

CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS DA INDÚSTRIA DE CELULOSE TIPO KRAFT VISANDO SUA APLICAÇÃO NO DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS CERÂMICOS

L. R. Rodrigues¹; M. A. C. O. Francisco¹.; V. P. D. Sagrillo¹; D. M. Louzada¹; J. M. S. Entringer¹

¹ Instituto Federal do Espírito Santo – *campus* Vitória
Av. Vitória, 1729, Jucutuquara, Vitória, ES, 29040-780
lorena.raphael92@gmail.com

RESUMO

A indústria de celulose tipo Kraft gera um grande volume de resíduos sólidos. Assim, o presente estudo tem por objetivo caracterizar resíduos sólidos inorgânicos, dregs, grits e lama de cal, provenientes da etapa de recuperação dos reagentes do processo Kraft, visando avaliar a potencialidade de sua utilização como matéria-prima alternativa no desenvolvimento de materiais cerâmicos (cerâmica vermelha e cimentantes). Inicialmente, os resíduos foram secos e destorroados, sendo posteriormente submetidos às seguintes técnicas de caracterização: análise de pH, análise granulométrica, fluorescência de raios X, difração de raios X, análise térmica diferencial e termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura. Com base nos resultados da caracterização é possível concluir que os resíduos em questão possuem características potenciais para utilização como matéria-prima alternativa na produção tanto de cerâmica vermelha como de materiais cimentantes.

Palavras Chave: Resíduos sólidos industriais, dregs, grits, lama de cal, materiais cerâmicos.

INTRODUÇÃO

O Brasil é o quarto maior produtor mundial de celulose e o primeiro, quando considerada apenas a celulose de eucalipto⁽¹⁾. O processo mais utilizado para a fabricação de polpa celulósica é o Kraft, um processo químico que utiliza NaOH e Na₂S para realizar a deslignificação da celulose. As indústrias que utilizam o processo Kraft geram um grande volume de resíduos sólidos, o que se torna um inconveni-

ente devido aos custos com a disposição em aterros e impactos ambientais.

Dregs, grits e a lama de cal são resíduos inorgânicos gerados durante a etapa de recuperação química dos reagentes do processo Kraft. O dregs é um produto com coloração escura, resultante da queima incompleta do licor negro na caldeira de recuperação e posterior precipitação, favorecida pelo meio fortemente alcalino, de elementos não processuais, como Al, Mg, Mn, Fe, Co, P, Si e Ca ⁽²⁾. Por sua vez, o grits consiste no material insolúvel removido do reator de apagamento (no qual é adicionado CaO para regeneração do NaOH) ⁽³⁾, rico em Ca, Mg, K, Na e Al, além de quantidades significativas de pirssonita [Na₂CO₃.CaCO₃.2H₂O], um carbonato mineral precipitado. A lama de cal é extraída na etapa de clarificação do licor branco. Ela é constituída essencialmente por CaCO₃, além de uma fração de componentes inertes, como óxido de magnésio, silicatos e fosfatos.⁽²⁾

Esses resíduos são dispostos, normalmente, em aterros, apesar de serem comuns estudos que os utilizam como neutralizadores de solos ácidos ⁽⁴⁾. Em indústrias que possuem fornos de calcinação, a lama de cal é utilizada como fonte de CaO. Entretanto, quando há problemas de manutenção ou operação do forno ou contaminação elevada na lama de cal ocorre acúmulo desse resíduo na indústria, fazendo com que as fábricas passem a ter problemas com o manuseio e armazenamento desse material ⁽²⁾.

Alguns estudos já reportaram a viabilidade de incorporação em massas argilosas de resíduos do processo Kraft⁽⁵⁾⁽⁶⁾ e outros resíduos com alta concentração de CaCO₃⁽⁷⁾. Também já foi indicada a possibilidade de reutilização dos dregs, grits e lama de cal em materiais cimentantes⁽⁸⁾⁽⁹⁾.

Sendo assim, o presente estudo tem o objetivo de caracterizar amostras de dregs, grits e lama de cal para avaliar o potencial de aplicação desses resíduos como matéria-prima alternativa para fabricação de cerâmica vermelha e materiais cimentantes.

MÉTODOS

As amostras de dregs, grits e lama de cal analisadas são provenientes de uma indústria de celulose tipo Kraft do estado do Espírito Santo.

Devido a umidade do material recebido, inicialmente, os resíduos foram secos em estufa, a 110°C, durante 24h, destorroados e submetidos as técnicas de caracterização descritas a seguir.

A composição química quantitativa foi determinada a partir técnica de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), em um equipamento PANalytical, modelo AxiosMax, com tubo de 4 kW e alvo de ródio. Para avaliar as fases presentes foi realizada a análise por difração de raios X (DRX), em difratômetro Brucker, modelo D8 Advanced, utilizando radiação Cu-K α , intervalo de varredura de 10 a 100° (2 θ) e velocidade de 0,02°/s. Para identificação das fases foi utilizada a base de dados Crystallography Open Database (COD). A distribuição de tamanho de partícula (DTP) foi determinada pela técnica de difratometria a laser, em equipamento Malvern Mastersize Hydro 2000UM, utilizando água destilada como dispersante. A análise de pH foi feita de acordo com o método 9045D⁽¹⁰⁾, que define procedimento para medir pH de solos e resíduos, em pHmetro digital portátil Lutron PH-206. O comportamento térmico dos resíduos foi avaliado por meio de análise térmica diferencial/termogravimétrica (ATD/TG), realizada em equipamento de análise térmica simultânea Netzsch STA 409 E, com ar sintético (fluxo de 10 cm³/min), taxa de aquecimento de 10°C/min, entre 20 e 1110°C e 60 mg de amostra. Também foi feita análise da morfologia das partículas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando microscópio eletrônico de varredura Zeiss EVO MA10.

Foi calculado o teor de umidade colocando os resíduos *in natura* em estufa à temperatura de 110°C \pm 5°C, por um período de 24 horas. Após a secagem, pesou-se o resíduo novamente e, de acordo com a diferença entre o peso inicial e final, obteve-se o teor de umidade.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O aspecto visual dos resíduos *in natura* é apresentado na Fig. 1.



Figura 1 – Aspecto visual dos resíduos *in natura*: (a) dregs; (b) grits; (c) lama de cal.

O dregs (Fig. 1 (a)), material sólido de coloração escura, apresenta algumas partículas brancas, possivelmente de CaCO₃. Por sua vez, o grits e a lama de cal,

Fig. 1 (b) e (c), respectivamente, possuem coloração acinzentada. A coloração mais escura do dregs deve-se em função de ser removido na etapa de clarificação do licor negro, carregando parte do carvão da combustão incompleta na caldeira de recuperação⁽¹¹⁾, além de outros compostos, como a lignina, que é responsável pela cor do licor negro.

Pode-se observar que as partículas estão aglomeradas, em função da umidade e da fina granulometria. Como esses resíduos são removidos por processo de sedimentação de sólidos em água, é esperado que haja uma umidade relativamente elevada. O dregs *in natura* apresentou umidade de 32,5%, o grits possuía 11,3% de umidade e a lama de cal 26,8%.

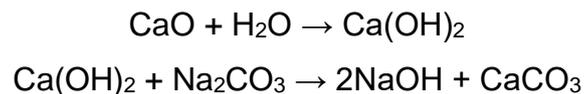
Para verificar os componentes dos resíduos, foi realizada análise química quantitativa por FRX, cujo resultado é apresentado na Tab. 1. De acordo com essa análise, os resíduos são constituídos essencialmente por CaO, e apresentam elevada perda ao fogo, em torno de 40%. Esse resultado está de acordo com o reportado na literatura ⁽³⁾⁽⁶⁾, entretanto, deve-se ressaltar que a composição desses resíduos varia de acordo as matérias primas e parâmetros de processo utilizados em cada planta industrial.

Tabela 1 - Composição química dos resíduos (% em peso).

Componentes	Dregs	Grits	Lama de cal
CaO	32,60	53,30	53,10
Na ₂ O	8,34	1,10	1,70
MgO	5,85	0,56	0,88
SiO ₂	3,01	0,34	1,68
Al ₂ O ₃	0,71	0,15	0,25
P ₂ O ₅	0,51	0,29	0,82
Fe ₂ O ₃	0,45	0,07	0,14
Cr ₂ O ₃	0,34	<0,1	<0,1
MnO	0,29	0,16	<0,05
K ₂ O	0,21	0,06	0,08
SrO	0,16	0,19	0,20
BaO	<0,1	<0,1	<0,1
Co ₂ O ₃	<0,1	<0,1	<0,1
PbO	<0,1	<0,1	<0,1
ZnO	<0,1	<0,1	<0,1
ZrO ₂ +HfO ₂	<0,1	<0,1	<0,1
TiO ₂	<0,05	<0,05	<0,05
SO ₃	4,53	-	-
Perda ao fogo	42,80	43,30	40,10

Observa-se que o dregs possui maior concentração de impurezas, como o Na_2O , MgO e SiO_2 . Isso ocorre devido ao dregs ser o primeiro resíduo a ser removido na etapa de recuperação de reagentes, fazendo com que mais componentes sejam precipitados juntamente com o CaCO_3 . Como são removidos em etapas posteriores do processo, o teor de impurezas nos grits e lama de cal é comumente inferior ao encontrado no dregs.

Os óxidos de sódio, silício, alumínio, enxofre, magnésio e ferro presentes no dregs apresentam diversas procedências, tais como: sais de reposição (Na_2SO_4), silicatos e aluminatos dos refratários da caldeira de recuperação, corrosão do digestor e partículas de combustão incompleta⁽¹²⁾. O teor mais elevado de óxido de cálcio nos resíduos grits e lama de cal é uma característica do processo, uma vez que são removidos após a etapa de caustificação, onde é adicionada cal para recuperação da soda cáustica, de acordo com as reações a seguir:



A composição química dos resíduos indica que sua aplicação em massas argilosas pode levar a redução da temperatura de queima por aumentar a concentração de óxidos fundentes, CaO , Na_2O e MgO . Além disso, na faixa de temperatura de queima de cerâmica vermelha esses óxidos contribuem para maior sinterização e densificação das peças cerâmicas⁽¹³⁾.

Para avaliar como os elementos químicos estão combinados nos resíduos também foi realizada caracterização pela técnica de DRX. A Fig. 2 mostra os difratogramas dos materiais analisados. Pode-se observar grande semelhança entre os difratogramas, sendo a fase predominante a calcita (CaCO_3), identificada pela ficha 9009667 da base de dados COD. Dessa forma, os dados de difração de raios X comprovam os resultados da análise química, a qual mostrou que o CaO é o componente presente em maior teor no dregs, grits e lama de cal. Os demais componentes presentes nos resíduos não formaram fases cristalinas, não sendo, portanto, identificados nos difratogramas. A lignina, possivelmente presente no dregs, por ser um polímero amorfo, também não é identificada na difração por raios X.

A elevada perda ao fogo, mostrada na análise química, é justificada pela presença do Ca na forma de carbonato, que se decompõe em CaO e CO_2 em altas temperaturas, segundo a seguinte reação:



Nota-se na análise por FRX (Tab. 1) que o dregs, apesar de possuir menor teor de CaO, apresenta perda ao fogo semelhante aos demais resíduos. Portanto, parte da perda de massa do dregs é, possivelmente, decorrente da decomposição de matéria orgânica.

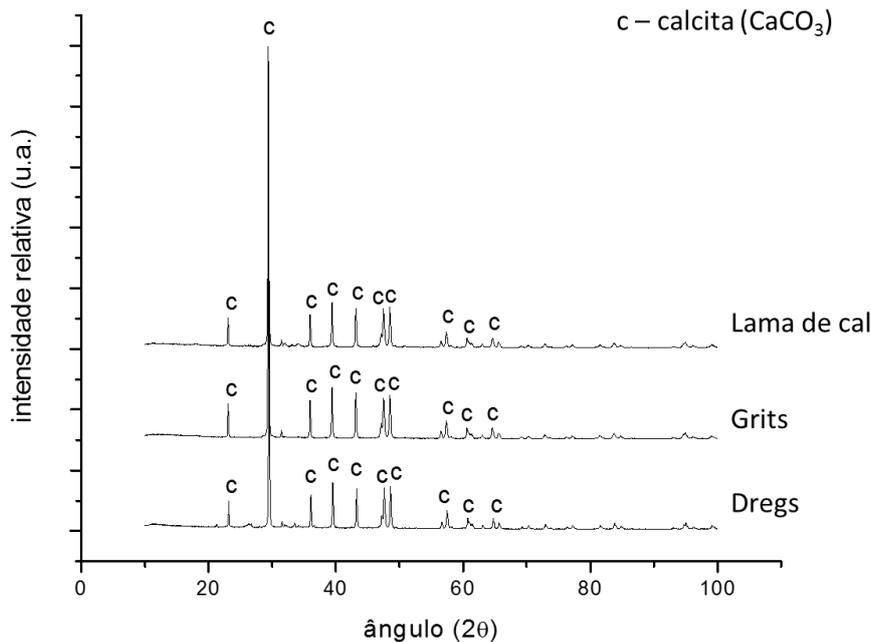


Figura 2 - Difratoograma de raios X dos resíduos.

A análise mineralógica sugere que os três resíduos analisados têm potencial para serem utilizados como matéria-prima alternativa para o cimento, dado que o CaCO₃ é o componente encontrado em maior proporção na fabricação do cimento⁽¹⁴⁾.

Para aplicação em materiais cerâmicos é importante que seja conhecida a distribuição de tamanho de partícula (DTP) das matérias-primas. O resultado do ensaio de granulometria a *laser* é mostrado na Tab. 2. Pode-se observar que os resíduos apresentam DTP semelhante.

Em formulações de cerâmica vermelha deve-se avaliar a granulometria para se obter um produto de qualidade. A mistura deve possuir DTP que otimize o empacotamento das partículas. Os resíduos também devem apresentar granulometria da mesma ordem das partículas de argila, de forma a evitar segregações.

Tabela 2 – Distribuição granulométrica dos resíduos.

Componentes	Diâmetro		
	10%	50%	90%
Dregs	< 5,429 μm	< 18,959 μm	< 39,258 μm
Grits	< 4,626 μm	< 18,600 μm	< 42,414 μm
Lama de cal	< 5,024 μm	< 17,503 μm	< 39,092 μm

As medidas de pH mostraram que os resíduos possuem pH alcalino, como esperado devido ao processo ser realizado em meio básico. O dregs apresentou pH igual a 10,71, o grits, pH igual a 12,74 e a lama de cal, pH igual a 12,64. Todos possuem pH fortemente alcalino mostrando o potencial de aplicação como ativadores alcalinos em materiais cimentantes.

O comportamento térmico dos resíduos, avaliado por análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG), é mostrado na Fig. 3.

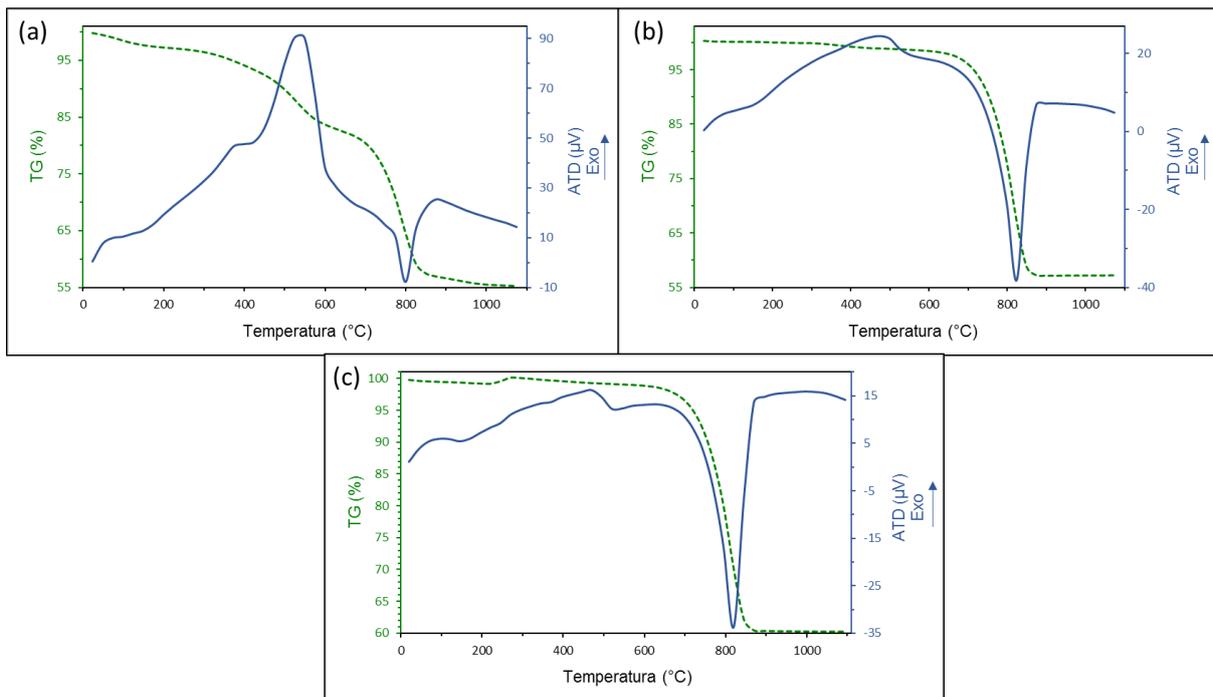


Figura 3 – Curva ATD/TG do: (a) dregs; (b) grits; (c) lama de cal.

O dregs, Fig. 3 (a), apresenta um pico exotérmico à 527,9°C, o qual é acompanhado de uma perda de massa em torno de 12%. Esse pico está associado a decomposição da lignina, que ocorre próxima a 530°C⁽¹⁵⁾. Uma perda de massa mais significativa, próxima a 25%, está associada ao pico endotérmico que ocorre em 809°C, o qual está relacionado a decomposição da calcita. A perda de massa total da amostra de dregs, dada pela curva de TG, foi de 43,5%, próxima a perda ao fogo

determinada na análise química.

Na curva ATD do grits, Fig. 3 (b), é observada um halo exotérmico até, aproximadamente, 600°C, possivelmente relacionada a decomposição de compostos orgânicos. Assim como o dregs, essa amostra apresentou apenas um pico endotérmico. Este ocorre em 863,8°C, e também está associado a decomposição da calcita, ocorrendo uma perda de massa de 41,5% durante esse processo, a qual está de acordo com o resultado da análise química.

A lama de cal, Fig. 3 (c), também apresenta um halo exotérmico associada a decomposição de matéria orgânica, entre 200 e 500°C. O pico endotérmico relativo a decomposição de carbonatos desse resíduo ocorreu em 832,1°C e a perda de massa associada é próxima a 39%. Esse valor também está próximo da perda ao fogo determinada na análise química. As curvas ATD/TG desse resíduo é similar a curva do grits, decorrente da composição química e mineralógica semelhante dos dois resíduos.

Devido ao menor percentual de CaO no dregs, este resíduo é o que apresentou menor variação de massa associada a decomposição da calcita.

As Fig. 4, 5 e 6 mostram a morfologia dos resíduos analisados.

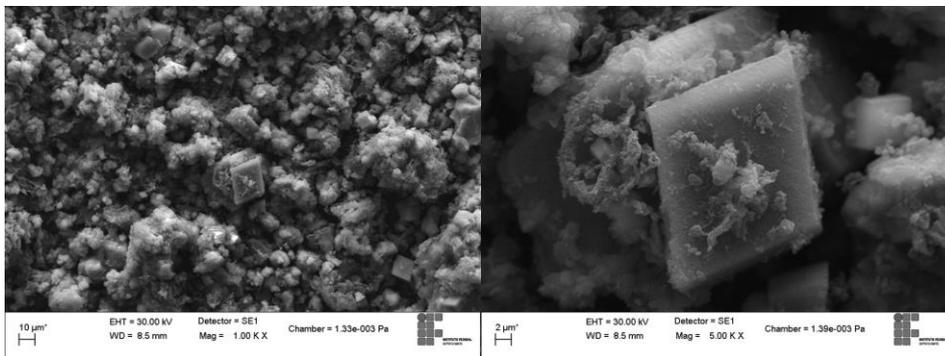
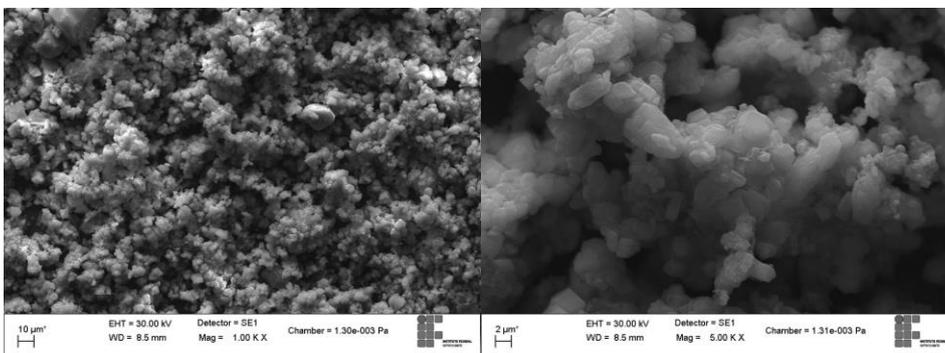


Figura 4 - Morfologia das partículas do dregs.



5 - Morfologia das partículas do grits.

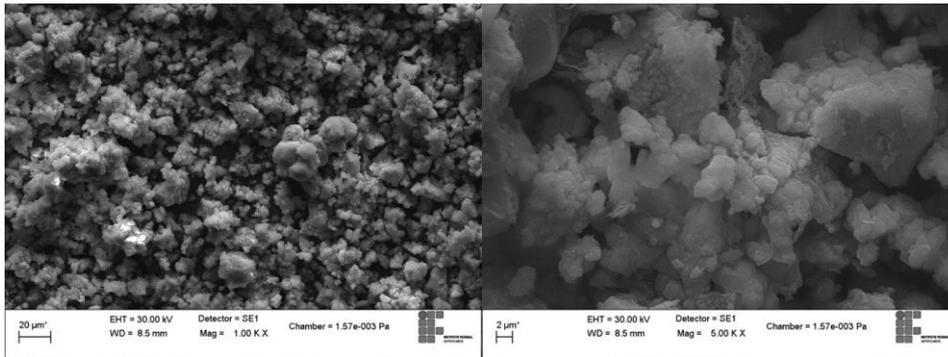


Figura 6 - Morfologia das partículas da lama de cal.

Pode ser observado, que os resíduos possuem partículas com morfologia irregular, de tamanhos diferentes, além de aglomerados, possivelmente em função de os resíduos serem gerados por precipitação. No dregs também pode-se notar a presença de algumas partículas com forma romboédrica, característicos de cristais de calcita⁽¹⁶⁾.

CONCLUSÕES

A caracterização dos dregs, grits e lama de cal, provenientes do processo Kraft, permitiu verificar seu potencial para aplicação como matéria prima secundária de produtos de cerâmica vermelha e materiais cimentantes. A composição química indica que esses resíduos podem ser utilizados como fonte de CaCO_3 para fabricação de cimento. Entretanto, a elevada perda ao fogo indica que a utilização desse material em formulações de produtos cerâmicos sinterizados deve ser limitada, a fim de que não seja prejudicada a resistência mecânica, em função do aumento na porosidade.

AGRADECIMENTOS

À FAPES, à CAPES e à FINEP pelo apoio financeiro e ao IFES pela disponibilidade de infraestrutura para realizar a pesquisa.

REFERÊNCIAS

1. IBÁ. Relatório Anual IBÁ 2016. 2016. Disponível em: <http://iba.org/images/shared/Biblioteca/IBA_RelatorioAnual2016_.pdf>. Acesso em: 29 de agosto de 2016.
2. FOELKEL, C. Resíduos Sólidos Industriais do Processo de Fabricação de Celulo-

se Kraft de Eucalipto. Parte 05: Resíduos Minerai s. ABTCP, 2011. Disponível em: <[http://www.eucalyptus.com.br/eucaliptos/PT25_Residuos Miner ais.pdf](http://www.eucalyptus.com.br/eucaliptos/PT25_Residuos_Minerais.pdf)>. Acesso em: 09 de maio de 2016.

3. MARTINS, F. M. et al. Mineral phases of green licor dregs, slaker grits, lime mud and wood ash of a Kraft pulp and paper mil. *Journal of Hazardous Materials*, v. 147, p. 610-617. 2007.

4. CABRAL, F. et al. Use of pulp mill inorganic wastes as alternative liming materials. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 8294–8298. 2008.

5. IZIDIO, L. L.; SUBTIL, G. W.; DE ANDRADE, A. A. Utilização de Resíduos Sólidos da Indústria de Celulose como Matéria-Prima para Fabricação de Tijolos. *Revista O Papel*, p. 50-52, janeiro, 2014.

6. WOLFF, E.; SCHWABE, W. K.; CONCEIÇÃO, S. V. Utilization of water treatment plant sludge in structural ceramics. *Journal of Cleaner Production*, v. 96, p. 282-289. 2015.

7. MONTERO, M.A. et al. The use of a calcium carbonate residue from the stone industry in manufacturing of ceramic tile bodies. *Applied Clay Science*, v. 43, p. 186–189. 2009.

8. ZANELLA, B.P. et al. Durability of mixed mortar Lining containing dregs-grits. *American Journal of Environmental Science*, v.10, p. 44-47. 2014.

9. SIQUEIRA, F. B. Avaliação da incorporação de resíduo grits nas propriedades e microestrutura de tijolo solo-cimento. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campo dos Goytacazes, RJ, 2013.

10. SOLID WASTE. Method 9045D-Soil and Waste pH, revision 4, 2004.

11. MARQUES, J. I. S. Geopolimerização de cinzas e dregs da indústria de pasta de papel. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Universidade de Aveiro, 2013.

12. MARTINS, F. M. Caracterização Química e Mineralógica de Resíduos Sólidos Industriais Minerai s do Estado do Paraná. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2006.

13. MANHÃES J. P. V. T.; MOREIRA J. M. S.; HOLANDA, J. N. F. Variação microestrutural de cerâmica vermelha incorporada com resíduo de rocha ornamental. *Cerâmica*, v. 55, p. 371-378. 2009.

14. AMARAL, M.C.; Avaliação dos efeitos da incorporação de resíduo de lama de cal

nas propriedades e microestrutura de uma mistura solo-cimento. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campo dos Goytacazes, RJ, 2013.

15. TSUJIYAMA, S.; MIYAMORI, A. Assignment of DSC thermograms of wood and its componentes. *Thermochimica Acta*, v. 351, p. 177-181, 2000.

16. LI, T. et al. Effects of dry grinding on the structure and granularity of calcite and its polymorphic transformation into aragonite. *Powder Technology*, v. 254, p. 338–343, 2014.

CHARACTERIZATION OF SOLID WASTES FROM KRAFT PULP INDUSTRY FOR CERAMIC MATERIALS DEVELOPMENT PURPOSES

ABSTRACT

The Kraft pulp industry generates a large amount of solid wastes. Due this large quantity, the target of this study is characterize inorganic solid wastes, dregs, grits and lime mud, from the step of reagents recovery of Kraft process, aiming evaluate the potentiality of their use as alternative raw material on development of ceramic materials. Initially, the wastes were dried and ground, then they were subjected to the following characterization techniques: pH analysis, particle size analysis, X ray fluorescence, X ray diffraction, differential thermal analysis and thermogravimetric analysis and scanning electron microscopy. According to the results, it may be concluded that these wastes could be used as raw material in production of red ceramic and luting materials.

Key-words: Industrial solid wastes, dregs, grits, lime mud, ceramic materials.