

## 2 Composição mineralógica, estrutura morfológica e características químicas

### 2.1. Introdução

Neste capítulo apresenta-se uma revisão bibliográfica, materiais e métodos, resultados e discussão sobre a composição mineralógica, estrutura morfológica e características químicas do resíduo da indústria de papel (RIP) estudado na presente dissertação. Algumas das imagens obtidas com microscópio eletrônico de varredura (MEV) são comparadas com as obtidas por outros autores.

### 2.2. Revisão bibliográfica

A composição mineralógica do RIP, segundo dados de Cabral (1999a, 2002) e Teixeira (2001) pode compreender calcita, metacaoulim, talco, rutilo e outros, conforme Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Composição mineralógica de RIP segundo a literatura revisada

Voláteis (%)	Calcita (%)	Metacaoulim (%)	Talco (%)	Rutilo (%)	Outros (%)
46,6 – 62,9	16,9 – 29,2	0,2 – 18,8	1,1 – 2,7	0 – 2,8	3,3 – 14,7

Rajasekaran et al. (2000) e Kamon et al. (2002a) identificaram como mineral dominante em seus estudos de RIPs a caulinita. Carbonato de cálcio foi também encontrado por esses autores. Iberio (2007) conclui que o mineral predominante do RIP estudado em seu trabalho é a calcita. No resíduo de papel de Erving Papers, estudado por Floess et al. (1995), o mineral predominante foi a caulinita.

No estudo da estrutura morfológica dos RIPs são analisadas imagens de fibra livre e do conjunto fibra-mineral. Nas imagens de fibra livre é possível

distinguir a textura da fibra. Na imagem da fibra-mineral pode-se visualizar como estão unidas as fibras e o mineral e também os espaços vazios. Cabral et al. (1999a) e Teixeira (2001) com aumentos de 1000X e 2000X observaram a textura das fibras livres de celulose. Em algumas delas observou-se a presença de colônias de fungos. Para observar o conjunto fibra-mineral os mesmos autores usaram aumentos de 150X e 450X, onde mostraram que os minerais formam grumos e não envolvem completamente as fibras. Iberio (2007) com imagens de aumento 200X, 160X, e 90X mostra também que o mineral não envolve as fibras. Rajasekaran et al. (2000) e Kamon et al. (2002a) analisaram imagens de amostras úmidas e secas, podendo observar a presença de grumos na amostra úmida e trincas na amostra seca.

RIP estudado por Cabral et al. (1999, 2000) apresenta um pH entre 7 e 8, de Kamon et al. (2002a) um pH de 7,4 e de Ng and Lo (2007) um pH de 7,7. Uma das características encontradas por Ettala (1993), Rajasekaran et al. (2000), Diaz et al. (2000) e Kamon et al. (2002a) no chorume do RIP é a baixa concentração de metais pesados.

## **2.3.**

### **Materiais e métodos**

#### **2.3.1.**

##### **Composição mineralógica**

As técnicas usadas para determinar a composição mineralógica e estrutura morfológica foram a microscopia eletrônica de varredura (MEV) com detectores de energia dispersa de raios-X (EDS) e elétrons retro-espalhados (BSE); a difração de raios-X (DRX) com análise quantitativa de fases pelo método de Rietveld, e a fluorescência de raios-X com energia dispersiva (EDS).

No ensaio de fluorescência de raios-X (EDS), o equipamento utilizado foi um espectrômetro de raios-X por energia dispersiva, modelo EDX-700 da Shimadzu, do Laboratório de Catálise do Departamento de Química da PUC-Rio. Foram preparadas duas amostras em forma de pó, a primeira (M1) foi do material que passa na peneira 400 (obtido por pulverização com morteiro de cerâmica), e a segunda (M2) foi do material completo pulverizado após da queima a 550° C na mufla.

No ensaio de difração de raios-X (EDX), foi utilizado um difratômetro, modelo D5000, do Laboratório de Difração de Raios X, do Departamento de Ciência de Materiais e Metalurgia da PUC-Rio. Foram preparadas três amostras, as duas primeiras M1 e M2 são as mesmas do ensaio de fluorescência, a terceira (M3) que teve uma preparação especial que consistiu em colocar a massa plástico-fluida do RIP sobre uma superfície lisa circular de alumínio, levar a estufa a 110°C com o que se obteve amostras de forma circular e lisa que foi utilizada com normalidade nos ensaios de EDX. Todas as amostras foram levadas para o difratômetro, onde foram ensaiadas com um tempo de duas horas de varredura. Mediante uma análise do espectrograma e tendo como base os resultados da fluorescência de raios X, podem ser identificadas as fases cristalinas. A técnica de análise quantitativa de fases foi realizada pelo método de Rietveld, usando para sua quantificação o programa computacional TOPAS.

### **2.3.2. Caracterização química**

O pH foi medido utilizando o equipamento denominado medidor de pH, modelo PA-210P, da TECNOPON. O procedimento foi baseado na norma NBR 9251 (ABNT, 1986d).

Os ensaios de carbono total, nitrogênio total, hidrogênio total e enxofre total foram realizados segundo o procedimento da norma ASTM D 5291 (ASTM, 2002). O equipamento utilizado foi o analisador elementar CHNS-O, modelo EA 1110, da CE Instruments. A amostra foi previamente moída e passada pela peneira 200.

### **2.3.3. Caracterização morfológica**

No ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi utilizado o equipamento modelo DSM960, da ZEISS, no laboratório de microscopia eletrônica do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio. Foram usadas as técnicas de detectores de tipo elétrons secundários (SE), energia dispersa de raios-X (EDS) e elétrons retroespalhados (BSE).

A preparação da amostra para microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi realizada da seguinte forma:

1. Amostragem da parte central do RIP compactado a 200% de umidade no molde de Proctor Normal, utilizando uma faca, conforme se mostra na Figura 2.1. Duas amostras foram preparadas, uma de corte vertical e outra de corte horizontal.
2. Secagem da amostra em estufa a 110°C, pois, o MEV precisa de amostras secas.
3. Corte da amostra para uma menor de 1cm x 1cm, selecionando-se a parte de maior homogeneidade.
4. Dez minutos submetido a vácuo e, após, banhado a ouro.



Figura 2.1 - Procedimento de preparação das amostras para o MEV.

## 2.4. Resultados e discussão

### 2.4.1. Composição mineralógica

Para determinar a composição mineralógica do RIP foram ensaiadas três amostras do mesmo material:

- M1: preparada com material moído que passa na peneira 400,

- M2: preparada com material completo em pó após queima a 550°C,
- M3: preparada pela secagem de uma lamina úmida de RIP numa superfície lisa.

Para o ensaio de fluorescência de raios-X foram utilizadas as amostras M1 e M2. A presença predominante de Cálcio (Ca) é a característica mais relevante, de acordo com os resultados apresentados nas tabelas 2.2 e 2.3. Outros elementos que acompanham o cálcio em menores proporções foram o Titânio (Ti), Ferro (Fe), Sílica (Si) e Alumínio (Al). O ensaio com a amostra queimada a 550°C (Tabela 2.3) mostrou uma ausência dos elementos Si e Al, segundo a literatura revisada a essa temperatura, tem-se a perda da caulinita a mesma que está formada desses minerais. Os resultados são apresentados a seguir.

Tabela 2.2 - Resultados da análise de fluorescência de raios-X da amostra M1.

Elemento	(%)	Óxido	(%)
Ca	81,22	CaO	78,85
Ti	12,70	TiO <sub>2</sub>	13,51
Fe	1,93	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,73
Al	1,76	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,77
Si	1,19	SiO <sub>2</sub>	2,10
K	0,81	K <sub>2</sub> O	0,76
Sr	0,36	SrO	0,27
Zr	0,03	ZrO <sub>2</sub>	0,03

Tabela 2.3 - Resultados da análise de fluorescência de raios-X da amostra M2 (550 °C de queima).

Elemento	(%)	Óxido	(%)
Ca	88,4	CaO	88,5
Ti	5,5	TiO <sub>2</sub>	6,1
Fe	3,3	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,1
Al	-	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-
Si	-	SiO <sub>2</sub>	-
K	0,42	K <sub>2</sub> O	0,40
Sr	0,83	SrO	0,64
Zr	0,07	ZrO <sub>2</sub>	0,06
Tb	1,0	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	0,27
Zn	0,44	ZrO <sub>2</sub>	0,03

Para o ensaio de difração de raios-X foram utilizadas as amostras M1, M2 e M3. O objetivo do ensaio, além de identificar os minerais presentes, foi determinar as proporções de cada mineral. Os resultados são apresentados na Tabela 2.4. Guardando relação com a análise de fluorescência o mineral predominante foi a calcita. Outros elementos encontrados em menor proporção foram a aragonita, que também é um carbonato de cálcio, a caulinita e o anatásio.

A preparação da amostra M1, por moenda, demandou um grande esforço na trituração das fibras secas e na separação dos minerais unidos às fibras. Por isso, e pelo fato de utilizar o material completo, isso é, sem nenhuma moenda e peneiramento, desenvolveu-se outra metodologia para a preparação da amostra M3 (descrita no item 2.3.1). As amostras M1 e M3, segundo os resultados apresentados na Tabela 2.4, tiveram porcentagens similares de minerais à exceção da porcentagem de aragonita, onde se observou uma diferença razoável, que pode ser interpretada como uma influência da preparação das amostras. Foi notória a facilidade de preparação da amostra M3 com relação à amostra M1 para ser usada no difratômetro de raios-X.

A amostra M2, da queima a 550°C, se caracteriza pela ausência de caulinita (Tabela 2.4). Isso se deve a que a caulinita, com essa temperatura, perde significativamente sua massa, como é confirmado por Santos (1975) e AlKhafaji e Andersand (1981).

Tabela 2.4 - Resultados de análise quantitativa de raios-X para diferentes preparações de amostras.

Mineral	Fórmula	M1	M2	M3
Calcita	CaCO <sub>3</sub>	82,8	90,1	85,6
Anatásio	TiO <sub>2</sub>	3,3	2,9	3,2
Aragonita	CaCO <sub>3</sub>	10,1	7,0	6,3
Caulinita	Si <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	3,8	-	4,8

Para estimar a composição final do RIP (Tabela 2.5) se usou o ensaio de teor de matéria orgânica, estabelecida pela norma NBR 13600 (ABNT, 1996), com isso se define 70% de minerais (entre a calcita, aragonita, anatásio e caulinita). A composição da amostra M3 foi usada para elaborar a composição final da amostra por ser elaborada com a amostra completa.

Tabela 2.5 - Composição da amostra de RIP.

Tipo	Composto	Fórmula	(%)
Orgânicos	Matéria orgânica	-	30
Minerais	Calcita	CaCO <sub>3</sub>	60
	Aragonita	CaCO <sub>3</sub>	4.5
	Caulinita	Si <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	3.5
	Anatásio	TiO <sub>2</sub>	2

A predominante presença de minerais de carbonato de cálcio é uma característica na composição do RIP, eles constituem 64,5% do resíduo. O segundo em importância é a matéria orgânica com 30%. A composição da matéria orgânica não foi determinada, mas provavelmente esteja constituída de celulose, hemicelulose e lignina, conforme Teixeira (2001). A caulinita e o anatásio são componentes de pouca participação.

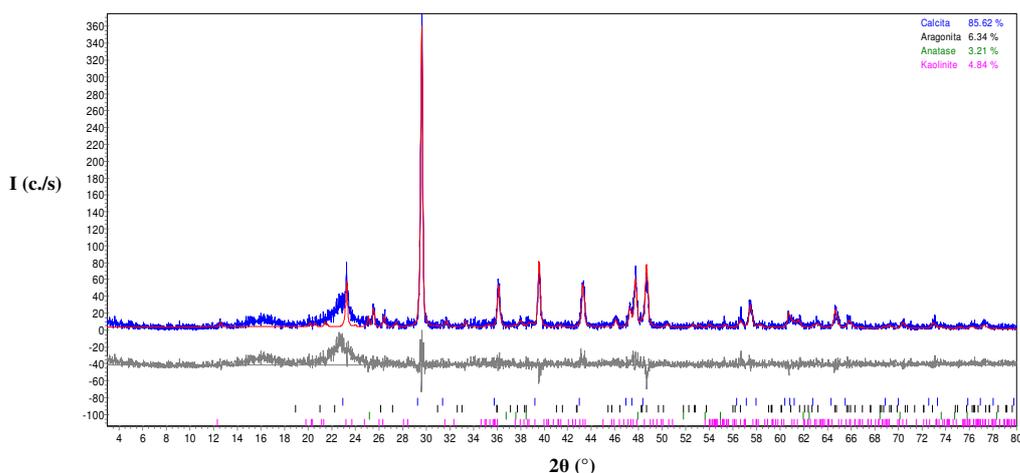


Figura 2.2 - Espectro de difração de raios-X da amostra M3.

#### 2.4.2. Características químicas

O pH do RIP resultou um valor de 7,2, o que indica uma leve alcalinidade. Este valor foi comparado com outros valores da literatura na Tabela 2.6. Os resultados em porcentagem de elementos estudados como Nitrogênio total, Carbono total, Hidrogênio total e Enxofre total são apresentados na Tabela 2.7. O ambiente químico do RIP teve as condições propícias para o crescimento de colônias de fungos em sistemas aeróbicos e anaeróbicos.

Tabela 2.6 - Comparação de pH com valores da literatura.

Autor	pH
Cabral et al. (1999a, 2000)	7 - 8
Kamon et al. (2002a)	7,4
Ng and Lo (2007)	7,7
Neste trabalho	7,2

Tabela 2.7 - Resultados das características químicas analisadas.

Elemento	(%)
Nitrogênio total	0,6
Carbono total	16,6
Hidrogênio total	1,8
Enxofre total	< 0,3

### 2.4.3. Estrutura morfológica

Apresentam-se as imagens fornecidas pelos detectores de elétrons secundários (SE) do MEV com aumentos de 50X, 200X, 500X e 2000X, para duas amostras do RIP, Figura 2.3. A primeira denominada “de corte horizontal” foi preparada fazendo um corte horizontal do RIP moldado pelo compactador de Proctor Normal. Da mesma forma, a segunda amostra denominada “de corte vertical”, foi preparada fazendo um corte vertical do RIP compactado no molde de Proctor Normal (ver item 2.3.3). Com um aumento de 50X observa-se as duas amostras com tamanho reduzido de vazios. Dificilmente se consegue ver as fibras, sendo observadas apenas com atenção mais acurada. Parece ser um só material compacto (Figura 2.3). Com um aumento de 200X dificilmente se consegue ver as fibras, pois, o material de cimento (calcita e aragonita) mostra-se em maior quantidade e conseguem envolver completamente as fibras (Figura 2.4).

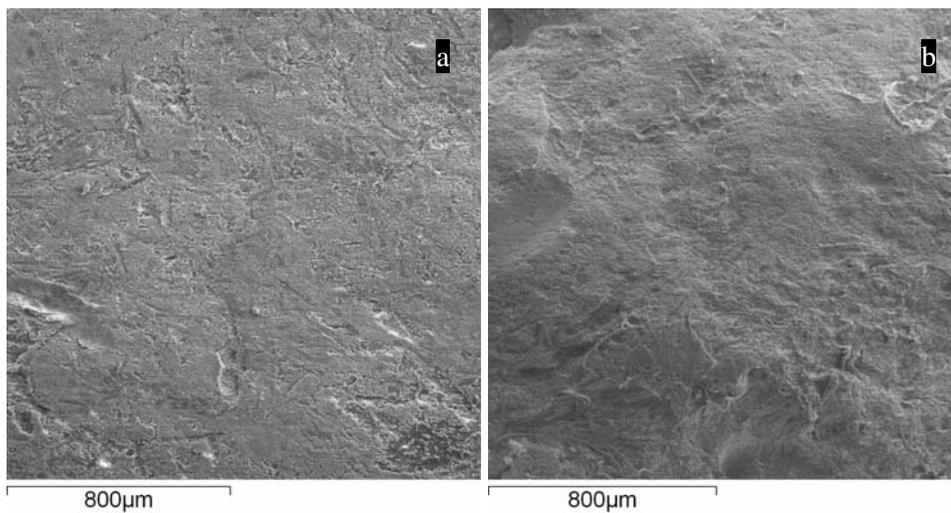


Figura 2.3 - Imagem de 50X de aumento em corte horizontal (a) e de corte vertical (b).

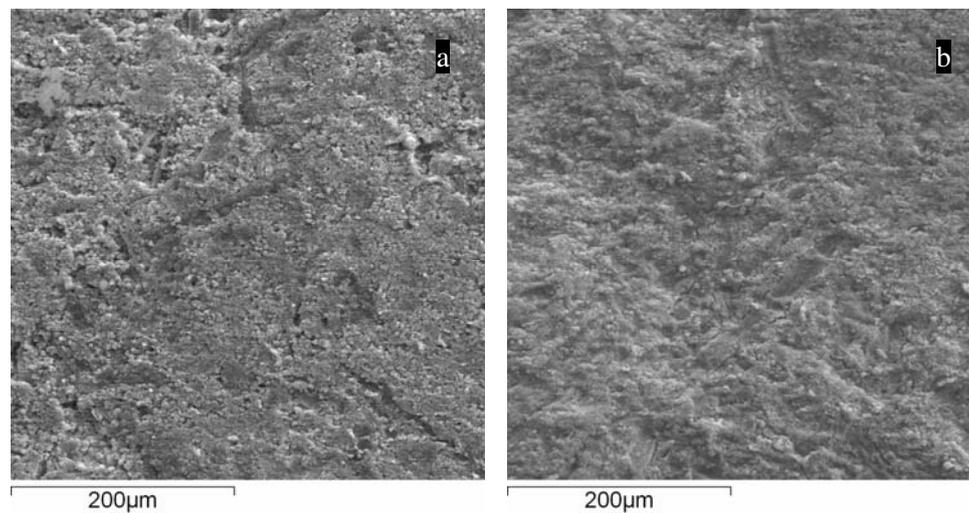


Figura 2.4 - Imagem com aumento de 200X de corte horizontal (a) e de corte vertical (b).

Com um aumento de 500X se aprecia com maior nitidez como o material de cimento predomina e opaca as fibras, especialmente na Figura 2.5a. Na Figura 2.5b corresponde a um aumento da zona central da Figura 2.4b, nesta figura se pode apreciar a presença de microfissuras que acompanham a direção das fibras.

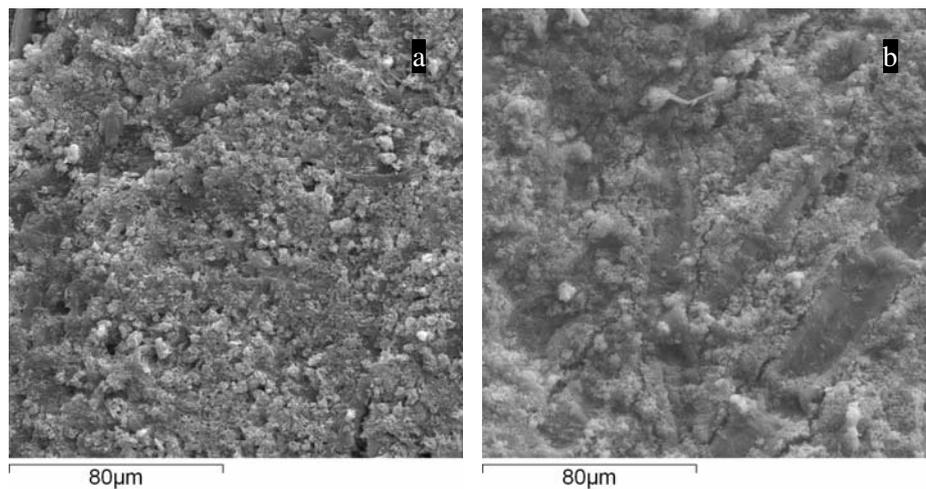


Figura 2.5 - Imagem com aumento de 500X de corte horizontal (a) e de corte vertical (b).

Com um aumento de 2000X se observa a morfologia do material de cimento predominante, parece ter uma aparência de arroz colado em grande quantidade (Figura 2.6). É notória a diferença de morfologia e dimensão com a fibra. Na Figura 2.6b, corresponde à amostra de corte vertical, onde aparece uma microfissura cuja dimensão é estimada em  $2\mu$ .

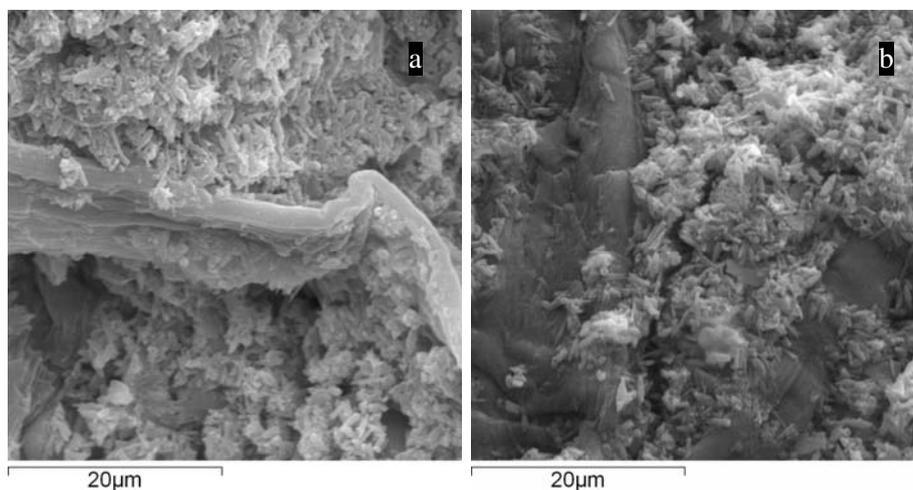


Figura 2.6 - Imagem com aumento de 2000X de corte horizontal (a) e vertical (b).

Na Figura 2.7, com um aumento de 3000X foi localizada uma fibra livre com a finalidade de observar sua textura. É interessante apreciar que a textura da fibra livre não é fina, pois, se encontra coberta do material de cimento (calcita e aragonita).

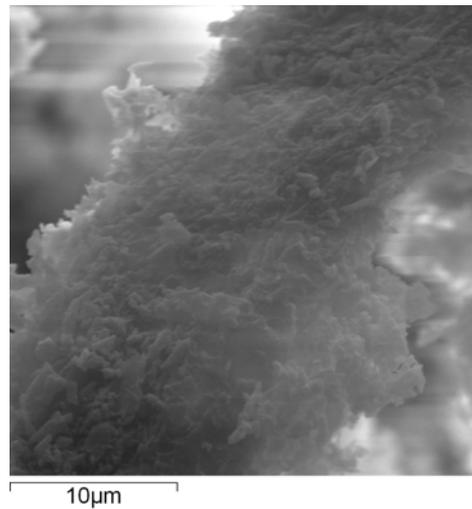


Figura 2.7 - Detalhe de uma fibra livre com um aumento de 3000X.

A técnica do EDS é aplicada de duas formas, em toda a área da imagem e de forma específica aos pontos selecionados. Na Figura 2.8 se apresenta um resultado do espectro EDS tirada de toda a área da imagem de 2000X de aumento, é denominada espectro médio. O mineral predominante é o cálcio (Ca), seguido de outros como oxigênio (O), sílica (Si), alumínio (Al), ferro (Fe) e titânio (Ti). Tem-se ausência de carbono (C) que é o componente característico das fibras orgânicas.

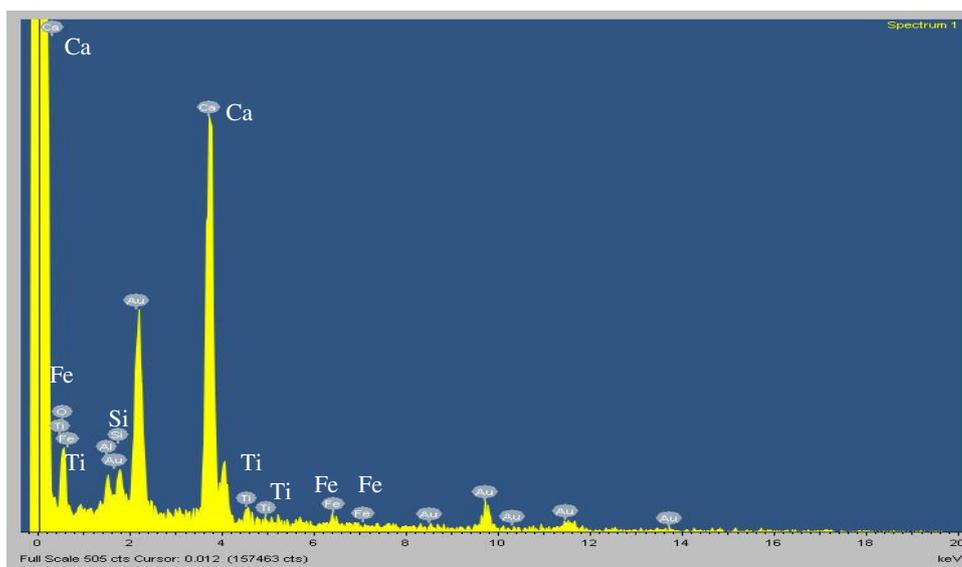


Figura 2.8 - Espectro médio de EDS tomada de modo geral da área da imagem com um aumento de 2000X.

Em três pontos da resolução de 3000X da amostra de corte horizontal foi aplicado o EDS, com resultados similares ao espectro médio (Figura 2.9). O ponto 1 corresponde a uma fibra, se esperava encontrar carbono, mas como se aprecia o espectro EDS, só se encontrou cálcio (Ca) e oxigênio (O). O ponto 2 tem ausência de Titânio (Ti) e o ponto 3 contém todos os elementos do espectro geral da Figura 2.8.

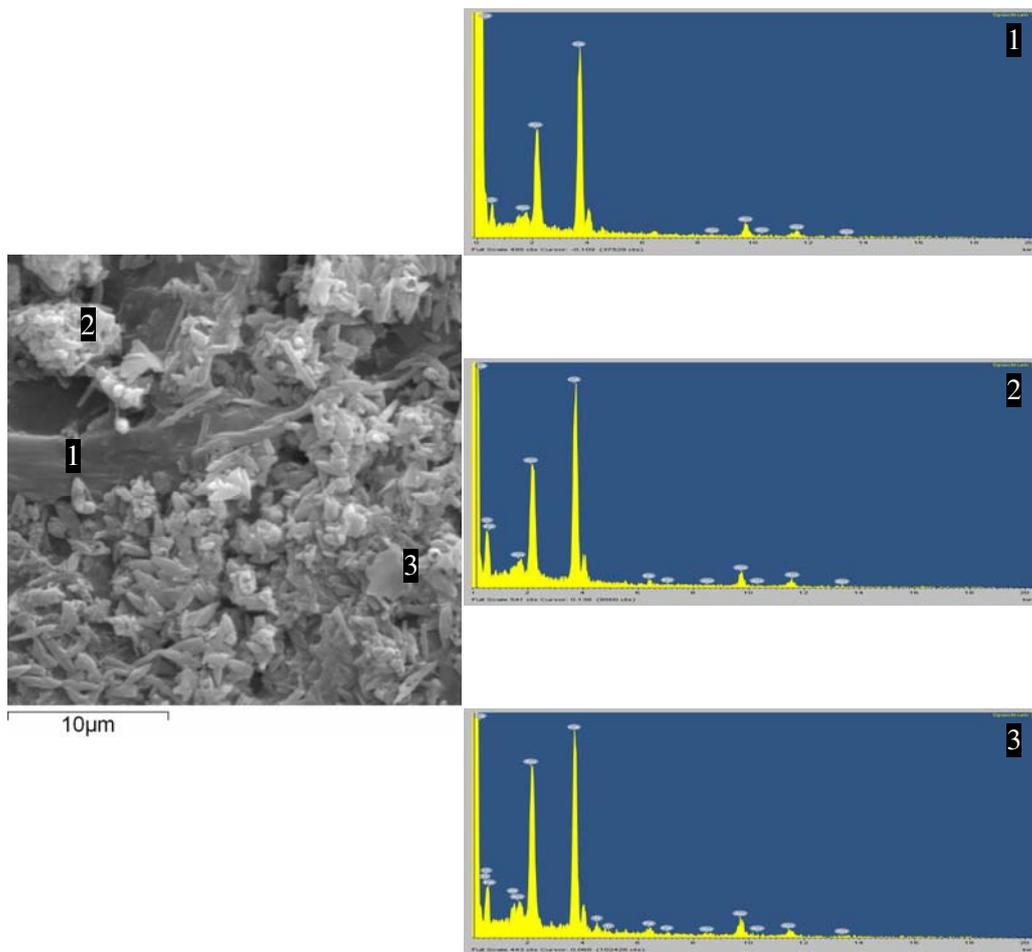


Figura 2.9 - Espectros de EDS tomados nos pontos específicos na imagem de 3000X.

A técnica BSE fornece uma escala de cor mais escura para matérias de baixo peso molecular e de cor claro para alto peso. Na Figura 2.10, as fibras orgânicas apresentam-se um pouco mais escuras que os cimentos calcários (calcita e aragonita) o que sugere uma diferença de pesos específicos. Com esta técnica, se distingue com maior clareza as microfissuras e demais vazios, na Figura 2.10, de cor preta.

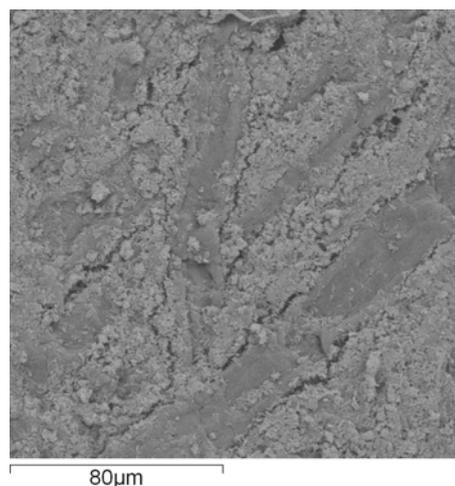


Figura 2.10 - Detalhe da imagem com aumento de 500X com a técnica de BSE em coloração de cinzas.

As imagens do RIP foram comparadas com outros RIPs estudados por Cabral et al. (2000), Teixeira (2001) e Iberio (2007). A comparação foi vinculada com o conjunto fibra-mineral utilizando imagens de aumentos de 150X, 200X, 450X e 500X. O objetivo foi visualizar as diferenças de textura, proporção em volume fibra/mineral e união fibra/mineral. A Tabela 2.8 mostra um resumo das diferenças encontradas.

A textura grossa é dada pelas fibras que geralmente são de maior tamanho que os minerais, no entanto, a textura fina do RIP se vincula com a alta porcentagem de minerais. A textura está vinculada com o tamanho de vazios. Na Figura 2.11 observa-se que a fibra-mineral de textura grossa apresenta vazios de maior dimensão que a fibra-mineral de textura fina.

O volume fibra/mineral, pode-se relacionar de três maneiras: fibra>mineral, fibra=mineral e fibra<mineral. Nas Figuras 2.11 e 2.12, observa-se que o RIP tem

uma relação fibra<mineral, o que acontece de maneira inversa nos casos dos demais autores.

O contato fibra/mineral está relacionado com as fibras soltas ou livres. Ao se observar fibras soltas, por exemplo, na Figura 2.11a e 2.11b se tem pouco contato. Mas na figura 2.11c, o contato fibra mineral é alto, pois as fibras livres são reduzidas ou não se apresentam. Além disso, Iberio (2007) utilizando a técnica de EDS detectou a presença de carbono, o que não foi detectada no presente estudo, devido à abundância dos cimentantes calcários, isto é, um maior contato fibra/mineral.

O parâmetro quantitativo relacionado a estas características (textura, volume fibra/mineral, contato fibra/mineral) poderia ser o teor de matéria orgânica (MO). Os valores elevados de MO podem se vincular com texturas grossas, fibra>mineral e pouco contato fibra/mineral (Tabela 2.8).

A comparação de uma fibra livre se realizou com as imagens de aumentos de 2000X e 3000X. A textura da fibra livre do RIP é diferente que a textura do RIP estudado por Teixeira (2001), isso pela presença de carbonatos em sua superfície (Figura 2.13).

Tabela 2.8 - Comparação das características do conjunto mineral-fibra com outros RIPs.

Material	MO (%)	Textura a 200x e 500x	Volume Fibra/mineral	Contato Fibra/mineral
Cabral et al. (2000)	50-70	Grossa	Fibra > Mineral	pouco
Teixeira (2001)	47 - 62	Grossa	Fibra > Mineral	pouco
Iberio (2007)	39 - 48	Grossa	Fibra > Mineral	pouco
Neste trabalho	30	Fina	Mineral > Fibra	alto

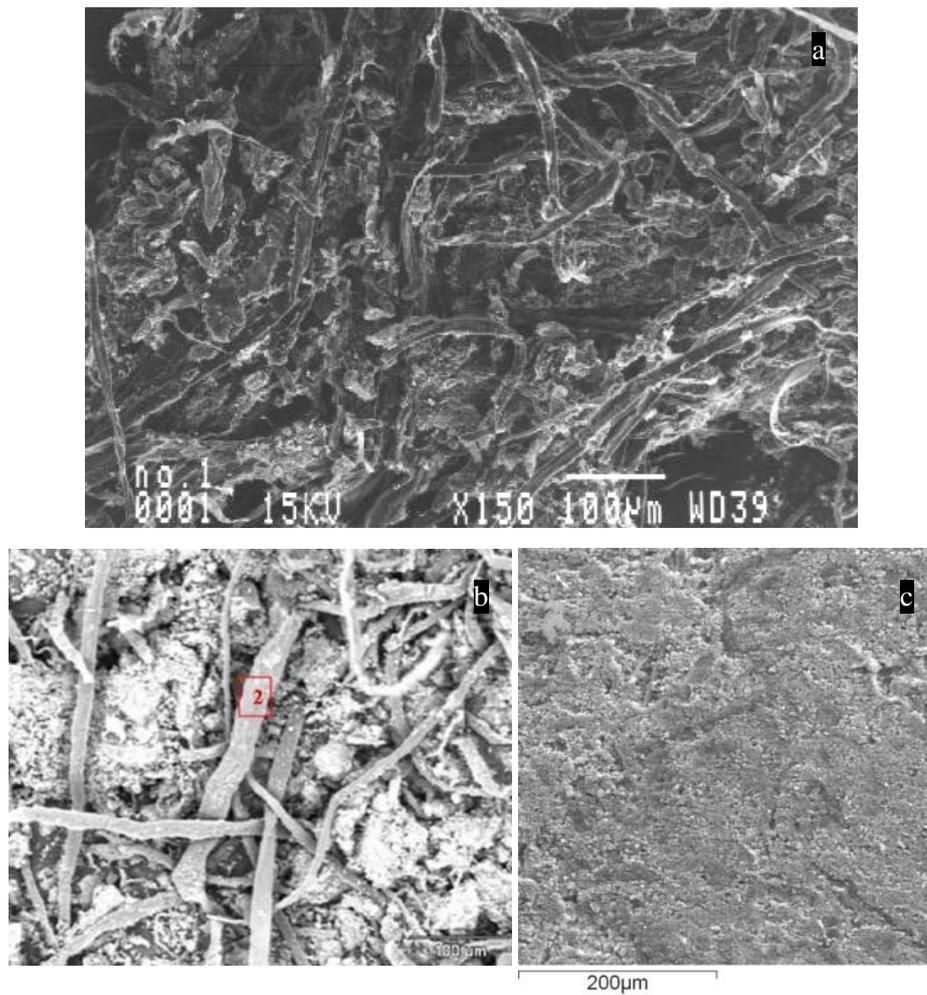


Figura 2.11 - Imagens, (a) 150X (Cabral et al. 2000), (b) 200X (Iberio 2007) e (c) 200X (Neste trabalho).

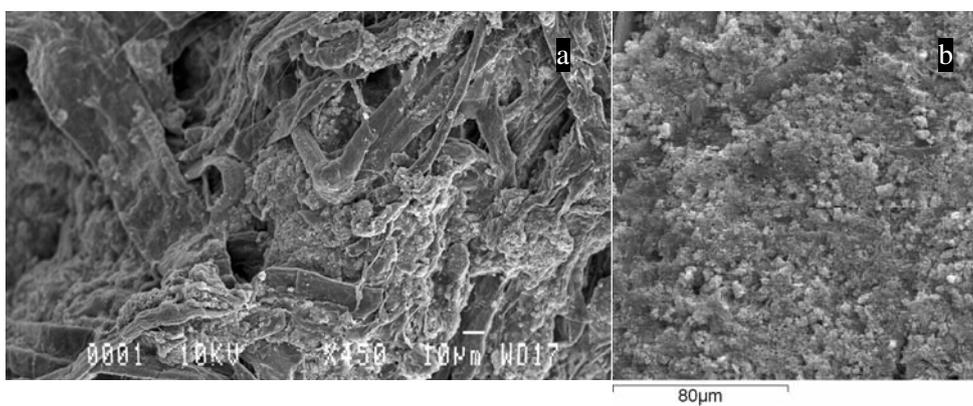


Figura 2.12 - Imagens, (a) 450X (Teixeira 2001) e (b) 500X (Neste trabalho).

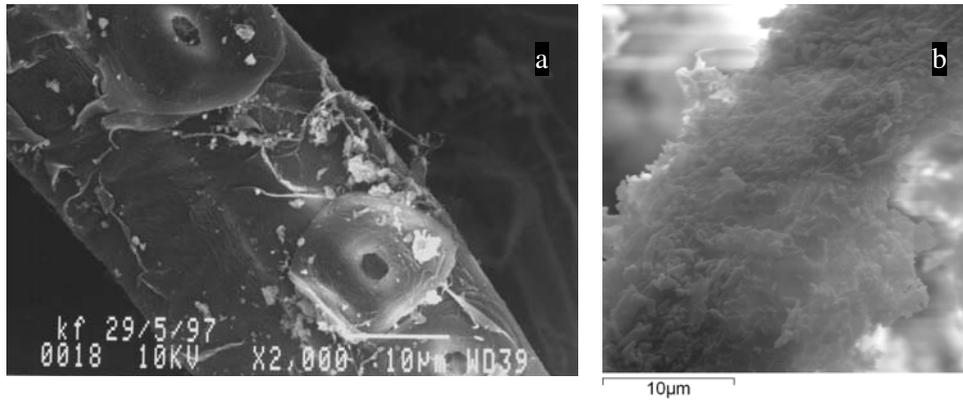


Figura 2.13 - Imagens, (a) 2000X (Teixeira 2001) e (b) 3000X (Neste trabalho).