



## VIII Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2014 12 a 14 de agosto de 2014 – Campinas, São Paulo

### DETERMINAÇÃO DO CONTEÚDO DE CELULOSE EM RESÍDUO DE PROCESSO INDUSTRIAL

Guilherme Gomes **Zambelli**<sup>1</sup>; Anna Lúcia **Mourad**<sup>2</sup>

**Nº 14204**

**RESUMO** – *A crescente preocupação com o meio ambiente tem aumentado a busca por estudos que maximizem a utilização de subprodutos industriais, que antes eram simplesmente descartados ou pouco aproveitados. O presente trabalho tem o objetivo de caracterizar resíduo industrial oriundo da produção de celulose através do processo Kraft, bem como determinar o seu conteúdo de celulose para avaliação da possibilidade de seu posterior aproveitamento. O resíduo apresentou elevado teor de umidade (82,7%) de difícil remoção. Após secagem a 60°C, seu teor de cinzas (inorgânicos) foi de 13,6% e de umidade residual, de 7,7%. O resíduo tem elevado número Kappa, o que demandaria custo adicional de branqueamento, caso venha a ser utilizado em processos que exijam o uso de polpas claras. Obteve-se um rendimento para o branqueamento do resíduo de 64%. Após branqueamento da polpa, os conteúdos de alfa-celulose (67,8%), beta-celulose (19,4%) e gama-celulose (12,8%) foram determinados. Os resultados revelaram que o resíduo contém celulose com maior grau de degradação do que duas amostras comerciais de celulose. Avaliação por espectroscopia na região do infravermelho revelou que os espectros de celulose e alfa-celulose obtidos do resíduo têm composição bastante similar à de amostras comerciais. Todas estas características determinadas mostram que o resíduo tem elevado potencial para utilização em processos subseqüentes, mas que os custos de secagem e branqueamento devem ser analisados conjuntamente para avaliação da viabilidade financeira de seu reaproveitamento.*

**Palavras-chaves:** número Kappa, alfa-, beta-, gama-celulose, reaproveitamento de resíduos.

1 Autor, Bolsista CNPq (PIBIC): Graduação Gestão Ambiental, ESALQ-USP, Piracicaba-SP; ggzambelli@gmail.com.

2 Orientadora: Pesquisadora do CETEA-ITAL, Campinas-SP; anna@ital.sp.gov.br.



## VIII Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2014 12 a 14 de agosto de 2014 – Campinas, São Paulo

**ABSTRACT-**The growing concern with the environment issues has increased the number of studies that maximize the use of industrial by-products, which were in the past simply discarded or underutilized. The present work aims to characterize an industrial residue generated during the production of pulp through Kraft process, as well as, to determine its cellulose content to analyze the possibility of its further use. The residue showed high initial moisture content (82.7%) that was difficult to remove. After previous drying process at 60°C, its ash content (inorganic) was 13.6% and the residual moisture of 7.7%. The residue presents high Kappa number, which means that it requires additional costs for bleaching, if it will be used in processes that require clear pulps. The yield of 64% was obtained for bleaching. After bleaching the pulp, the content of alpha-cellulose (67.8%), beta-cellulose (19.4%) and gamma cellulose (12.8%) were determined. The results showed that the residue contains cellulose with a higher degree of degradation than two commercial samples of cellulose. Infrared spectroscopy revealed that the cellulose and alpha-cellulose obtained from waste are quite similar to the composition of commercial samples. All of these features show that the residue analyzed has high potential for use in subsequent processes, but that the costs for drying and bleaching should be further analyzed to assess the financial viability of its reuse.

**Key-words:** Kappa number, alpha-, beta-, gamma-cellulose, residue reuse.

### 1 INTRODUÇÃO

Historicamente, resíduos industriais eram considerados apenas subprodutos e as preocupações relativas a eles concentravam-se na sua forma de destinação final. Com as novas preocupações ambientais, há uma procura atual para valorização de todos os subprodutos dos atuais processos industriais, uma vez que são oriundos de matérias primas que na natureza, levaram muitas vezes, milhares de anos para serem formadas (Garcia, 2012). Além disso, cresceu a procura por matérias primas que são de origem renovável, principalmente para a redução da utilização de recursos fósseis, que aumentam a emissão de gases de efeito estufa (IPCC, 2007). Num país agrícola como o Brasil, existem vários subprodutos de processos agrícolas que tem potencial de serem aproveitados em novos processos, como os restos vegetais de podas agrícolas, resíduos industriais de processamento de vegetais e de grãos (CRS, 2012). Com o aumento da produção do setor de celulose e papel no Brasil na última década, também tem crescido a necessidade de reaproveitamento dos resíduos gerados, de forma a preservar os recursos naturais existentes. A celulose que está presente nas paredes celulares dos vegetais (D'Almeida, 1988) tem sido alvo de várias pesquisas para obtenção de combustíveis líquidos, através de seqüência de



## VIII Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2014 12 a 14 de agosto de 2014 – Campinas, São Paulo

tratamentos químicos (Klock, 2005). Desta forma, o objetivo deste projeto é implementar metodologia para determinação do conteúdo de celulose em resíduos industriais, que tenham potencial de serem reaproveitados em processos subseqüentes.

### 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Devido a elevada umidade apresentada pelo resíduo objeto desta análise, procedeu-se inicialmente uma pré-secagem (60°C), para homogeneizar e retirar o excesso de umidade da amostra para conservação por maior período de tempo. Após esta pré-secagem a amostra foi mantida em sala climatizada a (23±1) °C e (50±2)%UR. Como as medidas posteriores para a determinação do conteúdo de celulose são expressos em relação ao teor de massa seca da amostra a 105°C, determinou-se a umidade inicial da mesma segundo a norma ABNT NBR ISO 287 (ABNT, 2012). Para se determinar a quantidade de componentes inorgânicos no resíduo industrial, determinou-se o teor de cinzas de acordo com a norma ABNT NBR 13999 (ABNT, 2003).

Como o resíduo em análise tem coloração marrom, é provável que o mesmo contenha significativos teores de lignina. Utilizou-se a norma T236 (TAPPI, 1999) para a determinação deste componente. O método baseia-se na quantidade de solução de permanganato de potássio que é consumida em condições específicas do teste.

Parte do resíduo foi branqueado por seqüência de branqueamento com hipoclorito de sódio em meio alcalino seguido de oxidação com peróxido de hidrogênio. O branqueamento do resíduo é necessário para retirar a lignina presente no resíduo de amostra para que se possa determinar o teor de celulose segundo a norma TAPPI T 203. A determinação dos conteúdos de alfa-, beta- e gama-celulose foi realizada de acordo com a norma TAPPI T 203. A polpa branqueada é extraída consecutivamente com soluções de hidróxido de sódio com 17,5% e 9,45%. A fração solúvel, consistindo de beta- e gama-celulose é determinada por titulação volumétrica pela oxidação com dicromato de potássio e a fração insolúvel, é derivada por diferença.

As amostras de resíduo industrial, branqueada e comerciais foram previamente secas em estufa a 80°C e analisadas pela técnica de espectroscopia no infravermelho (ASTM E 1252-98 / 573-01) utilizando-se o espectrofotômetro FTIR Spectrum 100, da Perkin Elmer e a técnica de ATR (reflectância total atenuada). Os espectros obtidos foram interpretados com o auxílio da biblioteca eletrônica “Polymers, Adhesives and Sealants Package Library, da BIO-RAD SADTLER Spectral Database, Copr. 1980”.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Caracterização e secagem do resíduo industrial

Durante o processo de homogeneização manual do resíduo, frações com diferentes características foram observadas (Figura 1) e quantificadas (Tabela 1).



**Figura 1.** Frações do resíduo identificadas por separação manual.

Algumas partes da amostra apresentaram-se empelotadas em tamanhos maiores e mais rígidas. Seu interior é mais macio e de coloração mais clara (Fração A). Algumas partes apresentaram-se mais macias e extremamente úmidas (Fração B). E uma pequena parte apresentou-se na aparência de pequenas pedras, com coloração variando de marrom claro até marrom escuro e fibras de tamanhos maiores (Fração C). O restante apresenta-se com coloração marrom, cor e aspecto semelhante à terra, rigidez e umidade intermediários em relação às demais partes (Fração D). Como a amostra possui elevado teor de umidade, fez-se prévia secagem para conservação da mesma, em estufa mantida a 60 °C.

**Tabela 1.** Caracterização da amostra e composição da amostra após secagem em estufa a 60°C.

Fração	Peso úmido (kg)	Composição da amostra úmida (%)	Peso seco (kg)	Composição da amostra seca (%)	Perda de água (%)
A	0,336	6,37	0,06	6,6	82,1
B	0,064	1,21	0,01	1,1	84,4
C	0,012	0,23	0,006	0,7	50,0
D	4,862	92,19	0,838	91,7	82,8
Total	5,274	100,00	0,914	100,0	82,7



## VIII Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2014 12 a 14 de agosto de 2014 – Campinas, São Paulo

A perda de água é bastante grande e situou-se entre 82 – 84% para a maioria das frações, com exceção da fração C que perdeu apenas 50% da água inicial. A fração C é composta por pequenas pedras.

### 3.2 Determinação de umidade e cinzas

Os resultados da determinação de umidade e cinzas estão descritos na Tabela 2. O resíduo industrial apresenta a maior porcentagem de umidade, porém as três amostras possuem valores semelhantes. No aspecto geral, o resíduo industrial demonstrou comportamento semelhante às amostras comerciais.

A porcentagem de matéria inorgânica na amostra em estudo é bem maior que nas amostras comerciais. Os desvios padrão encontrados nas amostras comerciais foi igual, sendo que a amostra industrial apresentou mais elevado em relação às demais.

**Tabela 2.** Determinação dos teores de umidade e de cinzas.

Amostra	Resíduo Industrial	Resíduo Industrial Branqueado	Comercial 1	Comercial 2
<b>Teor de Umidade</b>				
Média (%)	7,73 (#)	6,90 (*)	7,48 (***)	7,13 (*)
Desvio Padrão (D.P.)	0,08	0,05	0,02	0,02
C.V. (%)	1,0	0,7	0,3	0,3
<b>Teor de Cinzas</b>				
Média (%)	13,55 (***)	-	0,58 (**)	0,70 (***)
Desvio Padrão (D.P.)	0,33	-	0,15	0,15
C.V. (%)	2,4	-	26,1	21,8

(\* , \*\* , \*\*\* , #) = 3, 4, 5, e 10 repetições

### 3.3 Determinação do número Kappa – T 236 e branqueamento da amostra

O número Kappa do resíduo industrial, determinado através de análise, foi de 81,7 o que demonstra que esta polpa requer praticamente a mesma quantidade de químicos para branqueamento de uma polpa sem nenhum prévio branqueamento. Assim, para posteriores usos onde a cor clara seja um pré-requisito, deve-se considerar o custo adicional para branqueamento. A polpa final obtida após a 2ª etapa de branqueamento ainda apresentou coloração ligeiramente amarelada. O rendimento obtido após a realização do branqueamento foi de 64%.



### 3.4 Alfa-, beta- e gama-celulose – T 203

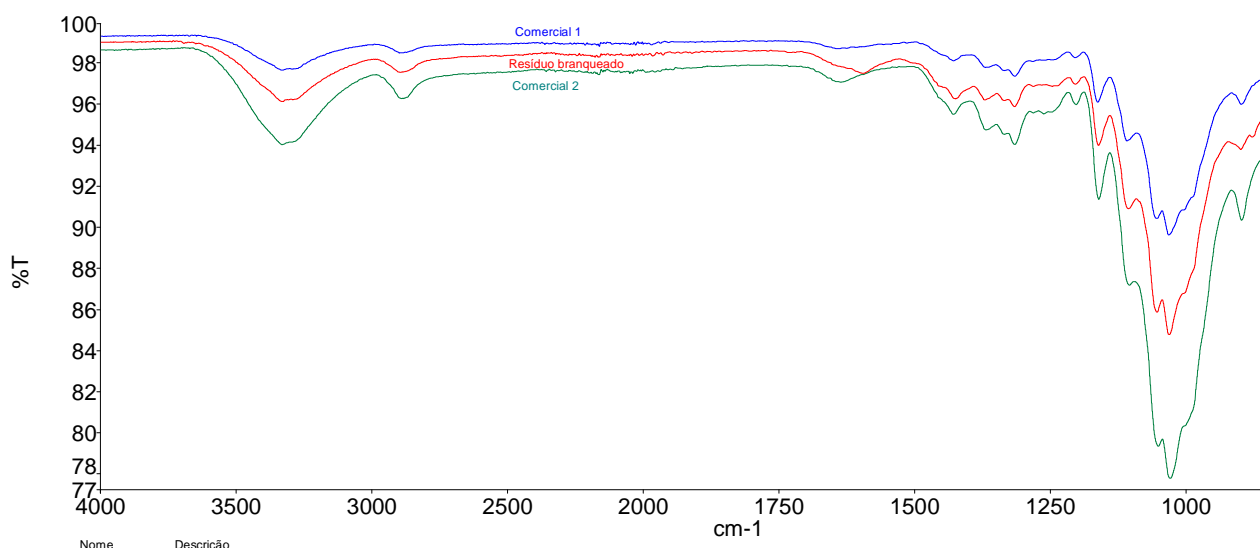
Os resultados da determinação de alfa-, beta- e gama-celulose estão descritos na Tabela 3. Alfa-celulose é o maior constituinte das amostras comerciais, indicando que sejam compostas por celulose de alto peso molecular. O resíduo industrial branqueado apresentou maior quantidade de beta-celulose, o que caracteriza a celulose com maior grau de degradação que as outras amostras. O resíduo industrial branqueado também apresentou significativo conteúdo de gama-celulose, ou seja, de hemicelulose.

**Tabela 3.** Determinação dos conteúdos de alfa-, beta- e gama-celulose.

Amostra	Resíduo Branqueado	Comercial 1	Comercial 2
Alfa (%)	67,8	95,8	92,4
Beta (%)	19,4	1,8	4,2
Gama (%)	12,8	2,4	3,4

### 3.5 Espectrofotometria na região do infravermelho

Os conteúdos de alfa-celulose das amostras analisadas, (resíduo branqueado, comercial 1 e comercial 2) apresentaram gráficos com picos semelhantes. A amostra comercial 1 foi identificada como celulose quando comparada com “banco de dados”, enquanto a amostra comercial 2 foi identificada como alfa-celulose. A Figura 2 mostra que o resíduo branqueado tem composição espectral bastante semelhante às duas amostras comerciais analisadas.



**Figura 2.** Comparação dos espectros do resíduo branqueado com as amostras comerciais.



#### 4 CONCLUSÃO

Combinando-se todos os resultados analíticos mostrados, obteve-se a seguinte composição geral para o resíduo analisado:

	%
Umidade	82,7
Alfa-celulose	7,1
Beta-celulose	2,0
Gama-celulose	1,3
Inorgânicos	2,2
Não determinado	4,6

Grande parte da massa do resíduo é composta por sua umidade, perdendo mais que 80% de seu peso total após a secagem a 60°C.

O resíduo úmido contém um total de 10,4% de celulose, sendo que a alfa-celulose representa 67,8% deste conteúdo quando seco, portanto, uma celulose de alto peso molecular. O restante é composto por beta- e gama-celuloses, que são polímeros de cadeia polimérica menores. O elevado número Kappa revela que a amostra praticamente não foi branqueada durante o processo industrial. Se a sua utilização posterior exigir polpa clara, os custos do branqueamento devem ser considerados.

A amostra original também contém 2,2% de resíduos inorgânicos quando úmida e 13,6% após secagem a 60°C, o que pode ser interessante para a utilização em produtos cerâmicos.

Deve-se lembrar que a amostra ainda contém 4,6% de compostos, que foram removidos durante o branqueamento.

Com base nestes resultados, é possível afirmar que o resíduo tem bom potencial de aproveitamento pelo seu conteúdo de celulose, mas que devido ao seu elevado teor de umidade, deve-se realizar prévia secagem ao ar ou por outros métodos. O custo de secagem deve ser considerado na avaliação de seu posterior uso. Outra possibilidade é a sua parcial secagem e utilização em aplicações que requeiram elevado índice de absorção de água, como umidificadores de ambientes.



## VIII Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2014 12 a 14 de agosto de 2014 – Campinas, São Paulo

### 5 AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa concedida e pela oportunidade de aprendizado. Aos funcionários do Centro de Tecnologia de Alimentos, e em especial a minha orientadora, Anna Lúcia Mourad, por toda a ajuda fornecida e, principalmente, pela paciência comigo.

### 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. **Panorama do setor**. São Paulo: BRACELPA, 2014. 29 p. Disponível em: <<http://bracelpa.org.br/bra2/sites/default/files/estatisticas/booklet.pdf>>. Acesso em: 21 fev. 2014.

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 287**: determinação da umidade – método por secagem em estufa. Rio de Janeiro, 2012. 8 p.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM E 1252-98 (Reapproved 2013)**: standard practice for general techniques for internal reflection spectroscopy. Philadelphia, 1998. 13 p.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM E 573-01 (Reapproved 2013)**: standard practices for internal reflection spectroscopy. Philadelphia, 2001. 17 p.

CONGRESSIONAL RESEARCH SERVICE. Cellulosic biofuels. In: ENCYCLOPEDIA of earth. Washington, D.C.: Environmental Information Coalition, National Council for Science and the Environment, June 5, 2012. Disponível em: <<http://www.eoearth.org/>>. Acesso em: 08 ago. 2013.

D'ALMEIDA, M. L. O. Composição química dos materiais lignocelulósicos. In: IPT; SENAI. (Org.). **Celulose e papel**: tecnologia de fabricação da pasta celulósica. v. 1 I. 2 ed. São Paulo: IPT/SENAI, 1988. cap. 3, p. 45-106.

GARCIA, E. E. C. **Resíduos sólidos urbanos e a economia verde**. Rio de Janeiro: Fundação Brasileira para o Desenvolvimento Sustentável, 2012. 44 p.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. **Climate change 2007**: synthesis report. [s.l.]: IPCC, 2007. 52 p. Disponível em: <<http://www.ipcc.ch>>. Acesso em: 02 abr. 2013.

KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B.; HERNADEZ, J. A. **Química da madeira**. 3. ed. rev. Curitiba: Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal, Universidade Federal do Paraná, 2005, 86 p.

MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R. M. V. **Manual de soluções, reagentes e solventes**. São Paulo: Edgard Blücher, 1968.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI T 203**: alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp. Atlanta, 1999. 5 p.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI T 236**: kappa number of pulp. Atlanta, 2006. 4 p.