

A017 - COPRODUÇÃO DE COMPÓSITOS TERMOPLÁSTICOS UTILIZANDO RESÍDUO SÓLIDO A PARTIR DA HIDRÓLISE ENZIMÁTICA DE LODO DA INDÚSTRIA DE PAPEL

Francine C. Claro^{1M}, Pedro H.G. de Cademartori^{2D}, Patrícia R.S. Zanoni³, Washington L. E. Magalhães⁴

1 - Universidade Federal do Paraná, Programa Integrado em Engenharia e Ciência dos Materiais (PIPE), Curitiba-PR, 81531-990, ceconclaro@gmail.com

2 - Universidade Federal do Paraná, Centro de Ciências Florestais e da Madeira (PPGEF), Curitiba-PR 80210-170, pedrocademartori@gmail.com

3 - Embrapa Florestas, Colombo-PR, 83411-000, patricia.silva@embrapa.br

4 - Embrapa Florestas, Colombo-PR, 83411-000, washington.magalhaes@embrapa.br

RESUMO

Este estudo analisou a reutilização do resíduo sólido (RS) a partir da hidrólise enzimática de lodo da indústria de papel reciclado para a produção de compósitos termoplásticos, no interesse de melhorar a utilização de recursos, e reduzir ou evitar a eliminação de resíduos. O aspecto inovador do presente estudo foi em termos da biorrefinaria, especialmente a coprodução de compósitos termoplásticos com um resíduo sólido a partir do lodo de papel reciclado (LP). Compósitos com diferentes proporções de resíduo sólido em uma matriz de polipropileno (PP) foram avaliados em relação ao lodo bruto de papel em termos de propriedades físicas, absorção de água e resistência à tração. Os principais resultados indicaram RS como melhor alternativa para enchimento de compósitos termoplásticos, em comparação com compósitos LP/ PP e PP puro. A adição de RS e LP resultou em uma superfície mais molhável e com características de um material frágil. A absorção de água aumentou em proporção crescente de RS. No entanto, o nível de absorção de água foi menor do que outros materiais lignocelulósicos comuns utilizados na preparação de compósitos.

INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos principais países produtores de papel e celulose. Em 2013, as indústrias brasileiras produziram um total de 15,1 e 10,1 milhões de toneladas de papel e celulose, respectivamente, sendo que 45,7 % da produção de papel foi reciclada [1]. Esta produção elevada resultou em uma grande geração de resíduos sólidos, como sedimentos do licor verde, lodo de cal e lodo do tratamento de águas residuais [2]. Este lodo do tratamento de efluentes representa cerca de 45 kg de material seco por tonelada de papel produzido [3]. A eliminação deste lodo custa até 60 % do custo total do tratamento de águas residuais [4]. Assim, a reciclagem deste lodo da indústria de papel ainda é um desafio, que pode trazer benefícios econômicos e ambientais para a indústria de papel e celulose.

O lodo é composto principalmente de fibras curtas de celulose e materiais inorgânicos, o que torna este resíduo uma boa alternativa para aplicações comerciais [5]. O lodo da indústria de papel contém de 25 a 75 % de carboidratos [6]. A eliminação do mesmo em aterros sanitários gera problemas ambientais e econômicos [7], alavancando estudos que relatam diferentes aplicações para o lodo de tratamento de águas residuais, especialmente em matéria de produção composta [8,9], aplicação de solo [2], isolamento de nano fibras de celulose [4] e a conversão para o bioetanol [10,11].

A produção de etanol a partir do lodo de papel reciclado envolve a hidrólise enzimática de carboidratos polimerizados em monossacarídeos, que podem ser posteriormente fermentados gerando etanol com o auxílio de microorganismos [11]. Uma vez que este bioprocessamento centra-se na utilização da fração orgânica, o material restante é rico em matéria inorgânica. Do ponto de vista da biorrefinaria, este resíduo também requer uma aplicação, a fim de maximizar a utilização dos recursos, e reduzir ou evitar a eliminação de resíduos.

Portanto, este estudo propôs a reutilização do resíduo sólido da hidrólise enzimática de lodo da indústria do papel. O resíduo sólido foi investigado como material de enchimento na preparação de compósitos termoplásticos. O objetivo deste estudo foi analisar as propriedades de diferentes proporções de RS na preparação de compósitos termoplásticos, comparando o potencial do resíduo sólido (RS) em relação ao material lodo de papel reciclado (LP) sobre as propriedades físicas de compósitos em matriz de polipropileno.

MATERIAIS E MÉTODOS

MATÉRIA-PRIMA

O lodo de papel (LP) foi fornecido por uma fábrica de papel reciclado localizada no estado de Santa Catarina, sul do Brasil. Foi recolhido a partir da estação de tratamento de águas residuais durante o processo de reciclagem do papel. O teor de umidade e cinzas do LP foram de 71 % (base úmida) e 52% (base seca), respectivamente. O LP apresenta 33,5 % de carboidratos, 27,5% glucana, 5,7% xilana, 7,4% de lignina insolúvel em ácido e 3,5% extrativos. Cálcio (76,86 %), alumínio (11,26 %) e silício (10,71 %) representam a composição básica do teor de cinzas [11].

HIDRÓLISE ENZIMÁTICA

O LP foi hidrolisado utilizando um complexo de enzimas contendo celulase, β - glicosidase e hemicelulase (6 %, em peso de enzima / peso de carboidratos) em solução tampão acetato de sódio (pH 4,4). A hidrólise ocorreu sob agitação a 43 ° C, 250 rpm, durante 72 h. Em seguida, a amostra foi filtrada sob vácuo, resultando numa solução de carboidratos e em um resíduo sólido (RS) com elevado teor de compostos inorgânicos. A solução de carboidratos foi destinada à produção de etanol [11]. O RS foi o alvo deste estudo e foi utilizado para produzir os compósitos termoplásticos. O teor de cinzas de RS foi de 66 % e o teor de cinzas insolúveis em ácido clorídrico foi de 29%.

ELABORAÇÃO COMPÓSITOS TERMOPLÁSTICOS

Os compósitos termoplásticos foram preparados de uma matriz de polipropileno (PP) H103 fornecido pela Braskem (Brasil). O polímero tem uma densidade de 0,905 g cm⁻³ e quando fundido um índice de fluidez (230 ° C/2,16 Kg) de 40 g 10 min⁻¹. O RS e o PP foram misturados num homogeneizador termo cinético de alta velocidade a 3500 rpm, a 120-130 ° C. Subsequentemente, a mistura RS / PP foi moldada (120 x 120 x 3 mm) em uma prensa hidráulica aquecida a 175 ° C durante 10 minutos, com uma pressão de cerca de 40 MPa. Em seguida a prensa hidráulica foi resfriada até 30 ° C enquanto a pressão foi mantida. Os compósitos foram mantidos numa câmara climática (20 ° C de temperatura e 65 % de humidade relativa), para atingir uma massa constante. Duas proporções de RS foram analisadas: 20 e 30 % (em peso). Além disso, foram preparados compostos com 30 % de LP (não hidrolisado). Nenhum aditivo e agente de acoplamento foram utilizados na preparação dos compósitos.

CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS TERMOPLÁSTICOS

A resistência à tração, no ponto de ruptura, e módulo de elasticidade foram determinadas através do método padrão ASTM D638-14 numa máquina universal de ensaios de conceito eletromecânico (EMIC). As amostras foram preparadas de acordo com os requisitos do Tipo I. A velocidade aplicada nos testes foi de 5 mm min⁻¹.

A molhabilidade da superfície dos compósitos foi analisada num goniómetro (Krüss DSA25) pela técnica de ângulo de contato. Três gotas (5 μ l) de água deionizada (tensão superficial de 72,80 mN m⁻¹) foram depositadas sobre a superfície dos compósitos. O ângulo de contato aparente foi medido após 5 s da deposição das gotas.

A cinética de absorção de água foi determinada através do método gravimétrico, por meio de acompanhamento das evoluções das massas em função do tempo de imersão (24, 96, 216 e 600 h).

O ângulo de contato aparente, a absorção de água e a resistência à tração foram avaliados por análise de variância (ANOVA) com 95% de nível de confiança. Quando a hipótese nula ($p < 0,05$) foi rejeitada, os valores médios foram comparados utilizando teste de Tukey a nível de confiança de 95 %.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A resistência à tração diminuiu com o aumento da proporção RS, conforme valores na Tabela 1. A redução da resistência à tração foi significativa a partir da proporção de 20% de RS, em que a redução foi de até 30%. No entanto estes valores de resistência não estão em conformidade com os requisitos da norma ASTM D7032 (24-27 MPa).

Tabela 1. Resistência à tração PP, RS e LP.

Amostra	σ (MPa)
PP puro	4,60 \pm 0,30 a
80% PP - 20% RS	3,80 \pm 0,37 b
70% PP - 30% RS	3,34 \pm 0,26 c
70% PP - 30% LP	3,32 \pm 0,17 c

Por outro lado, a variação do módulo de elasticidade (Tabela 2) não foi significativa. Os valores médios do módulo de elasticidade confirmam os resultados observados por Soucy et al. [8]. As propriedades mecânicas dos compósitos carregados com compostos inorgânicos dependem de uma boa dispersão destes minerais [12]. Uma vez que o carbonato de cálcio é o composto inorgânico mais abundante no RS, a aglomeração pode ter influenciado a resistência à tração e o módulo de elasticidade, como observado na redução do módulo de elasticidade do compósito 30 % RS. Além disso, foram verificados os menores valores de resistência à tração para as maiores concentrações do enchimento RS, corroborando com estudos anteriores em compósitos CaCO₃ / PP [5]. Atikler et al. atribuiu a redução da resistência à tração ao aumento da concentração de compostos inorgânicos nos compósitos HDPE / CaCO₃, e a presença de defeitos em torno das partículas causados por forças de tensão [10].

Tabela 2. Módulo de elasticidade PP, RS e LP.

Amostra	E (MPa)
PP puro	1,25 \pm 0,07 a
80% PP - 20% RS	1,34 \pm 0,21 a
70% PP - 30% RS	1,26 \pm 0,07 a
70% PP - 30% LP	1,36 \pm 0,22 a

Os dados da Tabela 3 mostram que o PP puro apresentou o maior ângulo de contato aparente, uma vez que apresenta baixa energia de superfície, devido à ausência de grupos polares e inércia química [13]. A inserção de ambos LP e RS resultou em um aumento significativo da molhabilidade dos compósitos. O menor ângulo de contato aparente foi encontrado para 70% PP - 30% RS, 18,5 % menor do que o ângulo de contato para PP puro.

Tabela 3. Ângulo de contato aparente PP, RS e LP.

Amostra	Ângulo de contato aparente (°)
PP puro	91,68 \pm 3,62 a
80% PP - 20% RS	80,40 \pm 9,09 b
70% PP - 30% RS	74,71 \pm 2,96 c
70% PP - 30% LP	80,52 \pm 9,68 b

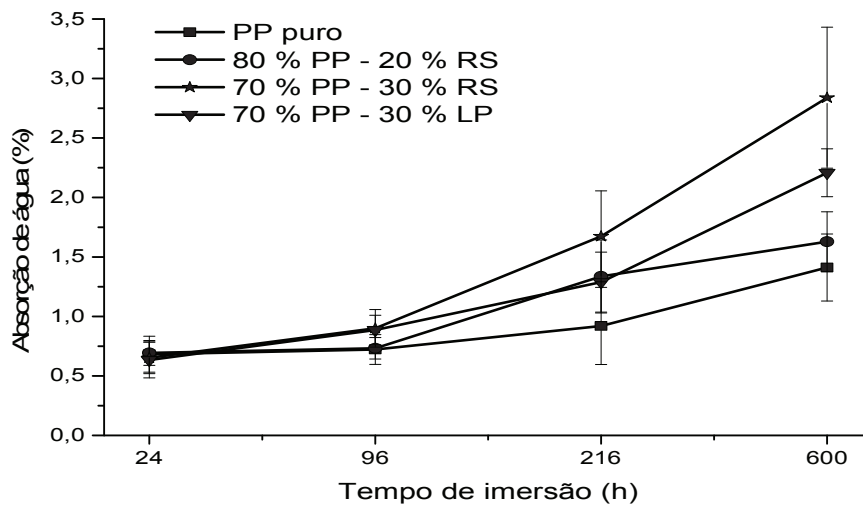


Figura 1. Curva de absorção de água em relação ao tempo de imersão para placa 100%PP, compósitos 20 e 30% resíduo sólido em matriz de PP e 30 % lodo bruto em matriz de PP.

O comportamento hidrofílico de compósitos com maiores concentrações de RS e LP foi confirmado pela cinética de absorção de água, apresentado na curva da Figura 1. A absorção de água dos compósitos aumentou com o aumento do tempo de imersão, especialmente para maiores proporções de RS. Após 600 h de imersão, a cinética de absorção de água do PP aumentou cerca de 2 vezes, enquanto os compósitos de RS e LP aumentaram 2,3 a 4,3 vezes.

O aumento da molhabilidade e da cinética de absorção de água dos compósitos eram esperados, uma vez que o LP apresenta uma grande quantidade de carboidratos, e RS apresenta ainda hemiceluloses e celulose não hidrolisados. Isto sugere um caráter hidrófilo, como descrito por Soucy et al. [8]. Além disso, LP e RS contêm cálcio a partir do carbonato de cálcio (CaCO_3), utilizado como aditivo no processo de fabricação de papel, que também possui um caráter hidrófilo podendo contribuir para o aumento da molhabilidade e da absorção de água dos compósitos [11,14].

No entanto, mesmo com a adição de LP e RS, a absorção de água de todos os compósitos foi inferior a absorção de água verificada em outros estudos. A menor absorção de água de compósitos de PP e partículas de resíduos de erva-mate e eucalipto encontrados por Mattos et al. foi de 4,42 % após 24 h [15]. Maiores valores de absorção de água também foram encontrados para compósitos de poliéster insaturado reforçado com fibra de cânhamo e para os compósitos de PP reforçados com farinha de madeira, casca de arroz ou fibras curtas de linho [16-18]. Isto sugere LP e de RS como alternativas para a fabricação de materiais compósitos hidrofóbicos em comparação com outros materiais de enchimento naturais e / ou de resíduos. Além disso, menor quantidade de água / umidade nos compósitos contribuiu para a redução da atividade microbológica e intemperismo.

CONCLUSÕES

A incorporação do resíduo sólido da hidrólise enzimática do lodo da indústria do papel em polipropileno é uma proposta para melhorar o cenário da biorrefinaria das indústrias de celulose e papel, permitindo a coprodução de biocombustíveis e materiais. Os compósitos reforçados com RS e LP apresentaram um aumento tanto na absorção de água quanto na molhabilidade. No entanto, este aumento foi menor do que o relatado por outros estudos para diferentes fontes de enchimento lignocelulósicos. De um modo geral, a incorporação de ambas as proporções 20 % e 30 % de resíduo sólido resultaram em propriedades mecânicas dos compósitos semelhantes aos compósitos reforçados com 30 % de lodo bruto. Dessa maneira, os resultados mostraram o potencial do resíduo sólido a partir da hidrólise enzimática de lodo de papel reciclado como material de enchimento para a elaboração de compósitos termoplásticos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Uehara, T., 1999. Corona discharge treatment of polymers, in: MITTAL, K.L., PIZZI, A. (Ed.), Adhesion Promotion Techniques: Technological Applications. CRC Press, USA, pp. 191-204
2. Canmet, E.T.C., 2005. Pulp and paper sludge to energy – Preliminary Assessment of Technologies, Canada.
3. Son, J., Yang, H.-S., Kim, H.-J., 2004. Physico-mechanical Properties of Paper Sludge-Thermoplastic Polymer Composites. Journal of Thermoplastic Composite Materials 17, 509-522.
4. Mahmood, T., Elliott, A., 2006. A review of secondary sludge reduction technologies for the pulp and paper industry. Water Research 40, 2093-2112
5. Biswas, J., Kim, H., Lee, B.H., Choe, S., 2008. Air-hole properties of calcite-filled polypropylene copolymer films. J. Appl. Polym. Sci. 109, 1420-1430.
6. Shul, R.J., Pearton, S.J., 2000. Handbook of Advanced Plasma Processing Techniques. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York.
7. Rossel, T.N., 2007. Plasma modification of carbon black surface: From reactor design to final application. Universitat Ramon Llull, Barcelona.
8. Soucy, J., Koubaa, A., Migneault, S., Riedl, B., 2014. The potential of paper mill sludge for wood-plastic composites. Industrial Crops and Products 54, 248-256.
9. Thio, Y.S., Argon, A.S., Cohen, R.E., Weinberg, M., 2002. Toughening of isotactic polypropylene with CaCO₃ particles. Polymer 43, 3661-3674.
10. Atikler, U., Basalp, D., Tihminlioğlu, F., 2006. Mechanical and morphological properties of recycled high-density polyethylene, filled with calcium carbonate and fly ash. J. Appl. Polym. Sci. 102, 4460-4467.
11. Schroeder, B.G., Zanoni, P.R.S., Magalhães, W.L.E., Hansel, F.A., Tavares, L.B.B., 2015. Evaluation of biotechnological processes to obtain ethanol from recycled paper sludge. Journal of Material Cycles and Waste Management, 1-10.
12. Thenepalli, T., Jun, A.Y., Han, C., Ramakrishna, C., Ahn, J.W., 2015. A strategy of precipitated calcium carbonate (CaCO₃) fillers for enhancing the mechanical properties of polypropylene polymers. Korean Journal of Chemical Engineering 32, 1009-1022
13. Chashmejahanbin, M.R., Salimi, A., Ershad Langroudi, A., 2014. The study of the coating adhesion on PP surface modified in different plasma/acrylic acid solution. Int. J. Adhes. Adhes. 49, 44-50.
14. Zhang, J., Guo, J., Li, T., Li, X., 2010. Chemical Surface Modification of Calcium Carbonate Particles by Maleic Anhydride Grafting Polyethylene Wax. International Journal of Green Nanotechnology: Physics and Chemistry 1, P65-P71.
15. Mattos, B.D., Misso, A.L., de Cademartori, P.H.G., de Lima, E.A., Magalhães, W.L.E., Gatto, D.A., 2014. Properties of polypropylene composites filled with a mixture of household waste of mate-tea and wood particles. Constr. Build. Mater. 61, 60-68
16. Dhakal, H.N., Zhang, Z.Y., Richardson, M.O.W., 2007. Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites. Composites Science and Technology 67, 1674-1683.
17. Arbelaz, A., Fernández, B., Ramos, J.A., Retegi, A., Llano-Ponte, R., Mondragon, I., 2005. Mechanical properties of short flax fibre bundle/polypropylene composites: Influence of matrix/fibre modification, fibre content, water uptake and recycling. Composites Science and Technology 65, 1582-1592.
18. Tajvidi, M., Takemura, A., 2010. Recycled Natural Fiber Polypropylene Composites: Water Absorption/Desorption Kinetics and Dimensional Stability. J Polym Environ 18, 500-509.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária pelo apoio.