



## **Reuso de resíduos da indústria papelreira como carga para tintas**

**Glaiton Tuzzin<sup>1</sup>, Lisete Cristine Scienza<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Universidade de Caxias do Sul (gtuzzin@ucs.br)

<sup>2</sup> Universidade de Caxias do Sul (lscienz@ucs.br)

### **Resumo**

O aumento crescente na produção de resíduos, tanto residenciais quanto industriais, vem gerando danos cada vez mais severos ao meio ambiente, tanto pela sua disposição inadequada, quanto pelo não reaproveitamento desta fonte potencial de recursos. A indústria de papel gera uma grande quantidade de resíduos ricos em carbono e cargas minerais, destinados a aterros ou fertilizantes agrícolas, ao passo que a indústria de tintas consome uma quantidade enorme de cargas minerais para conferir propriedades especiais aos seus produtos. No presente estudo, resíduos oriundos da reciclagem de papel foram secos, moídos e utilizados como carga em um verniz base epóxi nas concentrações de 0, 5 e 10% (m/m) e aplicados em painéis de aço carbono. Foi realizada análise de espectroscopia no infravermelho e ensaios mecânicos de aderência, flexibilidade, resistência ao impacto e brilho. Constatou-se que a presença da carga reduziu o brilho e alterou a coloração do revestimento. Nos ensaios mecânicos houve manutenção da aderência ao substrato e da flexibilidade da tinta, enquanto que a resistência ao impacto diminuiu. Os resultados demonstraram que a incorporação destes resíduos em tintas é uma alternativa viável para o seu reaproveitamento desde que o aspecto (cor e brilho) e resistência ao impacto não sejam fatores que limitam a sua aplicação.

Palavras-chave: Resíduos, Indústria do papel, Reuso, Carga, Tintas.

Área Temática: Resíduos Sólidos.

## **Reuse of waste from the paper industry as a filler for paints**

### **Abstract**

*The increasing production of waste, both domestic and industrial, is generating increasingly severe damage to the environment, both for its provision as inadequate by not reuse this potential source of resources. The paper industry generates large amounts of solid waste and carbon-rich mineral fillers intended for use as landfill or agricultural fertilizer, while the coatings industry consumes a large amount of mineral fillers to provide special properties to their products. In this study, waste derived from recycling paper was dried, crushed, added as filler in an epoxy base varnish at concentrations of 0, 5 and 10 % (w/w) and applied on carbon steel panels. Analyzes were performed infrared spectroscopy and mechanical testing of adhesion, flexibility, impact resistance and gloss measurements. It was found that the presence of the filler reduced brightness and changes the color of the coating. In the mechanical tests were maintained adherence to the substrate and flexibility of the coating, while the impact strength decreased. The results showed that the incorporation paper solid wastes in epoxy based paints is a viable alternative to its reuse since its appearance (color and bright) and impact resistance are not limiting factors for its application.*

Keywords: Waste, Paper industry, Reuse, Filler, Paints.

Theme Area: Solid Waste



## 1 Introdução

Na indústria de polpa e papel, este ciclo falho se repete. Os resíduos gerados durante o processo de polpação, em alguns casos, quase equivalem em peso à quantidade de celulose obtida. Não obstante, na etapa de produção de papel, aditivos diversos são empregados para conferir propriedades específicas relacionadas à sua finalidade. Assim, mais resíduos são gerados e fontes de recursos naturais não renováveis vão definhando. É fato que a maioria dos papéis podem ser reciclados, recebendo outras designações menos nobres que as originais, mas não menos importantes. Contudo, a reciclagem de papel pode ser uma forte fonte poluidora, pois também gera uma grande quantidade de resíduos, sendo de suma importância que se descubra uma finalidade mais nobre do que a sua disposição final em aterros.

Paralelamente a isto, a indústria de tintas consome uma grande quantidade de recursos naturais, como pigmentos e derivados do petróleo para produção de resinas e solventes. Como alternativa para reduzir a utilização destas matérias primas caras, está o uso de cargas minerais inertes, que conferem rendimento às tintas e as tornam menos dispendiosas. Estas cargas, entretanto, também provém de fontes não renováveis, e o esforço de reverter a situação inicial acaba dando início a mais um ciclo vicioso.

Uma tentativa de transformar este ciclo vicioso em um ciclo virtuoso é a utilização de recursos renováveis ou recicláveis em tintas, seja como cargas ou para conferir propriedades especiais. A utilização de fibras celulósicas vem sendo amplamente estudada como adição em tintas ou matrizes de compósitos, e tem demonstrado bons resultados. Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho consiste em analisar a viabilidade técnica da adição de resíduos fibrosos, oriundos do processo de reciclagem de papel, em tinta líquida base epóxi. Assim, a proposta deste estudo está fundamentada na redução do impacto ambiental causado pela disposição final de resíduos da indústria do papel através da sua utilização em produtos com maior valor agregado.

## 2 Referencial teórico

A indústria de papel e celulose é considerada uma indústria hidroatensiva, devido ao alto consumo de água e, conseqüentemente, à proporcional quantidade de efluentes gerados, visto que a água não é incorporada ao produto, no caso, o papel. Além disso, uma enorme quantidade de resíduos sólidos também é gerada (NUNES, 2007).

Segundo Braile e Cavalcanti (1993), os despejos na indústria de polpa e papel são provenientes de duas fontes: a etapa de polpação e obtenção de celulose e a etapa de fabricação de papel (quando são processos integrados).

Na fabricação de papel, uma quantidade substancial de pequenas fibras é arrastada através de telas, dos espessadores e da água utilizada no processamento. É inevitável que parte destas fibras se perca no efluente. Com o material fibroso são perdidos também parte dos aditivos. Na indústria papeleira, a presença de fibras e de materiais de carga no efluente, não constitui somente um desperdício mas também é um fator de poluição dos cursos d'água, transmitindo cor e turbidez e formando um lodo, que se decompõe anaerobicamente com produção de odores desagradáveis. Além disso, as fibras orgânicas aumentam a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) no corpo receptor (BRAILE & CAVALCANTI, 1993)

A recuperação deste material é prática padrão, sendo normalmente feita por meio de decantadores ou flutadores. Os sólidos são concentrados num espessador de lodo e podem ser em parte reenviados à primeira etapa da fabricação. A água pode então ser recirculada para a máquina e, dependendo da clarificação, usada em qualquer sistema desta que necessite



de água limpa (chuveiros de limpeza, por exemplo) como se fosse água fresca. Pode ocorrer crescimento de algas nesta água, o que prejudica a produção de papel e cria sérios problemas, que podem ser controlados por cloração ou por fungicidas.

Quando a fábrica produz papel através da reciclagem de aparas, além de fibras e aditivos diversos provenientes de diferentes fontes, são também resíduos comuns pedaços de plástico, areia e objetos metálicos (clips e grampos, principalmente), que são separados pelo processo de depuração mecânica e não são misturadas com o despejo anterior. Porém, por deficiências neste processo, pequenas quantidades podem estar presentes (BRAILE; CAVALCANTI & 1993)

O principal resíduo gerado na indústria papelreira é o lodo proveniente do adensamento na sedimentação primária, com posterior centrifugação ou prensagem. Grandes quantidades deste lodo são geradas diariamente, visto que estas empresas operam 24 horas por dia e 7 dias por semana. Por exemplo, em uma fábrica que produz papel higiênico a partir de aparas de papel, a quantidade pode chegar a 68 kg de sólidos (massa absolutamente seca) por tonelada de papel produzido (BRAILE & CAVALCANTI, 1993).

Uma destinação apropriada e sustentável para os dejetos da indústria de celulose e papel vem sendo objeto de pesquisa, como na aplicação em solos agrícolas para plantio de eucalipto. De acordo com Bellotte et al. (1988), a cinza de caldeira de recuperação na indústria celulósica tem como características principais, altos teores de matéria orgânica, fósforo, cálcio e uma relação C/N de 30/1. O resíduo celulósico tem altos teores de matéria orgânica total e compostável, altos teores de resíduo mineral, nitrogênio total, cálcio e relação C/N de 25/1.

Recentemente, pesquisadores da Universidade de Jaén, na Espanha, adicionaram resíduos de uma fábrica de papel reciclado com argila na composição de pequenos tijolos. A adição destes resíduos conferiu ao produto uma baixa condutividade térmica podendo atuar como um bom isolante, contudo sem alterar significativamente a resistência mecânica. Além do mais, reduziu o tempo de cozimento, possibilitando uma redução do consumo de energia. No entanto, problemas de aderência foram observados (SIENGE, 2012).

A indústria de tintas é um setor altamente dinâmico em termos de melhorias nas propriedades e formulações de seus produtos, consumindo para isto, uma grande variedade de matérias-primas. Na formulação de uma tinta, a quantidade de cargas minerais adicionadas pode variar de 20 a até 50%, dependendo da aplicação requerida e qualidade desejada do produto final. Dentre os aditivos minerais mais utilizados estão o dióxido de titânio, carbonato de cálcio, feldspato, quartzo, barita e minerais argilosos (utilizados como espessantes). De acordo com Astruc et al. (2008), além de baratear o custo de produção, as cargas, por serem inertes no meio, são também adicionadas com a finalidade de proporcionar volume ao filme formado. Outras funções são ajustar as propriedades reológicas, mecânicas e de brilho dos revestimentos. Segundo o mesmo autor, o caulim, um silicato hidratado de alumínio, submetido a um pré-tratamento com poliacrilato de sódio e cloreto dimetildioctadecilamônio pôde ser incorporado a uma matriz epóxi EDGBA em quantidades de até 33% em volume, observando-se uma boa dispersão e cura completa.

De acordo com Astruc et al. (2008), além de baratear o custo de produção, as cargas, por serem inertes no meio, são também adicionadas com a finalidade de proporcionar volume ao filme formado. Outras funções são ajustar as propriedades reológicas, mecânicas e de brilho dos revestimentos. Segundo o mesmo autor, o caulim, um silicato hidratado de alumínio, submetido a um pré-tratamento com poliacrilato de sódio e cloreto dimetildioctadecilamônio pôde ser incorporado a uma matriz epóxi EDGBA em quantidades de até 33% em volume, observando-se uma boa dispersão e cura completa.

A destinação final de resíduos oriundos da fabricação de papel a partir de fibras virgens ou recicladas ainda não encontrou uma aplicação realmente satisfatória, tanto sob o



ponto de vista ambiental como econômico. A incorporação destes resíduos em uma tinta líquida de base epóxi é o objeto de estudo deste trabalho.

### 3. Experimental

#### 3.1 Preparação dos resíduos

Para a preparação dos resíduos provenientes da indústria papelreira, foram coletadas amostras recém-expelidas pela prensa desaguadora de lodo da empresa em questão. Após esta etapa, o material foi seco no laboratório da empresa em estufa marca Quimis, por 3 horas a 103°C, conforme procedimento adotado na empresa para determinação do teor de umidade do produto final (papel). Este procedimento foi realizado por 5 vezes, em diferentes dias e, após, misturou-se manualmente todas as amostras coletadas.

Realizou-se a moagem de pequena parte das fibras secas em um moinho analítico IKA® A11 Basic. O material recém-moído foi submetido a uma nova secagem em estufa a 60°C por 4 horas e submetido à classificação granulométrica, sendo utilizado apenas o material que passou na peneira de 200# Tyler ( $< 0,075$  mm). A Figura 1 mostra o aspecto do material nas diferentes fases da preparação.

Figura 1. Fases da preparação do resíduo: a) resíduo recém-coletado da prensa desaguadora; b) resíduo após secagem; c) resíduo após moagem; d) amostra de interesse após o peneiramento.



#### 3.2 Adição e dispersão em tinta líquida

Para a etapa de incorporação do resíduo na formulação da tinta epóxi bicomponente (Zynamyx® ZM444.01 Clear Epoxi PPG, endurecedor Delfleet® F366.11 PPG), optou-se por preparar amostras contendo 5 e 10% em massa de resíduo (carga). Realizou-se a dispersão de cada uma com auxílio de um agitador mecânico, marca Fisatom com impelidor tipo hélice naval de 3 pás, por 5 minutos a 800rpm, seguidos de 20 minutos a 2000rpm. Também foi preparada uma certa quantidade de tinta pura (sem a carga) para efeitos comparativos.



### 3.3 Pintura

Após 48 horas da preparação das tintas com a carga, adicionou-se catalisador *Delfleet® F366.11* na proporção recomendada pelo fabricante de 3:1 (três partes de tinta para uma de catalisador) na tinta epoxídica em um béquer de 250mL, promoveu-se agitação manual com bastão de vidro por alguns minutos e submeteu-se o béquer contendo a solução catalisada a um tratamento com ultrassom da marca UNIQUE, modelo USC 700, para remoção de bolhas de ar presentes.

As tintas foram aplicadas nos painéis de aço carbono previamente lixados e desengraxados empregando um suporte de vidro para fixação da chapa e uma lâmina de vidro para o espalhamento da tinta. Este método foi escolhido para assegurar uma melhor uniformidade da espessura do revestimento. A cura foi realizada por 72 horas à temperatura ambiente.

### 3.4 Ensaios de caracterização

Os testes de aderência seguiram a norma ASTM D 3359:2000-Método B (teste de aderência com fita adesiva). As amostras foram analisadas e classificadas quanto ao percentual de descolamento segundo a mesma norma.

Os ensaios de flexibilidade foram realizados segundo a norma ASTM D522-1993a. O teste consistiu na deformação da amostra por flexão, utilizando-se um mandril de rolo cônico da marca BYK Gardner.

O teste de resistência ao impacto foi realizado seguindo procedimentos da norma ASTM D 2794:2004. Utilizou-se o equipamento Heavy-Duty Impact Tester da BYK Gardner. Posicionou-se o corpo de prova na base do equipamento e empregou-se uma massa de 1 kg, cujo movimento em queda livre deformou o corpo de prova. Os testes foram realizados nas alturas de 50 e 75 cm e após avaliou-se as deformações geradas no impacto direto e reverso.

A análise de brilho foi realizada empregando um medidor de brilho GM – 268 PLUS, da marca Konica Minolta, no ângulo de 60°. As medidas (valores médios) foram expressas em Unidades de Brilho (UB).

A análise no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das tintas foi realizada num equipamento Thermo Scientific Nicolet iS10, utilizando a técnica da reflectância total atenuada (ATR) na faixa de comprimento de onda de 400 a 4000cm<sup>-1</sup>. O resíduo foi caracterizado pelo método com pastilhas de KBr.

## 4. Resultados e discussão

### *Aderência*

Os testes de aderência mostraram boa adesão da tinta base epóxi no substrato metálico, para todas as amostras. Isto mostra que a característica adesiva da resina não foi prejudicada pela incorporação do resíduo, recebendo a classificação “5B” (0 % de área deslocada) de acordo com a norma empregada.

Uma boa aderência da película de tinta no substrato é conseguida quando existe uma boa afinidade entre ambos, ou seja, quando a energia superficial do substrato excede a tensão superficial da tinta sendo aplicada. A energia da superfície de uma tinta é a sua resistência em espalhar-se, sendo a tensão superficial a propriedade dos líquidos que faz com que a área de superfície exposta queira se contrair à menor área possível, como na forma esferoidal de uma gota, devido à atração coesiva entre as moléculas (AKZONOBEL, 2013). Os resultados deste

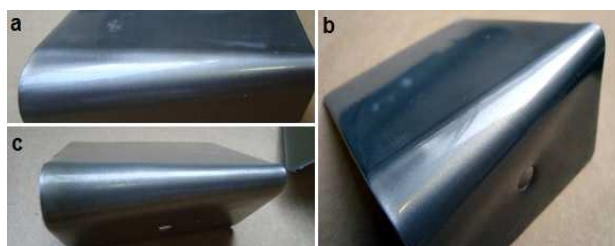




ensaio mostraram que a incorporação dos resíduos não aumentou a tensão superficial da tinta, permitindo que um bom espalhamento e a formação de uma película aderente.

O ensaio de flexibilidade avalia a resistência de um revestimento ao dobramento do substrato onde foi aplicado, de modo que se pode observar o estiramento deste revestimento. Neste ensaio pode-se verificar a possível ocorrência de fissuras ou rupturas no filme aplicado. Os corpos de prova contendo 0, 5 e 10 % de carga após o ensaio de flexibilidade podem ser vistos na Figura 2.

Figura 2. Amostras após ensaio de flexibilidade (a) 0%, (b) 5% e (c) 10% de carga



Após a verificação minuciosa de forma visual e também com ajuda de uma lupa, não foi percebido qualquer sinal de ruptura ou trinca em nenhum dos painéis, evidenciando uma boa fixação dos revestimentos no metal da base, além de boa coesão entre as moléculas nas películas das tintas aplicadas.

No teste de impacto, a resistência mecânica do revestimento à deformação provocada pela ação de uma força instantânea (queda livre de um pêndulo) possibilita verificar a coesão entre a matriz epóxi e as partículas do resíduo adicionado. O resumo dos resultados obtidos é mostrado na Tabela 1. Como pode ser observado, a resistência ao impacto diminui quando a quantidade de resíduo adicionado na matriz aumenta, especialmente quando avaliado o seu efeito no impacto reverso.

A redução da resistência ao impacto pode ser resultado da natureza química distinta dos componentes do compósito, onde a matriz epóxi é hidrofóbica e o aditivo de carga é hidrofílico, não havendo boa coesão entre ambos.

Tabela 1. Síntese dos resultados do ensaio de impacto quanto à deformação do filme aplicado

Percentual de carga	Altura (m)	Impacto direto	Impacto inverso
0%	0,50	Sem alteração	Sem alteração
	0,75	Sem alteração	Ruptura
5%	0,50	Sem alteração	Ruptura
	0,75	Ruptura	Ruptura
10%	0,50	Ruptura	Ruptura
	0,75	Ruptura	Ruptura

Segundo Bonse e Larroza (2012), esta afinidade é necessária para a transferência de esforços da matriz para a carga que, quando deficiente, faz com que a interface matriz/carga funcione como uma região concentradora de tensões. Assim, um aumento no teor de resíduo adicionado resultaria em uma quantidade maior de pontos concentradores de tensão e, consequentemente, na redução da resistência ao impacto.

Os resultados da análise de brilho constam na no Quadro 1.



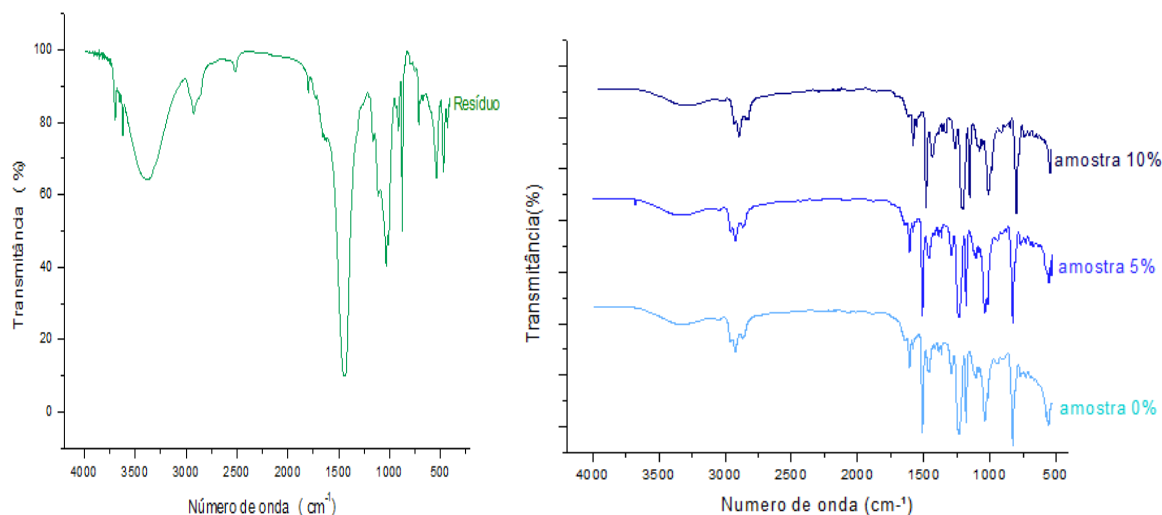
Quadro 1. Medidas de brilho a 60°.

Percentual de carga adicionada	0%	5%	10%
Unidades de brilho (UB)	103,3	90,8	59,7

Observou-se que o brilho decresceu conforme o aumento da quantidade de carga adicionada. A adição de cargas em tintas muitas vezes tem o propósito de diminuir o brilho em certos tipos de tintas. Segundo Dornelles (2007), tintas com grande percentual de pigmentos também podem ter seu brilho reduzido. Quando a tinta que tem pouco pigmento ou carga sua superfície é lisa porque estes permanecem submersos na resina. Já quando estas partículas existem em grande concentração, a superfície fica microscopicamente rugosa, uma vez que elas são tantas que não conseguem ser cobertos pela resina. Estas imperfeições superficiais acabam não refletindo a luz de maneira especular, difratando-a e impedindo que seja captada pelo medidor no ângulo selecionado, resultando em menores unidades de brilho correspondentes.

A análise de FTIR para caracterização do resíduo é mostrada na Figura 3. A banda observada entre  $3600$  e  $3100\text{cm}^{-1}$  pode estar associada à elongação do grupo O-H da água remanescente no resíduo, mesmo após a secagem. Porém, este resíduo possui grande quantidade de celulose e, segundo Ciolacu et al. (2011), o pico de transmitância nesta mesma região é relativo à elongação da hidroxila presente nas moléculas de celulose, dando informações sobre as ligações de hidrogênio presentes. A presença de celulose ainda é confirmada pela vibração das ligações C-H presentes no espectro em  $2900\text{cm}^{-1}$ . O pico próximo a  $1500\text{cm}^{-1}$  é devido à vibração de flexão da ligação C-H em  $1450\text{cm}^{-1}$ , fortemente acentuado pela presença de ligações H-C-H. Próximo a  $900\text{cm}^{-1}$ , ocorre a elongação das ligações C-O-C atribuídas aos grupamentos glicosídicos da celulose. Confirma-se, como era de se esperar, grande presença celulose nas amostras de resíduos.

Figura 3. Análise de FTIR para (a) caracterização do resíduo e (b) para caracterização dos revestimentos



Como observado, os picos de transmitância coincidem para todas as 3 amostras, evidenciando que o resíduo, independente da concentração, não alterou as bandas características da resina empregada. Portanto, o revestimento pode ser caracterizado de forma análoga à tinta pura.



#### 4 Conclusão

A partir dos resultados deste estudo pode-se concluir que a adição da carga ocasionou o escurecimento da tinta devido à pigmentação original do resíduo, decorrente de tintas remanescentes no resíduo, originárias de sua produção. O brilho também foi reduzido devido à difração decorrente das partículas da carga próximas à superfície do revestimento. A aderência ao substrato foi melhorada com adição de resíduos e a flexibilidade não foi alterada, contudo, a resistência foi reduzida devido à existência de pontos de concentração de tensão e menor coesão entre a matriz e a carga. As análises de FTIR para caracterização do resíduo evidenciaram a presença de celulose e não mostraram alteração nas bandas características da resina para os revestimentos.

Pode-se concluir que para aplicações onde dureza e grande aderência são requeridas, a adição destes resíduos é uma boa alternativa para baratear o custo de tintas base epóxi, não sendo interessante quando se deseja resistência ao impacto e/ou brilho elevados.

#### Referências

AKZONOBEL. **Por que pintar superfícies plásticas?** Disponível em: <[http://www.akzonobel.com/wood/br/news/index/artigos/superficies\\_plasticas.aspx](http://www.akzonobel.com/wood/br/news/index/artigos/superficies_plasticas.aspx)> Acesso em: 10 jun. 2013.

ASTRUC, A. et al. Incorporation of kaolin fillers into an epoxy/polyamidoamine matrix for coatings. **Progress in Organic Coatings**, [S.I.], v. 65, n.1, p. 158-168, abr. 2009. Disponível em: <<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944008002877>>>. Acesso em: 20 mar. 2013.

BELLOTE, A. F. J. et al. Resíduos da indústria de celulose em plantios florestais. **Boletim de Pesquisa Florestal**. Colombo, n. 37, p. 99-106, 1998.

BONSE, B. C.; LARROZA, T. C. Incorporação de fibras de celulose em polímero biodegradável ecobras™. **IN: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS**, 20., 2012, Joinville. Anais... Joinville: 2012. 1 CD-ROM.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. São Paulo: CETESB, 1993. 764 p.

CIOLACU, D.; CIOLACU, F.; POPA, V. I. Amorphous cellulose – structure and Characterization. **Cellulose Chemistry and Technology**, [S.I.], v. 45, n. 1-2, p. 13-21, jan. e fev. 2011.

DORNELES, I. H. **[Relatório de Estágio]**. 2007. 53 f. Relatório (Estágio Supervisionado em Química Industrial) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2007.

NUNES, D. C. L. **Conservação de água em máquina de fabricação de papel: O caso da Bahia Sul papel e celulose S.A.** 2007. 192 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Energia) - Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2007.

SIENGE. **O software da indústria da construção**. Disponível em: <<http://www.sienge.com.br/2013/01/02/pesquisadores-desenvolvem-tijolo-a-partir-de-residuos-de-fabricas-de-papel/>>. Acesso em: 14 mar. 2013.