



III-381 - MINIMIZAÇÃO E REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DE UMA INDÚSTRIA DE PAPÉIS DECORATIVOS

Graciele J. P. Solyon ⁽¹⁾

Engenheira Química pela Universidade Federal do Paraná – UFPR. Mestre em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental pela Universidade Federal do Paraná – UFPR.

Urivald Pawlowsky

Engenheiro Químico pela Universidade Federal do Paraná – UFPR. Mestre em Ciência pela COPPE e Ph.D. pela State University of New York. Professor do curso de Pós-graduação em Engenharia Ambiental na UFPR.

Endereço ⁽¹⁾: Rua Frei Francisco Sampaio, 159, SI 3 – Jardim das Américas – Curitiba-PR – Tel/Fax: (41) 3082 0530 – e-mail: gracielepereira@yahoo.com.br

RESUMO

Esta pesquisa foi realizada na empresa Impress Decor, unidade de Araucária-Paraná, fabricante de tintas, vernizes e impressão de papéis decorativos. Foi aplicada uma metodologia para hierarquização de resíduos industriais. O modelo matemático usado foi o hierarquização de resíduos proposto por Cercal (2000). Este modelo analisa os resíduos sob três enfoques: análise de valor, de risco e de facilidade de minimização. Foram identificados e caracterizados sessenta e dois resíduos diferentes. Alternativas de minimização e reaproveitamento foram propostas para alguns resíduos. Caso essas alternativas fossem adotadas, representaria um ganho anual de R\$ 47.740 para a empresa pesquisada. Também foi desenvolvido um novo tipo de material de construção civil baseado em um resíduo da indústria de tintas – lodo físico-químico de ETE, num teor de 50 a 60% em peso, combinado com cinzas de queima de madeira e resíduos de produção de cal. Todos os componentes foram misturados em proporções equivalentes de peso. Como resultados, foram obtidas as resistências à compressão uniaxial até 7,28 MPa na idade de 90 dias, valores de resistência à água entre 2,43 a 3,02 MPa, com coeficiente entre 0,75-0,83, valores de absorção de água em torno de 8% e de dilatação dos corpos de prova em torno de 5%. Ensaios de FRX, DRX, ATD, TG, MEV e EDS das estruturas explicam o aumento das propriedades mecânicas pelo surgimento de novas formações amorfas e cristalinas, principalmente de carbonatos. Os materiais desenvolvidos são economicamente atrativos, pois são utilizados resíduos industriais para a produção de materiais de construção. Este método é ambientalmente efetivo, pois possui uma ampla escala de uso de resíduos, que representa uma ameaça de contaminação ao ambiente por permanecer em aterros industriais e também por reduzir a necessidade de extração de matérias-primas para a produção de materiais de construção.

PALAVRAS-CHAVE: Resíduos industriais, minimização, reaproveitamento, modelo matemático, lodo físico-químico de ETE.

INTRODUÇÃO

Esta pesquisa avalia os resíduos da produção de tintas e de papel decorativo, com posterior aplicação de um modelo matemático para priorização destes resíduos, a fim de ressaltar a importância e/ou o impacto de alguns deles e também propor o seu reaproveitamento. Esta se justifica pelo seu caráter facilitador no gerenciamento de resíduos, em indicar à empresa ações direcionadas, as quais, após implantadas, podem diminuir ou até impedir a agressão ao meio ambiente, além de diminuir custos sem afetar a qualidade final do produto.

Este trabalho tem como objetivo geral aplicar uma sistemática para a minimização e para o reaproveitamento de resíduos provenientes do processo produtivo de uma fábrica de tintas e impressão de papéis decorativos.

MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi desenvolvido em uma empresa fabricante de tintas, vernizes e papéis decorativos especiais destinados à fabricação de móveis, pisos flutuantes e laminados de alta (AP) e de baixa pressão (BP). Esta empresa é composta por duas unidades industriais. A primeira, pela fabricação de tintas e vernizes e a segunda pela impressão de papel decorativo.

A identificação dos resíduos foi realizada in loco em cada setor industrial, por meio do acompanhamento da produção e também das informações prestadas pelos líderes de produção e pelos operadores. Foi realizado um estudo preliminar da quantificação de resíduos na unidade de fabricação de tintas, a partir da separação de resíduos acumulados num período estimado de 30 dias. Após a separação, os resíduos foram pesados e observados em volume para um conhecimento inicial dos resíduos e para a definição do tamanho dos coletores a serem instalados nos setores da unidade de tintas: laboratório e fabricação de tintas.

Os coletores como tambores, bombonas, baldes ou latas foram providenciados pelo pessoal do almoxarifado e da manutenção. A identificação destes foi realizada pela pesquisadora e o melhor local para a instalação dos coletores foi definido pelo responsável da área. Os operadores foram instruídos quanto à correta separação e pesagem do material. Planilhas para controle da pesagem foram disponibilizadas e treinamentos realizados, além de permanecer à disposição deles uma descrição explicativa da separação. O acompanhamento aos setores foi realizado durante os meses de agosto a dezembro de 2008.

A priorização de resíduos é uma das etapas da metodologia proposta por Leite e Pawlowsky (2002) para um PMR. Para esta etapa, Cercal (2000) propõe o uso de modelos matemáticos que consideram a classificação do material, custos econômicos relacionados aos mesmos, a unidade funcional de geração, balanços de massa, propriedades do material e impactos ambientais. O modelo matemático para priorização de Cercal (2000) consiste basicamente em priorizar os resíduos sob três enfoques diferentes: (i) o aspecto econômico, incluídos o aspecto ambiental e técnico; (ii) os riscos gerais que a geração do resíduo representa, quer para a imagem da empresa, quer para a saúde dos seus trabalhadores, moradores vizinhos e comunidades adjacentes; e (iii) e a maior ou menor disponibilidade de recursos humanos, técnicos e financeiros, voltados à minimização desses resíduos (Cercal, 2000).

MODELO MATEMÁTICO DE PRIORIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE CERCAL (2000)			
ANÁLISE	VARIÁVEIS CENTRAIS	FÓRMULA	RESPOSTA
VALOR	<ul style="list-style-type: none"> - Quantidade de resíduo - Constância - Relação com o processo - Aspectos econômicos, ambientais e de destinação final 	$\delta = \delta^+ - \delta^-$ $\delta^+ = (1 + \beta) / (K \cdot \Omega)$ $\delta^- = (1 - \beta) / (K \cdot \Omega)$ $\delta_{Total} = W_{Total} \cdot \delta$	Quanto menor δ_{Total} , mais prioritário é o resíduo
RISCO	<ul style="list-style-type: none"> - Danos à saúde - Reclamações da vizinhança - Ocorrência de penalidades - Periculosidade 	$R = \sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^J \sum_{i=1}^I Q_{ijk} \cdot Z_{ijk} \cdot W_{ijk}$	Quanto maior R, mais prioritário é o resíduo
FACILIDADE DE MINIMIZAÇÃO	<ul style="list-style-type: none"> - Parar equipamento - Parar processo - Parar unidade - Modificar equipamento - Modificar processo - Modificar unidade - Implantar equipamento - Implantar processo - Implantar unidade - Tecnologia disponível - Mão-de-obra disponível - Recursos disponíveis - Custo para minimização 	$F = \sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^J \left(\sum_{i=1}^I F_{ijk} \cdot CM_{ijk} \right) \cdot Z_{ijk} \cdot W_{ijk}$ <p>Se $\sum F_{ijk} > 0$</p> $F = \sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^J \left(\sum_{i=1}^I F_{ijk} \cdot CM_{ijk} \right) \cdot Z_{ijk} \cdot W_{ijk}$ <p>Se $\sum F_{ijk} < 0$</p>	Quanto menor F, mais prioritário é o resíduo

Figura 1: Resumo do Modelo de Priorização de Cercal (2000)

Este modelo matemático tem sido usado com bastante frequência em estudos de minimização de resíduos, com resultados consistentes e relevantes. Pesquisas realizadas por Timofiecsyk (2001), Leite (2003), Cendofanti (2005), Souza (2005) e Grubhofer (2006) indicaram o modelo como uma ferramenta adequada e flexível a qualquer tipo de indústria ou processo.



Após a definição dos resíduos prioritários a serem minimizados, foram levantadas as características físico-químicas de alguns desses materiais para o reaproveitamento das matérias-primas constituintes, dando ênfase a um ou dois resíduos. Segundo Metcalf & Eddy (2003), os materiais podem ser reutilizados ou reciclados de acordo com suas características físico-químicas.

Para um possível reaproveitamento de resíduos para a construção civil, poderão ser elaborados corpos de prova com diferentes combinações, visando encontrar a combinação ótima em termos de absorção de água, resistência a compressão, segundo as normas técnicas brasileiras.

A etapa de reaproveitamento exige uma caracterização dos materiais, para avaliar as composições químicas e mineralógicas, assim como as características mecânicas. Desta forma, as análises, como seguem, foram desenvolvidas no Laboratório de Análises de Minerais e Rochas – LAMIR, Laboratório de Tecnologia Ambiental – LTA e no Laboratório da Bosch – Unidade de Curitiba.

Para os testes de reaproveitamento, foi usado o lodo físico-químico de ETE, acrescido de cinzas de queima de madeira e resíduo de produção de cal de uma empresa do Paraná. Para a caracterização, as “matérias-primas” (lodo de ETE, resíduo de cal e cinzas) foram secas na estufa a 100°C e pulverizadas com o auxílio do moinho de tungstênio. Desta forma, preparadas para as análises de difração de raios-X, fluorescência de raios-X, microscopia eletrônica de varredura com micro análise química – MEV-EDS, análise termogravimétrica – TG e análise térmica diferencial – ATD.

Posteriormente, foram definidas cinco composições, com a variação de 50-60% de lodo de ETE. Para cada uma das cinco composições trabalhadas foram confeccionadas 34 peças. As idades trabalhadas foram: 3, 7, 14, 28, 60 e 90 dias. Perfazendo um total de 204 corpos de prova nas dimensões de 20 mm x 20 mm. As dimensões trabalhadas foram definidas em função do tipo de moldagem e equipamentos disponíveis. O molde utilizado na confecção dos corpos de prova foi fabricado em aço, material não absorvente e quimicamente inerte aos resíduos trabalhados, com as seguintes dimensões internas: 20 x 60 mm. Tendo em vista os recursos disponíveis, foi utilizada uma prensa manual para a compactação dos mesmos. A pressão empregada para a pré-carga foi de 400 kg e para minimizar a variabilidade dos dados, todos os corpos-de-prova foram moldados pela mesma pessoa. Após o tempo de cura de cada composição, os corpos de provas, num total de três, são submetidos ao teste de resistência à compressão no Laboratório de Departamento de Engenharia Mecânica da UFPR.

Conforme a NBR 7170 (1983) a resistência uniaxial dos tijolos maciços deve ser as seguintes: Classe A < 2,5 MPa; Classe B 2,5 < 4,0 MPa; Classe C > 4,0 MPa. De acordo com a NBR 15.270-2 (2005), a resistência uniaxial dos blocos cerâmicos deve ter valores entre: 1,5 e 2,5 MPa, para a classe 15, e entre 2,5 e 4,5 MPa, para a classe 25.

Os corpos de prova de uma mesma composição, após o tempo de cura nas idades de 3, 7, 14, 28, 60 e 90 dias, foram pulverizados no moinho de tungstênio para as análises de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura com micro análise química – MEV-EDS, análise térmica diferencial – ATD e análise termogravimétrica – ATG. Os resultados de DRX representam as fases cristalinas mais prováveis para a sequência de picos obtidos na contagem de eventos.

RESULTADOS

Diante da metodologia proposta para este trabalho, alguns resultados da minimização e do reaproveitamento de resíduos foram obtidos. Foram levantados e quantificados 62 resíduos diferentes na fábrica. Em média, no ano de 2008, foram produzidas 38,5 toneladas de resíduos mensais. A cada 1000m² de papel impresso resultam, em média, 8,7 Kg de resíduos. Os dez resíduos mais prioritários em relação à análise por valor, foram: esgotos sanitários, lodo físico-químico, papéis impressos – fardos e mantas, lixo orgânico, embalagens de papelão contaminado, água residuária, descarte de verniz, lodo biológico, lixo de banheiros, papelão contaminado do chão. Os resíduos líquidos, os esgotos sanitários e a água residuária industrial, aparecem como prioritários devido à grande quantidade produzida. Os lodos são prioritários devido ao custo de destinação e elevada quantidade. Vale salientar, o aparecimento do lixo orgânico e dos banheiros entre os prioritários, por causa do elevado custo de transporte e destinação.

Quanto à análise de risco, os dez resíduos mais prioritários foram: descarte de verniz, papel crepe com tinta UV, potes plásticos de análise com tinta UV, copo plástico com tinta base UV, plásticos com tinta UV, papel impresso com tinta UV, palitos com tinta UV, resíduos de tintas UV, resina melamínica, esgotos sanitários. Observa-se que os resíduos prioritários da análise por risco se concentram na unidade de fabricação de tintas e vernizes. Isto ocorre devido à presença de metais pesados nas tintas e vernizes com cura UV. Além destes, a resina melamínica e o descarte de verniz destacam-se como prioritários devido a sua reatividade. Os esgotos sanitários apresentam devido à patogenicidade.

Na análise por facilidade de minimização, os dez resíduos mais prioritários foram: lodo biológico da ETE, EPI, água residuária industrial, lixo orgânico, copo plástico, lodo físico-químico da ETE, madeira, papel crepe com tinta UV, papel crepe com tinta à base d'água e palitos com tinta à base d'água. Vale ressaltar o lodo biológico e o lixo orgânico, com os quais pode ser realizada a técnica de compostagem. Os copos plásticos atualmente possuem destinação imprópria em aterro industrial podem ser reciclados, basta apenas desenvolver cliente para a compra.

Algumas alternativas de minimização foram sugeridas e se fossem adotadas poderiam representar um ganho anual de R\$ 47.740,00 para a empresa estudada. Além disso, diversos resíduos são passíveis de minimização apenas com a implantação de boas práticas operacionais na empresa.

Por meio deste modelo matemático o lodo físico-químico da ETE foi indicado como resíduo prioritário tanto na análise de valor quanto na análise de facilidade de minimização. Na empresa em questão são produzidas 5,7 toneladas por mês de lodo físico-químico de ETE, o qual se caracteriza como um resíduo de difícil reaproveitamento. Segundo a ABNT (10.004:2004) se classifica como um resíduo sólido de classe IIA – não inerte, portanto não pode ser descartado na rede de esgotos ou em corpos de água, sendo sua destinação um problema ambiental. Visando a utilização de um resíduo, é necessário primeiramente efetuar a caracterização do mesmo, tanto de forma físico-química quanto térmica (Colanzi e Pietrobon, 2002).

Os resultados da análise de umidade e de cinzas para o lodo foram, respectivamente, 64,45 e 56,85%. As análises de DRX indicaram a presença de TiO_2 , SiO_2 e Al_2O_3 e o FRX confirma que a composição com 64, 14,5 e 13,8%, respectivamente. A cal utilizada para os corpos de prova foi analisada por DRX e FRX, os resultados indicaram que ela não é pura, sendo constituída pela mistura de óxido de cálcio, óxido de magnésio, dolomita, portlandita e quartzo. A cinza de madeira utilizada para os corpos de prova foi analisada por DRX e FRX e os resultados foram complementares, indicaram uma mistura de óxido de alumínio, cálcio e silício. A Tabela 1 indica os resultados das análises de composição química pelo método de fluorescência de raios-X.

Tabela 1: Composição química dos componentes iniciais por análises de FRX

Matérias-primas	Composição química de matérias-primas (% em peso)										
	TiO_2	SiO_2	Al_2O_3	SO_3	Cl	Fe_2O_3	NiO	CaO	Na_2O	MgO	F
Lodo de ETE	64	14,5	13,8	1,9	1,3	1,3	1,2	0,7	0,1	0,1	-
Cal	1	7,6	0,5	0,1	-	0,3	-	54,9	-	36,4	-
Cinza	3,5	21,9	33,7	0,7	1,0	3,5	-	27,8	2	1,6	1,7

Para a caracterização dos corpos de prova foram definidas cinco composições, variando entre 50 a 60% de lodo de ETE e as idades trabalhadas foram de 3, 7, 14, 28, 60 e 90 dias para cada uma das cinco composições. A tabela 2 mostra essas informações juntamente com os resultados das resistências à compressão dos corpos de prova de acordo com a idade de cura.



Tabela 2: Composições, idades de cura e resistência à compressão dos corpos de prova

N	Composições (%)			Resistências (MPa) após					
	Lodo	Cinza	Cal	3 dias	7 dias	14 dias	28 dias	60 dias	90 dias
1	55	30	15	3,91 ± 0,07	4,56 ± 0,04	4,47 ± 0,19	4,26 ± 0,18	5,59 ± 0,68	7,28 ± 0,39
2	55	25	20	1,75 ± 0,33	2,60 ± 0,34	2,86 ± 0,28	3,77 ± 0,42	5,16 ± 0,08	4,06 ± 0,38
3	60	15	25	1,45 ± 0,14	2,04 ± 0,34	2,33 ± 0,25	2,96 ± 0,46	4,03 ± 0,54	4,22 ± 0,42
4	55	20	25	2,19 ± 0,16	2,50 ± 0,22	2,89 ± 0,38	3,46 ± 0,13	4,00 ± 0,37	4,74 ± 0,29
5	50	25	25	2,09 ± 0,14	2,17 ± 0,19	3,16 ± 0,43	3,62 ± 0,50	4,71 ± 0,59	4,61 ± 0,41

Em comparação com as normas citadas anteriormente, os resultados demonstram o enquadramento dos materiais desenvolvidos, ultrapassando muitas vezes o limite máximo indicado.

Quanto à resistência a água, os valores encontrados foram entre 2,43 a 3,02 MPa, com coeficiente de resistência a água entre 0,75-0,83. A dilatação dos corpos de prova foi em torno de 5% e a absorção de água foi entre 8,08 a 8,21%. Segundo a NBR 9.778, o limite permitido para a absorção de água por imersão na idade de 28 dias é de até 10%.

A tabela 3 mostra uma comparação entre as principais características dos picos da análise de DRX durante a cura das amostras. A interpretação de difratogramas de substâncias com elevados números de componentes é sempre muito difícil e tem um alto grau de risco devido à coincidência de picos. Para facilitar o processo de pesquisa de transformações mineralógicas das amostras de diferentes idades, através dos difratogramas, foi elaborada a Tabela 3 somente com picos mais visíveis e modificações confiáveis.

Tabela 3: Comparação da DRX entre os resultados da cura

Picos d (Å)	Mudança de Intensidades (%) de picos após (dias) de cura					Minerais
	3	7	14	60	90	
3,11	16,72	7,68	2,83	8,93	-	Portlandita
3,04	17,87	10,72	24,39	43,29	78,90	Calcita
2,89	7,76	4,50	5,86	7,34	9,87	Dolomita
2,79	7,34	2,95	-	-	-	Silicato de cálcio
2,63	100,0	27,49	19,05	19,67	14,26	Portlandita
2,55	47,54	12,83	26,41	48,77	59,46	Q; Al ₂ O ₃ ; Dolomita
2,49	41,49	21,22	40,97	38,10	51,04	Q; Rutila; TiH; Calcita;
2,46	12,38	4,09	2,87	-	-	Portlandita
2,28	6,80	5,96	7,32	10,86	22,02	Q; TiH; Calcita;
2,19	19,81	10,37	19,81	15,92	22,82	Rutita; Dolomita
2,09	29,30	23,60	27,65	33,51	-	Al ₂ O ₃ ; TiH; Calcita
2,06	10,46	3,82	6,89	-	52,64	Rutita; Al-Fe; Dolomita
1,928	22,49	11,18	18,79	-	15,93	Portlandita; Calcita
1,820	5,10	5,10	8,07	8,24	9,36	Q; Calcita
1,797	21,88	6,34	15,70	11,87	12,91	Q; Portlandita; Dolomita
1,690	46,98	45,37	44,80	34,22	-	Rutita; Portlandita; Calcita
1,626	10,34	6,21	11,78	9,31	14,31	Rutita; Calcita
1,542	4,88	1,68	11,57	10,17	-	Q; TiH; Dolomita
1,347	3,24	2,44	6,68	7,34	9,27	Rutita; Al-Fe; Calcita; Dolomita



Tabela 4: Legenda da tabela 3

Código	Mineral	Fórmula Química	Símbolo
05-0490	Quartzo	SiO_2	Q
89-0552	Rutila	$\text{Ti}_{0,928}\text{O}_2$	Rutila
78-2215	Hidrato de titânio	$\text{TiH}_{1,7}$	TiH
81-2040	Portlandita	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Portlandita
86-2340	Calcita	CaCO_3	Calcita
29-0369	Silicato de cálcio	Ca_2SiO_4	Si-Ca
01-1228	Ferro-alumínio	Fe_2Al_5	Al-Fe
75-1862	Óxido de alumínio	Al_2O_3	Al_2O_3
89-5862	Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Dolomita

A partir da análise desta tabela é possível perceber um único pico de silicato de cálcio – Ca_2SiO_4 – após três dias de hidratação, em $d = 2,79\text{\AA}$, com intensidade de 7,34%, no 7º dia, com intensidade de 2,95%, desaparecendo completamente no 14º dia. Evidentemente, no meio ambiente alcalino da mistura de resíduo de tinta com o resíduo de produção de cal, o silicato de cálcio foi completamente dissolvido e os produtos desta dissolução ligaram-se quimicamente em novas formações, responsáveis pela cura dos materiais.

Porém, nos 60 dias de hidratação, as maiores mudanças de intensidade ocorrem nos picos de portlandita – $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Somente dois picos, $d = 3,11$ e $2,63\text{\AA}$, não têm coincidências com picos de outros minerais e por isso essas alterações de intensidade são os mais visíveis: de 100 até 9,67%, para o pico $d = 2,63\text{\AA}$ e de 16,72 até 3,12%, para o pico $d = 3,11\text{\AA}$. Estas diminuições podem ser justificadas exclusivamente pelo decréscimo do teor de portlandita durante a hidratação da mistura de componentes e a cura das amostras.

Outros picos de portlandita têm coincidência com vários minerais, os quais mascaram esta dissolução. Mas a maioria deles, como o quartzo ($d = 2,46\text{\AA}$) ou quartzo e rutila ($d = 1,453\text{\AA}$) ou alumino-ferro ($d = 4,9\text{\AA}$) são praticamente inertes no meio ambiente alcalino e não podem explicar as alterações de intensidades significativas destes picos.

Os picos de coincidência de portlandita e calcita, com $d = 1,928$ e $1,690\text{\AA}$, demonstram uma inversão de intensidade, isto é, quando o primeiro diminui, o segundo aumenta. Isso ocorre devido ao processo de absorção de CO_2 do ar, o qual provoca o aumento do teor de calcita e, em contrapartida, a diminuição do teor de portlandita, podendo assim neutralizar graficamente as intensidades dos picos.

É possível observar um efeito semelhante com o pico de dolomita – $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ – em $d = 1,797\text{\AA}$. O crescimento de picos de dolomita tem coincidência com dissolução de picos de portlandita e quartzo inerte. Não obstante, a intensidade deste pico diminui em 10%, significando que a dissolução de portlandita tem predominância em comparação com o crescimento de intensidade de pico de dolomita.

Outro pico que podemos destacar é em $d = 1,744\text{\AA}$, onde a dolomita tem coincidência com o óxido de alumínio – Al_2O_3 . Neste pico houve uma diminuição de 45,29% na intensidade devido à rápida dissolução de Al_2O_3 no meio ambiente alcalino, restando apenas 9,76% para a formação de dolomita.

Os resultados das análises térmicas, Análise Térmica Diferencial - ATD (figura 1) e Termogravimétrica - TG (figura 2), mostram coerência com os resultados dos testes de DRX. Esses resultados foram analisados e estão representados na Tabela 5.

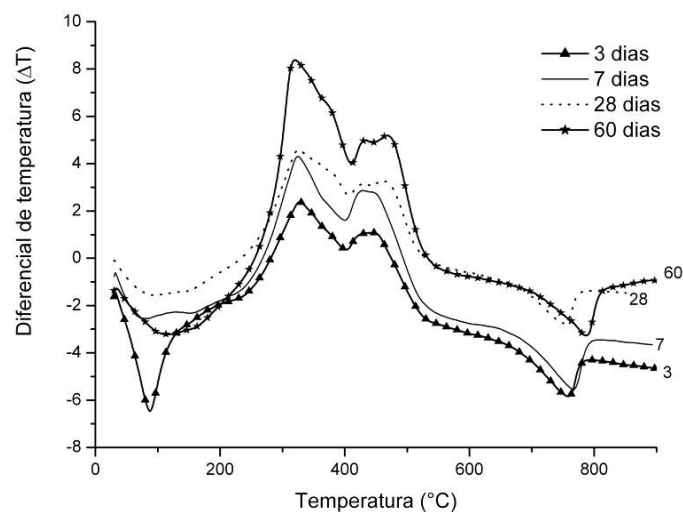


Figura 2: Comparação entre curvas de ATD em diferentes idades de cura

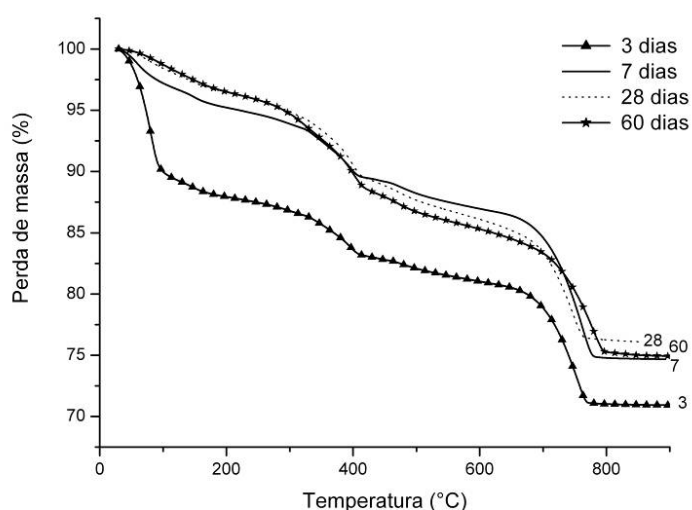


Figura 3: Comparação entre curvas de TG em diferentes idades de cura

Tabela 5: Interpretação de picos de análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG)

Idade (dias)	Endo-efeito (1)		Endo-efeito (2)		Exo-efeito (3)		Endo-efeito (4)		Exo-efeito (5)		Endo-efeito (6)	
	Pico T (°C)	Perda de peso (%)	Pico T (°C)	Perda de peso (%)	Pico T (°C)	Perda de peso (%)	Pico T (°C)	Perda de peso (%)	Pico T (°C)	Perda de peso (%)	Pico T (°C)	Perda de peso (%)
3	80,8	10,8	146,7	1,3	330,1	1,8	402,7	2,9	446,8	2,4	752,5	10,2
7	79,1	3,3	146,7	1,5	329	3,5	401,9	2,3	431,9	2,5	760,8	11,5
14	79,4	1,7	147,6	1,5	332,1	2,7	408,2	2,6	436,1	2,6	767,7	11,6

Nota: Endo-efeito (1) – evaporação de água livre dos poros;
 Endo-efeito (2) – evaporação da água ligada mais forte que água livre;
 Exo-efeitos (3 e 5) – oxidação de pigmentos orgânicos;
 Endo-efeito (4) – destruição da estrutura de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e outras águas com ligações fortes;
 Endo-efeito (6) – destruição de estruturas de carbonatos (calcita, dolomita, etc.)

Após a cura de 14 dias, ocorreu uma grande mudança nos efeitos térmicos das amostras, conforme pode ser observado pelos resultados interpretados na tabela 6.

Tabela 6: Interpretação de picos de análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) nas idades 28, 60 e 90 dias de hidratação

Idade (dias)	Endo-efeito (1)		Exo-efeito (2)		Exo-efeito (3)	Exo-efeito (4)	Exo-efeito (3+4)	Endo-efeito (5)	
	Pico T (°C)	Perda de peso (%)	Pico T (°C)	Perda de peso (%)	Pico T (°C)	Pico T (°C)	Perda de peso (%)	Pico T (°C)	Perda de peso (%)
28	96,4	3,0	330,6	7,0	430,1	465,2	4,5	778,9	12,3
60	115,1	3,6	328,4	7,3	438,3	473,2	3,7	783,4	13,0
90	96,9	3,7	340,7	7,7	432,5	469,5	3,9	790,6	13,7

Nota: Endo-efeito (1) – evaporação de água livre dos poros;
Exo-efeitos (2, 3 e 4) – oxidação de pigmentos orgânicos;
Endo-efeito (5) – desintegração de estruturas de carbonatos (calcita, dolomita, etc.)

As mudanças dos picos de temperatura dos carbonatos de 752,5 até 790,6°C e o aumento do teor de carbonatos de 10,2 para 13,7% confirmam os resultados da DRX. Essas evidências indicam uma melhor perfeição na estrutura cristalina do material após o tempo de cura, sendo, portanto, mais difícil sua destruição. Os resultados das análises térmicas, TG e ATD, foram muito bons, mostrando coerência com os resultados dos testes de DRX.

Os resultados da análise de MEV e EDS também confirmam os resultados das análises de DRX. A morfologia da amostra indica novas formações amorfas e somente com magnificação máxima de 8000x aparecem estruturas semelhantes a cristalinas. A tabela 7 nos mostra os pontos analisados na microanálise química, indicando uma variação na composição química maior do que permite uma estrutura cristalina.

Tabela 7: Resultados da microanálise química (EDS)

Nº	C	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	Ca	Ti	Fe
1	13,27		2,88	6,35	1,25	9,38	1,01	58,74	5,26	1,87
2	15,56	0,57	2,63	8,09	1,15	11,82	0,95	53,55	3,99	1,69
3	12,81	0,45	2,56	7,48	1,18	9,83	1,12	56,94	5,19	2,44
4	12,72		4,59	3,74	1,99	1,77	0,71	63,59	6,36	2,01
5	11,96		4,33	3,61	1,82	2,06	0,99	63,70	6,22	2,25
6	10,28		4,23	3,86	1,77	1,53	0,55	66,56	6,67	4,55
7	13,32	0,39	2,07	9,54	0,96	11,27	1,25	54,45	4,94	1,82
8	12,53		3,25	5,31	1,59	5,56	0,89	54,66	11,17	2,74
área	19,28		5,30	6,08	3,74	0,97	1,19	50,15	10,72	2,57

Os pontos 7 e 8 indicam uma semelhança a de uma estrutura cristalina, mas a composição microquímica, por meio do método de EDS, não confirma a presença de estruturas cristalinas devido a diferença na composição química entre os pontos. A mais importante característica de uma estrutura cristalina é a constância na composição química de todos os pontos do material, o que não ocorre na amostra. Percebe-se também uma diferença significativa na composição de toda a área da amostra em relação à composição de cada ponto analisado.

CONCLUSÕES

Qualquer processo industrial pode ser aperfeiçoado com o uso de técnicas de minimização e de reaproveitamento, respeitando o meio ambiente e as necessidades do mercado financeiro. A pesquisa aqui apresentada constitui-se como um estudo sobre minimização e reaproveitamento de resíduos de uma indústria



de tintas e impressão de papéis decorativos. Foram identificados sessenta e dois resíduos diferentes, sendo três líquidos e o restante, sólidos.

Ao realizar a etapa de levantamento, quantificação e caracterização dos resíduos, foi possível conhecer o processo produtivo com suas necessidades e dificuldades. O setor de fabricação de tintas e vernizes e o setor de limpeza são os maiores geradores de efluentes para a ETE. As máquinas de impressão de papéis são as responsáveis pelo maior volume de resíduo sólido.

A partir da realização das três análises sugeridas pelo autor (análise de valor, de risco e de facilidade de minimização) para hierarquização de resíduos, foram identificados os dez resíduos mais prioritários para cada tipo de análise. Vale ressaltar que o lodo físico-químico de ETE se caracterizou como resíduo bastante prioritário. A contribuição do modelo de priorização de Cercal (2000) traz benefícios ambientais e financeiros para um gerenciamento prático dos resíduos para uma indústria de tintas e impressão de papéis decorativos. Portanto, o método adotado se mostra como uma ferramenta útil para o desenvolvimento sustentável no gerenciamento de resíduos. Diversas alternativas de minimização foram propostas neste estudo, as quais se adotadas, representaria um ganho anual de R\$ 47.740 para a empresa em questão.

Os resultados do reaproveitamento mostram que o lodo físico-químico da ETE, resíduo de indústria de tintas e impressão de papel decorativo, pode ser usado como matéria-prima na quantidade de 50 a 60% em peso para a produção de blocos para a construção civil, menos impactantes ambientalmente como tijolos, revestimentos de pisos e outros.

Os resultados obtidos a partir da investigação do bloco produzido demonstram uma alta resistência à ruptura à compressão (7,28 MPa), a qual pode ser explicada pela surgimento de novas formações amorfas e cristalinas e também pelo aumento da quantidade e da intensidade dos picos, indicando um nível de cristalização mais perfeita, diminuindo a quantidade de defeitos nas estruturas cristalinas.

A resistência cresce devido a destruição dos compostos $\text{Ca}_4\text{Si}_4\text{N}_2\text{O}_9$ e SiCa e pela conseqüente formação de carbonatos: calcita e dolomita. A resistência do material cresce com a cura por causa do surgimento de novas formações amorfas e cristalinas e também pelo aumento da quantidade e da intensidade dos picos, indicando um nível de cristalização mais perfeita, diminuindo a quantidade de defeitos nas estruturas cristalinas.

Os materiais desenvolvidos são economicamente atrativos devido à utilização dos resíduos industriais na produção de materiais de construção civil. Trabalhos similares de reaproveitamento de resíduos industriais para novos materiais para a construção civil têm sido desenvolvidos com excelentes resultados (CORRÊA; MYMRIN, 2007; BORGIO; MYMRIN, 2007; MYMRIN; PONTE, 2008).

Uma considerável redução de custos é possível devido: a) ao baixo custo das matérias-primas – resíduos industriais; b) grandes benefícios adicionais esperados devido à transformação de material passivo, geralmente dispostos em aterro industrial, para material ativo por meio da utilização na fabricação de materiais para a construção civil.

A ampla escala de usos do método é ambientalmente efetiva, pois propõe o uso do resíduo industrial, que representa uma ameaça de contaminação ao ambiente, e também reduz a necessidade de extração de matérias-primas para a produção de materiais de construção.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 7.170: Tijolo maciço cerâmico para alvenaria. Rio de Janeiro, 1983.
2. _____. NBR 9.778: Argamassa e concreto endurecidos – Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro, 2005.
3. _____. NBR 15.270-2: Componentes cerâmicos - Parte 2: Blocos cerâmicos para alvenaria estrutural - Terminologia e requisitos. Rio de Janeiro, 2005.
4. BORGIO, S. C.; MYMRIN, V. Galvanic processes wastes recycling for producing of ceramic materials. *Resources, conservation & recycling*, v. 38, 2007, p. 137.



5. CENDOFANTI, A. C. Minimização de resíduos de uma fábrica de carvão ativado e de goma resina. Curitiba, 2005. 96 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – UFPR.
6. CERCAL, S. R. Proposição de modelo matemático de seleção de prioridades de minimização de resíduos industriais. Curitiba, 2000. 78 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – UFPR.
7. COLANZI, J; PIETROBON, C.L.R. Caracterização físico-química e térmica de lodo gerado no processo de tratamento dos efluentes de lavanderia têxtil. XI Encontro Anual de Iniciação Científica - Universidade Estadual de Maringá – PR. 2002.
8. CORRÊA, S. M.; MYMRIN, V. New construction material from concrete production wastes and lime production waste. *Construction and Building Materials*. v. 21, 2007. p. 578-582.
9. GRUBHOFFER, F.O.N.F. Minimização de resíduos em uma indústria gráfica de cartões plásticos. Curitiba, 2006. 146 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – UFPR.
10. LEITE, B.Z. Minimização de resíduos em uma indústria de alimentos da Região Metropolitana de Curitiba. Curitiba, 2003. 177 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – UFPR.
11. LEITE, B.Z; PAWLOWSKY, U. Metodologia de minimização de resíduos. *Brasil Alimentos*. ano III, nº 14. São Paulo: julho 2002. p. 31-36.
12. METCALF & EDDY. *Wastewater engineering – treatment and reuse*. 4a Edition. New York: Mc GrawHill, 2003. 1812p.
13. SOUZA, K. E. Estudo de um método de priorização de resíduos industriais para subsídio à minimização de resíduos químicos de laboratórios de universidades. São Carlos, 2005. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana) – Setor de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal de São Carlos.
14. TIMOFIECSYK, F. R. Minimização de resíduos numa indústria de alimentos da Região Metropolitana de Curitiba - PR. Curitiba, 2001. 161 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Setor de Tecnologia Química, Universidade Federal do Paraná.