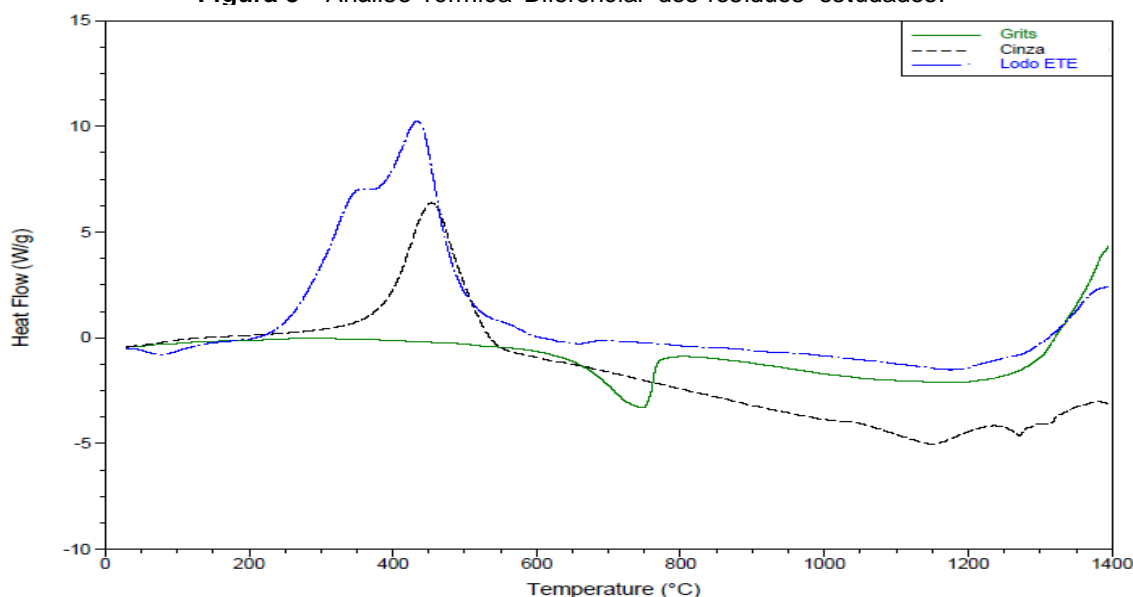
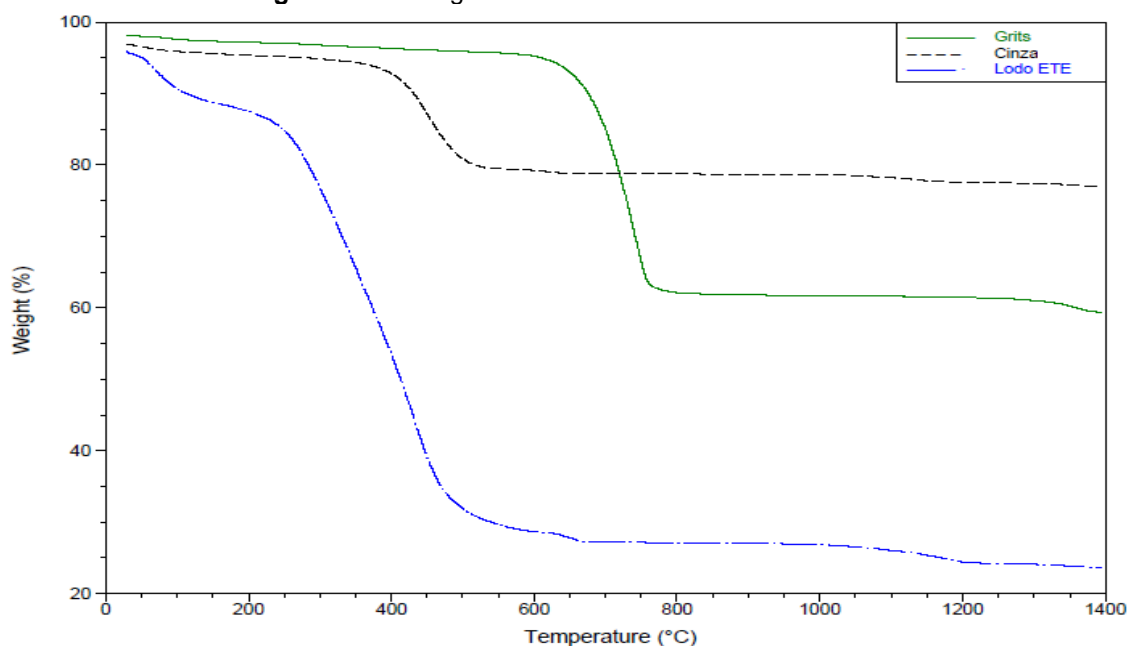
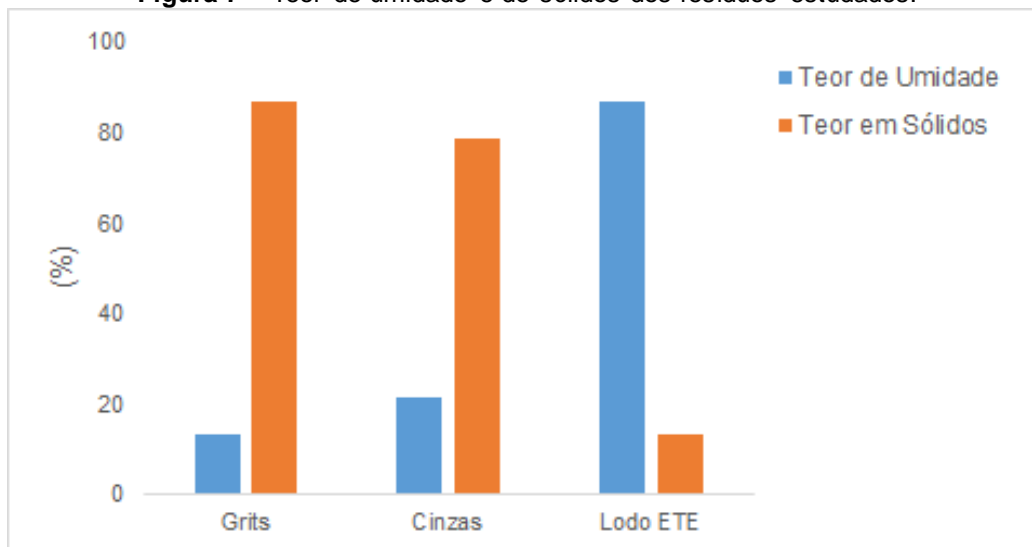


Figura 6 - Termogravimetria dos resíduos estudados.



Os resultados obtidos em relação ao teor de umidade e teor de sólidos dos resíduos estão descritos na Figura 7.

Figura 7 – Teor de umidade e de sólidos dos resíduos estudados.



Os resíduos grits e cinzas volantes, apresentam umidade relativamente baixa, na ordem de 13,22 e 21,34% respectivamente. Já o lodo de ETE, apresenta uma umidade na ordem de 87%, esse baixo valor teor de sólidos (13%) é devido a maior parte dos sólidos em suspensão no efluente (areias, fibras, carbonatos e resíduos de madeira) serem retirados já no tratamento primário.

Os teores de umidade dos resíduos são importantes, uma vez que um alto teor de umidade inviabilizaria seu uso em formulações para obtenção de materiais cimentícios. Neste sentido, caso o lodo de ETE seja utilizado como material alternativo, o seu percentual nas formulações deve ser controlado e a umidade resultante da mistura com os demais resíduos é que deve ser levada em consideração, viabilizando assim, a obtenção de formulações de farinhas cruas com umidades aceitáveis para o processo de clinquerização.

A distribuição de tamanhos de partículas é outro fator importante quando se trata da análise de potencialidade da utilização de resíduos no processo de clinquerização, uma vez que quanto maior for a área superficial, ou seja, menor for o tamanho das partículas, mais fácil ocorrerá a reação nos fornos. A análise granulométrica permite verificar se há necessidade ou não de um pré-processamento dos resíduos, antes da sua incorporação em uma matriz cimentícia, pois segundo Mehta e Monteiro (2005), o tamanho de partícula ideal seria abaixo de 75µm.

Os resultados obtidos para os resíduos em estudo, mostram tamanhos médios de partículas variados. Os grits, por serem mais arenosos, apresentam partículas entre 170 a 643 µm. Dos resíduos, é o que tem uma maior variação na sua faixa de distribuição de tamanhos, isso é resultado de uma formação por aglomeração de partículas de meios diversos, provavelmente não só da incorporação de impurezas da rocha calcária calcinada para produção de cal, como também de resíduos do próprio forno e da lama de cal reprocessada. As cinzas volantes apresentam tamanhos médios de partículas de 118 µm, enquanto o lodo da estação da ETE possui um valor de tamanho médio mais elevado que o da cinza (232 µm) devido ao seu elevado teor de umidade (Figura 7), que facilita a aglomeração das partículas.

Os valores médios observados nestes resíduos potencializam a sua incorporação como materiais alternativos para obtenção de materiais cimentícios, não havendo, portanto, dificuldade para processar esses materiais.

Na tabela 1, estão demonstrados os valores obtidos referentes a densidade dos resíduos em estudo.



Tabela 1 – Densidade dos resíduos em estudo.

Resíduos	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Desvio Padrão
Grits	2,8673	0,0015
Cinzas Volantes	2.4167	0.0100
Lodo ETE	1.6115	0.0005

Em relação a classificação dos resíduos quanto a sua periculosidade pela NBR 10004 (ABNT, 2004a), os resultados mostram que nem um dos resíduos apresentam características de inflamabilidade.

O resíduo grits foi classificado como Classe I - Resíduo Perigoso, devido a sua corrosividade por apresentar pH igual a 12,80 em sua mistura com água na proporção de 1:1 em peso, ultrapassando o limite estabelecido pela norma (2,0 a 12,5). Por não constituir em sua composição íons cianeto e sulfeto acima dos estabelecidos pela norma, o resíduo foi caracterizado como não reativo. O ensaio de lixiviação não identificou nem um parâmetro acima dos estabelecidos por norma, caracterizando-o como não tóxico. Já no ensaio de solubilização, a concentração de alumínio (1,07 mg/L), índice de fenóis (0,11mg/L) e sódio (2230 mg/L) ultrapassaram os limites máximos permitidos pela norma (0,2; 0,01 e 200 mg/L, respectivamente).

As cinzas volantes, por apresentarem pH igual a 10,07 foram caracterizadas como não corrosivas, não reativas e não tóxicas pois nenhum dos parâmetros analisados ultrapassaram o limite estabelecido pela norma. No ensaio de solubilização, a concentração de alumínio (18 mg/L) e sulfato (1120 mg/L) apresentam concentrações superiores aos padrões (0,2 mg/L e 250mg/L respectivamente), caracterizando-a como um resíduo não perigoso - classe II A - não inerte.

O lodo de ETE apresenta concentrações de manganês (284,07 mg/L) e sódio (0,19 mg/L) acima dos limites permitidos pela norma (0,1 e 200 mg/L) em relação ao ensaio de solubilização, sendo classificado como classe II A – não inerte.

## 5. CONCLUSÃO

As análises dos resultados obtidos neste estudo permitem identificar potencialidade nos três resíduos provenientes da fabricação de papel e celulose (grits, cinzas volantes e lodo de ETE) como possíveis materiais alternativos para a indústria cimenteira. Isso se dá ao fato dos resíduos apresentarem compatibilidade química com as matérias-primas tradicionalmente utilizadas para fabricação de clínquer/cimento. Esta compatibilidade é devido a presença majoritária dos óxidos presentes nos resíduos (CaO, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Os difratogramas de raios X identificaram as fases cristalinas calcita e quartzo, comprovando os resultados obtidos na análise química. Os teores de umidade não são prejudiciais no presente estudo, já que apenas o lodo de ETE apresentou valor elevado, necessitando apenas de ajustes nas formulações para que os teores total da mistura da farinha não ultrapasse os valores ideais. Do ponto de vista ambiental, tem-se resíduos não perigosos (lodo de ETE e cinzas volantes) e também perigoso (grits), que ao sofrer o processo de clínquerização pode resultar em um produto final não perigoso, sendo necessário um ensaio de lixiviação para comprovar. O estudo desenvolvido demonstra viabilidade técnica e ambiental para o reaproveitamento destes materiais.

## REFERÊNCIAS

ARROJA, L; LOURO, M.; CAPELA, I. Gestão integrada de resíduos em fábricas de pasta para papel em Portugal. Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, 2006.

CENIBRA – CELULOSE NIPO-BRASILEIRA S/A. Relatório de sustentabilidade, 2015. Disponível em: < [http://www.cenibra.com.br/wp-content/uploads/2015/06/RELATORIO\\_SUSTENTABILIDADE-2014\\_FINAL.pdf](http://www.cenibra.com.br/wp-content/uploads/2015/06/RELATORIO_SUSTENTABILIDADE-2014_FINAL.pdf) >. Acesso em: 03 Março. 2017.

LIN, Y.; ZHOU, S.; LI, F.; LIN, Y. Utilization of municipal sewage sludge as additives for the production of eco-cement. Journal of Hazardous Materials. V.213, p.457-465, 2012.



MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. Concrete: Microstructure, Properties, and Materials. 3. ed. [S.l.]: [s.n.], 2005.

RAUPP-PEREIRA, F. Valorização de resíduos industriais como fonte alternativa mineral: composições cerâmicas e cimentíceas. Aveiro, 235 p., 2006. Tese (Doutorado) - Universidade de Aveiro.

SEABRA, J.A.; BURUBERRI, L.H.; LABRINCHA, J.A. Preparation of clinker from paper pulp industry wastes. Journal of Hazardous Materials. V.286, p.252-260, 2015.

ZANELLA, B.P.; TRANNIN, I.C.B. Recycling residues from the pulp and paper industries in the civil construction. The Electronic Journal of Geotechnical Engineering, v. 20, n. 3, p. 1115-1128, 2015.