

## Produção de compósitos a partir do resíduo sólido da hidrólise enzimática de lodo de papel

Washington Luiz Esteves Magalhães<sup>1</sup>  
Patrícia Raquel Silva Zanoni<sup>2</sup>  
Francine Ceccon Claro<sup>3</sup>  
Pedro Henrique Gonzalez de Cademartori<sup>4</sup>

O Brasil é um dos principais países produtores de papel e celulose (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL, 2014). A alta produção gera uma grande quantidade de resíduos sólidos, tais como os lodos, que necessitam de tratamento (CANMET, ENERGY TECHNOLOGY CENTRE, 2005). As quantidades de lodo variam e tendem a ser maiores nas indústrias de reciclagem de papel, podendo chegar a uma tonelada de material úmido para cada tonelada de papel produzido (FOELKEL, 2010). Um dos desafios dessas indústrias é a destinação deste resíduo, que pode custar até 60% da despesa total do tratamento de águas residuais (MAHMOOD; ELLIOTT, 2006). Este resíduo, na maioria das vezes, é depositado em aterros. O reaproveitamento desta biomassa minimizaria os impactos ambientais, econômicos e sociais e possibilitaria agregar valor a este resíduo.

O lodo apresenta características de uma massa fibrosa, semissólida de cor acinzentada. É composto

principalmente por fibras celulósicas curtas e materiais inorgânicos provenientes da fabricação do papel ou de processos de impressão (BISWAS et al., 2008; SCHROEDER et al., 2015). O lodo da indústria de papel contém de 25% a 75% de carboidratos, o qual poderia ser aproveitado como matéria-prima alternativa para aplicações comerciais (SHUL; PEARTON, 2000). Estudos mostram que o lodo poderia ser utilizado para a produção de etanol lignocelulósico, uma vez que a hidrólise enzimática deste resíduo permite converter a holocelulose em açúcares, que podem ser transformados em etanol por fermentação (ATIKLER et al., 2006; SCHROEDER et al., 2015).

O processo de fermentação baseia-se na utilização da fração orgânica e o material restante contém alto teor de material inorgânico. Do ponto de vista do conceito de biorrefinarias, esta fração inorgânica, não hidrolisada, também requer uma destinação final que

<sup>1</sup> Engenheiro químico, doutor em Ciências e Engenharia de Materiais, pesquisador da Embrapa Florestas, Colombo, PR

<sup>2</sup> Engenheira química, doutora em Engenharia e Ciência dos Materiais, pesquisadora da Embrapa Florestas, Colombo, PR

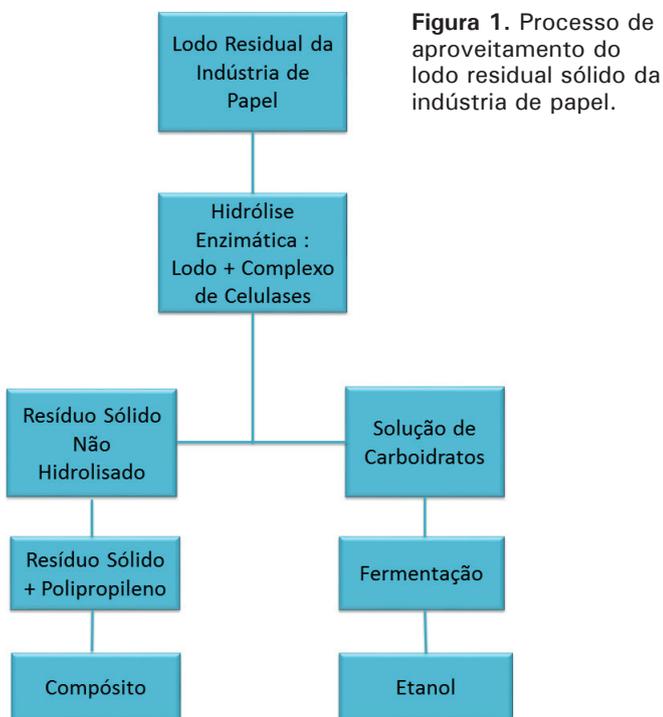
<sup>3</sup> Química, mestranda em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR

<sup>4</sup> Engenheiro Industrial Madeireiro, doutorando em Engenharia Florestal da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR

maximize a utilização dos recursos, a fim de reduzir a geração de resíduos.

O objetivo deste trabalho foi propor uma destinação do resíduo sólido gerado na hidrólise enzimática do lodo de papel, por meio da elaboração de compósitos poliméricos, como fonte de material de enchimento.

O processo desenvolvido de aproveitamento total do lodo residual está ilustrado na Figura 1. Três proporções de resíduo sólido foram analisadas: 10%, 20% e 30% (em massa). Além disso, foram preparados compósitos com 30% de lodo bruto (não hidrolisado) e com polipropileno (PP).



**Figura 1.** Processo de aproveitamento do lodo residual sólido da indústria de papel.

## Material e métodos

### Lodo

O lodo foi coletado na estação de tratamento de águas residuais de uma fábrica de papel reciclado, localizada no Estado de Santa Catarina. Os teores de umidade e cinzas do lodo foram respectivamente 71% e 52% (base seca), e as concentrações médias de açúcares foram 7,72 g L<sup>-1</sup> de glucana e 1,74 g L<sup>-1</sup> de xilana.

### Hidrólise enzimática

- O lodo bruto (LB) foi hidrolisado utilizando um complexo enzimático contendo celulases,  $\beta$ -glicosidases e hemicelulase (6%, em massa de enzima/massa de carboidratos) em solução tampão acetato de sódio (pH 4,4), na razão 1,68 mL de enzima por litro de solução tampão.
- Em frascos reacionais com rosca pesou-se a massa de lodo necessária para manter a proporção de 292 g de lodo bruto úmido por litro da solução tampão com enzimas.
- Realizou-se a hidrólise enzimática sob agitação em shaker I26 da New Brunswick Scientific a 43 °C, 250 rpm, durante 72 horas.
- Ao fim das 72 horas transferiu-se os frascos para o banho-maria com água fervente, deixando-os imersos por 10 minutos, promovendo a desnaturação das enzimas para interromper a hidrólise enzimática.
- Ao atingir temperatura ambiente filtrou-se a amostra sob vácuo, resultando numa solução de carboidratos e em um resíduo sólido com alto teor de compostos inorgânicos (Figura 2). Secou-se o resíduo sólido em estufa a 105 °C, para posteriormente ser utilizado na produção dos compósitos. A solução de carboidratos foi destinada à produção de etanol.



**Figura 2.** Resíduo sólido e solução de açúcares da hidrólise enzimática de lodo de papel.

### Produção dos compósitos

- O lodo bruto (LB) ou o resíduo sólido (RS) da hidrólise enzimática e o polipropileno foram misturados num homogeneizador termo cinético

MH-100 de alta velocidade, a 3500 rpm, a 120 - 130 °C até formar uma pasta uniforme, a faixa de temperatura foi definida em função do ponto de fusão do PP.

- Foram realizadas proporções de 10%, 20% e 30% (em massa) de RS e 30% (em massa) de LB para uma massa total de 90 g, (Figura 3) (proporção estabelecida em função das limitações do homogeneizador). A massa de material inserida no homogeneizador varia para cada equipamento, a reprodução em outros laboratórios dependerá do equipamento disponível.



Figura 3. Homogeneizador termo-cinético.

- Retirou-se a pasta RS/PP, LB/PP ou PP puro do homogeneizador e imediatamente moldou-se em uma prensa hidráulica pré-aquecida a 175 °C durante 10 minutos, com uma pressão de cerca de 40 MPa, nas dimensões (120 mm x 120 mm x 3 mm).
- No caso do polipropileno puro, após ser retirado do homogeneizador, distribui-se bem sobre o molde antes de ser inserido na prensa. Possivelmente a baixa condutividade térmica do polipropileno gerou defeitos no material de PP puro.
- Em seguida resfriou-se a prensa hidráulica até 30 °C, enquanto manteve-se a pressão em 40 MPa.
- Retirou-se o material da prensa hidráulica MA 098/AR15 da Marconi (Figura 4).



Figura 4. Prensa hidráulica.

- Manteve-se em câmara climática TE-400I da Tecnal (20 °C de temperatura e 65% de umidade relativa), para atingir uma massa constante para análises posteriores. Esta etapa é opcional dependendo do âmbito da análise a ser realizada.

Na preparação dos corpos de prova para ensaios, o material pode ser cortado a laser ou com serra fita na baixa rotação (Figura 5).

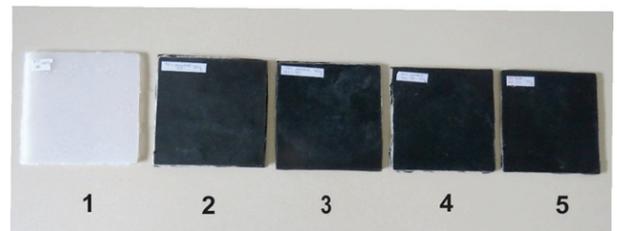


Figura 5. (1) PP puro; (2) Compósito 10% resíduo sólido em matriz de PP; (3) Compósito 20% resíduo sólido em matriz de PP; (4) Compósito 30% resíduo sólido em matriz de PP e (5) Compósito 30% lodo bruto em matriz de PP.

## Molhabilidade e absorção de água

Estas técnicas são de fácil acesso e simples para uma primeira observação quanto à influência do resíduo e lodo nas propriedades físicas do material. A molhabilidade possibilita verificar a interação da superfície dos compósitos com líquidos polares e apolares. A absorção de água pode indicar possíveis

usos não estruturais dos compósitos, seja em ambientes externos ou internos

A molhabilidade da superfície dos compósitos foi analisada em um goniômetro (Krüss DSA25), por meio da mensuração do ângulo de contato aparente, utilizando-se o método de gota séssil. Três gotículas (5  $\mu\text{L}$ ) de água deionizada (tensão superficial de 72,80  $\text{mN m}^{-1}$ ) foram depositadas na superfície dos compósitos e o ângulo de contato aparente foi medido após 5 s da deposição das gotículas.

A cinética de absorção de água foi determinada mantendo o material sob imersão em água, durante 24, 96, 216 e 600 h. As massas dos compósitos antes e após a imersão foram comparadas por meio da equação 1:

$$\left( \frac{\text{Massa úmida} - \text{Massa seca}}{\text{Massa seca}} \right) \quad (1)$$

Massa seca = massa do compósito seco no tempo zero

Massa úmida = massa do compósito úmido nos tempos de 24, 96, 216 e 600 h.

Ressalta-se a importância de retirar o excesso de água antes de cada pesagem, evitando-se erros práticos durante a mensuração.

## Ângulo de contato e absorção de água

O PP puro apresentou o maior ângulo de contato aparente, pois, devido à ausência de grupos polares e inércia química, apresentou baixa energia de superfície (CHASHMEJAHANBIN et al., 2014). A inserção de ambos LB e RS resultou em um aumento significativo da capacidade de molhabilidade superficial dos compósitos. O menor ângulo de contato aparente foi observado para 70% PP - 30% RS, 18,5% menor do que o ângulo de contato para PP puro (Figura 6).

Os compósitos com lodo e resíduo, por possuírem um menor ângulo de contato, tendem a apresentar maior adesão a acabamentos finais, visto que o PP tem baixa adesão natural, pois dificultam e limitam o acabamento de produtos.

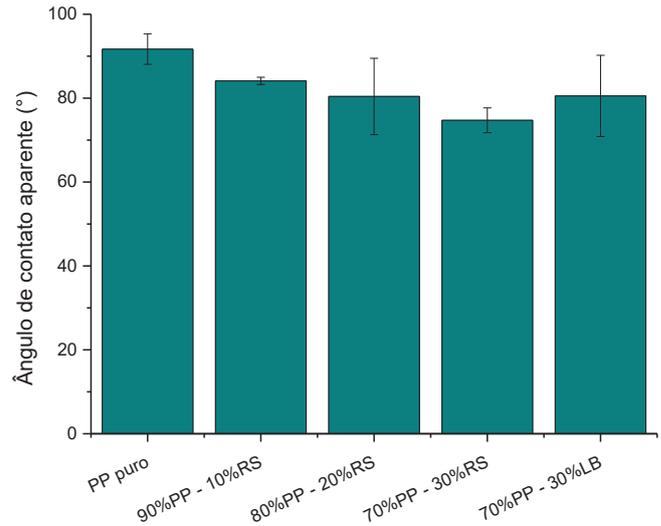


Figura 6. Ângulo de contato aparente para compósitos produzidos PP puro 10%, 20% e 30% de resíduo sólido em matriz de PP e 30% lodo bruto em matriz de PP

A absorção de água dos compósitos aumentou com o aumento do tempo de imersão, confirmando um caráter mais hidrofílico em relação ao compósito PP puro (Figura 7). Após 600 horas de imersão, a cinética de absorção de água do PP aumentou cerca de duas vezes, enquanto os compósitos de RS e LB aumentaram 2,3 a 4,3 vezes.

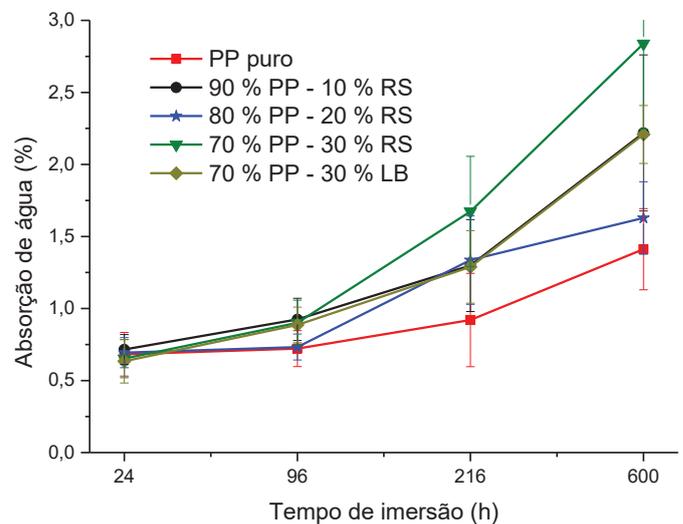


Figura 7. Cinética de absorção de água em relação ao tempo de imersão para PP puro, 10%, 20% e 30% resíduo sólido em matriz de PP e 30% lodo bruto em matriz de PP.

Arbelaz et al. (2005) desenvolveram compósitos de PP reforçados com fibras curtas de linho que apresentaram maior absorção de água quando comparado aos compósitos com a adição de LB e RS. Apesar do aumento da absorção de água

em relação ao PP, os compósitos com LB e RS apresentaram absorção de água inferior àquela de outros estudos com matérias lignocelulósicas.

Portanto, a fabricação de materiais compósitos com LB e RS é uma boa alternativa para o aproveitamento de um resíduo subutilizado, centrando em aplicações de compósitos com repelência à água, divergindo de outros preenchimentos naturais e/ou de resíduos. Uma possibilidade de campo de aplicação seria para setores que necessitam do controle ou redução da atividade microbológica e intemperismo, devido à menor concentração de água.

## Conclusão

O desenvolvimento de compósitos é uma alternativa para o aproveitamento da fração não hidrolisável do resíduo de papel, em complementação à produção de etanol, minimizando a geração de novos resíduos. Os compósitos carregados com resíduo sólido e lodo bruto apresentam maior absorção de água e molhabilidade em relação à matriz, polipropileno. Apesar do aumento em relação ao PP, os compósitos com LB e RS apresentaram absorção de água inferior àquela de outros estudos com matérias lignocelulósicas.

## Referências

ARBELAIZ, A.; FERNÁNDEZ, B.; RAMOS, J. A.; RETEGI, A.; LLANO-PONTE, R.; MONDRAGON, I. Mechanical properties

of short flax fibre bundle/polypropylene composites: influence of matrix/fibre modification, fibre content, water uptake and recycling. **Composites Science and Technology**, v. 65, p. 1582-1592, 2005. DOI: 10.1016/j.compscitech.2005.01.008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. **Dados do setor**. São Paulo, 2014.

ATIKLER, U.; BASALP, D.; TIHMINGLIOĞLU, F. Mechanical and morphological properties of recycled high-density polyethylene, filled with calcium carbonate and fly ash. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, n. 5, p. 4460-4467, 2006. DOI: 10.1002/app.24772.

BISWAS, J.; KIM, H.; LEE, B. H.; CHOE, S. Air-hole properties of calcite-filled polypropylene copolymer films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 109, n. 3, p. 1420-1430, 2008. DOI: 10.1002/app.24998.

CANMET, ENERGY TECHNOLOGY CENTRE. **Pulp and paper sludge to energy: preliminary assessment of technologies**, Canada, 2005.

CHASHMEJAHANBIN, M. R.; SALIMI, A.; ERSHAD LANGROUDI, A. The study of the coating adhesion on PP surface modified in different plasma/acrylic acid solution. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 49, p. 44-50, 2014. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2012.09.008.

FOELKEL, C. **Resíduos sólidos industriais do processo de fabricação de celulose e papel de eucalipto**. Parte 03: lodos & lodos. 2010. (Eucalyptus OnLine Book & Newsletter). Disponível em: <[http://www.eucalyptus.com.br/eucaliptos/PT20\\_LODOS.pdf](http://www.eucalyptus.com.br/eucaliptos/PT20_LODOS.pdf)>. Acesso em: 31 ago 2016.

MAHMOOD, T.; ELLIOTT, A. A review of secondary sludge reduction technologies for the pulp and paper industry. **Water Research**, v. 40, p. 2093-2112, 2006.

SCHROEDER, B. G.; ZANONI, P. R. S.; MAGALHÃES, W. L. E.; HANSEL, F. A.; TAVARES, L. B. B. Evaluation of biotechnological processes to obtain ethanol from recycled paper sludge. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, p. 1-10, 2015. DOI: 10.1007/s10163-015-0445-0.

SHUL, R. J.; PEARTON, S. J. **Handbook of advanced plasma processing techniques**. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2000.

### Comunicado Técnico, 399

Embrapa Florestas  
Endereço: Estrada da Ribeira Km 111, CP 319  
CEP 83411-000 - Colombo, PR  
Fone: 41 3675-5600  
[www.embrapa.br/florestas](http://www.embrapa.br/florestas)  
[www.embrapa.br/fale-conosco/sac/](http://www.embrapa.br/fale-conosco/sac/)



1ª edição  
Versão digital (2017)

### Comitê de Publicações

Presidente: *Patrícia Póvoa de Mattos*  
Vice-Presidente: *José Elidney Pinto Júnior*  
Secretária-Executiva: *Neide Makiko Furukawa*  
Membros: *Luis Cláudio Maranhão Froufe, Maria Izabel Radomski, Marilice Cordeiro Garrastazu, Valderes Aparecida de Sousa, Álvaro Figueredo dos Santos, Giselda Maia Rego, Guilherme Schnell e Schühli, Ivar Wendling*

### Expediente

Supervisão editorial: *José Elidney Pinto Júnior*  
Revisão de texto: *José Elidney Pinto Júnior*  
Normalização bibliográfica: *Francisca Rasche*  
Diagramação: *Neide Makiko Furukawa*  
Fotos: *Francine Ceccon Claro*