

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE RESÍDUOS DE PAPEL TÉRMICO VISANDO
OBTENÇÃO DE PRODUTOS DERIVADOS DE AÇÚCARES****CHEMICAL CHARACTERIZATION OF THERMAL PAPER WASTE FOR OBTAINING
SUGAR-DERIVED PRODUCTS**

Ana Helena Souza de Barros Correia¹, Cristianne Araújo Gomes Barros², Thais Vanessa Andrade³,
Quesia Rafaella Conegundes da Silva⁴, Tayná dos Santos Silva⁵, Estefani Kerolaine Wanderley de Lira⁶,
Ingrid Larissa Andrade⁷, Pedro Henrique Leite Lustosa Henauth⁸, Isaías Barbosa Soares⁹

RESUMO

Diariamente, grandes quantidades de resíduos de papel são desperdiçadas por diferentes segmentos da sociedade, como bancos, universidades e escritórios. Esses materiais são principalmente jornais, papel de escritório, papelão, "folders" e revistas que podem potencialmente ser uma fonte de açúcares fermentáveis, devido ao alto teor de celulose contido em sua estrutura química. Recentemente, no entanto, há uma preocupação crescente com um determinado tipo de papel, normalmente utilizado para a impressão de recibos de loja, chamado papel térmico. É um resíduo sem qualquer propósito de uso, e que está bastante disponível no ambiente. No presente trabalho, foi utilizada uma metodologia validada amplamente utilizada para análise de resíduos lignocelulósicos (aplicados principalmente para resíduos de bagaço de cana-de-açúcar) na caracterização química desses resíduos. Os resultados mostraram que a metodologia foi aplicada com sucesso ao papel térmico (com perdas inferiores a 0,5%). Um alto teor de celulose (aproximadamente 88%) foi encontrado nas amostras, o que indica que o material tem um alto potencial para produtos derivados do açúcar.

PALAVRAS-CHAVE: Resíduos de papel. Papel térmico. Caracterização química. Celulose. Metodologia, Biocombustíveis.

ABSTRACT

On a daily basis, different segments of society, such as banks, universities, and offices, waste large amounts of waste paper. These materials are mainly newspapers, office paper, cardbox, folders and magazines that might potentially be a source of fermentable sugars, due to the high cellulose content in their chemical structure. Nowadays, however, there is an increasing concern about a particular type of paper, normally used for printing shop receipts, so-called thermal paper. It is a residue without any purpose of use, and that is quite available in the environment. In the present work, a validated methodology widely used for analyzing lignocellulosic residues (mainly applied for sugarcane bagasse wastes) was employed in the chemical characterization of such residues. The results have shown that the methodology was successfully applied to the thermal paper (with losses below 0.5%). A high cellulose content (approximately 88%) was found in the samples, which indicates that the material has a high potential for sugar-derived products.

KEYWORDS: Paper waste. Thermal paper. Chemical characterization. Cellulose. Methodology. Biofuels.

¹ Aluna do Centro Universitário Maurício de Nassau (UNINASSAU-Campus Recife) – E-mail: anahelenasouza@97@hotmail.com

² Aluna do Centro Universitário Maurício de Nassau (UNINASSAU-Campus Recife) – E-mail: cristianne.gomes@gmail.com

³ Aluna do Centro Universitário Maurício de Nassau (UNINASSAU-Campus Recife) – E-mail: thaisandradenessa@gmail.com

⁴ Aluna do Centro Universitário Maurício de Nassau (UNINASSAU-Campus Recife) – E-mail: qrafaella01@gmail.com

⁵ Aluna do Centro Universitário Maurício de Nassau (UNINASSAU-Campus Recife) – E-mail: tayna.santos07@gmail.com

⁶ Aluna do Centro Universitário Maurício de Nassau (UNINASSAU-Campus Recife) – E-mail: estefaniwanderley.lira@gmail.com

⁷ Aluna do Centro Universitário Maurício de Nassau (UNINASSAU-Campus Recife) – E-mail: ingrid_andrade17@hotmail.com

⁸ Aluno do Centro Universitário Maurício de Nassau (UNINASSAU-Campus Recife) – E-mail: Pedro_henauth_@hotmail.com

⁹ Graduado em Química Industrial, com mestrado e doutorado em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco, docente do Centro Universitário Maurício de Nassau (UNINASSAU-Campus Recife) – E-mail: 010106418@prof.uninassau.edu.br



INTRODUÇÃO

As inovações relacionadas aos recursos tecnológicos. Nas últimas décadas, os biocombustíveis têm sido estudados como uma fonte alternativa de energia para os combustíveis fósseis não renováveis, poluentes e insustentáveis (DE BHOWMICK et al., 2018; JÖNSSON; MARTÍN, 2016). Os materiais lignocelulósicos (bagaço de cana-de-açúcar, sabugo de milho, palha de trigo, entre outros) têm sido amplamente investigados como fonte potencial para a produção de biocombustíveis, uma vez que são sustentáveis, com baixo custo e abundantes (CARDONA et al., 2010; DE VASCONCELOS et al., 2013; GALBE; ZACCHI, 2002; ROCHA et al., 2011; JOELSSON et al., 2016; ÖHGREN et al., 2007; SUN; CHENG, 2002). Recentemente, resíduos de papel como papel de escritório, papelão, jornais e revistas têm sido considerados como fonte não desenvolvida de matéria-prima para produção de biocombustíveis, devido ao alto teor de celulose (ALENCAR et al., 2017; DA MOTA; GOUVEIA, 2016). Além disso, apenas 13% desses resíduos são enviados para reciclagem (principalmente papel de escritório). Além disso, sua reciclagem é uma alternativa ineficiente, por causa do encolhimento das fibras durante o processo. Como consequência, o papel reciclado é usado até 3 vezes (KIM; CHUN, 2004; SILVA, S.P; SINPACEL (sindicato das indústrias de papel, celulose e massa de Madeira para papel, 2016). No Brasil, foram produzidas 79 milhões de toneladas de resíduos sólidos em 2018, o que significou um aumento de 1% em relação ao ano anterior. Do total coletado de resíduos sólidos, os resíduos de papel representaram 65% desses materiais (ABRELPE, 2019).

Um tipo de resíduo de papel substancialmente gerado no Brasil é o papel térmico, que é proveniente de estabelecimentos comerciais (Figura 1). As informações impressas nele são feitas através do calor, que muda a cor do papel devido a uma reação ácido-base: um composto presente em sua estrutura, quando aquecido, libera prótons, que muda a cor do papel (geralmente de amarelo para preto) (KLEIN, 2019). Embora esse resíduo seja bastante abundante, sua reciclagem física não é recomendada, pois possui Bisfenol-A (BPA) em sua composição, que é tóxico e atua alterando o funcionamento do sistema hormonal, causando diversas anomalias como câncer, diabetes e problemas no sistema reprodutivo. Isso ocorre mesmo em baixa quantidade,

embora não tenha afetado o potencial de fertilização em aves adultas (ECYCLE, 2011; SINGH et al., 2016). Por essa razão, esse resíduo é deliberadamente lançado em aterros sanitários, sem qualquer tratamento prévio (ECYCLE, 2011).

Figura 1: Resíduos de papel térmico

Figure 1: Thermal paper waste



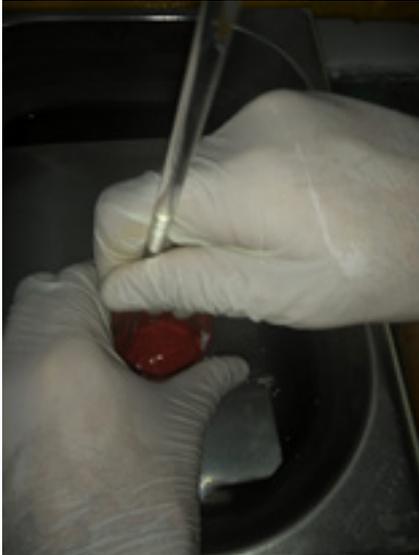
Neste trabalho, a caracterização química dos resíduos de papel térmico foi realizada utilizando-se uma metodologia adaptada aplicada para determinar a composição de materiais lignocelulósicos e validada por GOUVEIA et al. (2009), que realizaram seu trabalho com amostras de bagaço de cana-de-açúcar. O objetivo principal foi avaliar o papel térmico como fonte potencial de celulose e, conseqüentemente, açúcares fermentáveis. Esse procedimento de caracterização tem uma nova aplicação para o papel térmico, uma vez que a composição química em termos de açúcares estruturais para este tipo de papel não foi estudada antes.

MATERIAIS E MÉTODOS

Aproximadamente, 2g de papel térmico (base seca) foram colocados em um béquer de 100 mL, onde foi adicionado 10 mL de solução de H₂SO₄ a 72% em massa. Em seguida, o material foi agitado por 9 minutos a 45°C em banho maria. Observou-se uma mudança de cor da solução translúcida para o vermelho (Figura 2). Em seguida, 50 mL de água destilada foram adicionadas para parar a reação e houve mudança na cor da solução de vermelho para verde escuro, devido à alteração do pH.

Figura 2: Aspecto do papel térmico logo após adição de solução de H₂SO₄ 72% em massa

Figure 2: Appearance of thermal paper right after adding 72% by weight H₂SO₄ solution



Depois disso, a mistura foi transferida para um frasco de Erlenmeyer de 500 mL e lavada com mais 225 mL de água destilada (Figura 3). O frasco foi tampado com uma tampa de algodão e colocado em uma autoclave (121°C) por 45 minutos.

Figura 3: Diluição da solução resultante da reação do resíduo do papel térmico com solução de H₂SO₄ a 72% em massa

Figure 3: Dilution of the solution resulting from the reaction of the thermal paper residue with 72% by weight H₂SO₄ solution



Após esse tempo, o material foi filtrado utilizando papel filtro cuja massa foi previamente determinada (Figura 4). A fração líquida foi coletada em um balão volumétrico de 500 mL e armazenada em geladeira a 4°C. A fração sólida foi lavada com 1,5 L de água destilada (com o objetivo de remover todos os ânions de sulfato) e colocada em um forno a 105°C por 24 horas. Em seguida, a amostra foi colocada em um dessecador até a temperatura ambiente e pesada numa balança analítica. Por fim, o material foi transferido para um cadinho de porcelana e calcinado em uma mufla a 800°C durante 2 horas para determinação das cinzas.

Figura 4: Filtração do material após hidrólise na autoclave

Figure 4: Filtration of the material after hydrolysis in the autoclave



A fração líquida, por sua vez, foi analisada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), com o intuito de determinar os açúcares estruturais. As condições de análise foram: detector índice de refração (IR), coluna Biorad HPX-42A, água deionizada como fase móvel numa vazão de 0,6 mL/min e temperatura do forno de 30°C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise da Fração Líquida

A Tabela 1 mostra os resultados dos açúcares analisados por CLAE. As quantidades de açúcares foram obtidas através da multiplicação de concentrações pelo volume total da amostra (500 mL).



Tabela 1: Resultados da análise da fração líquida da amostra por CLAE para a caracterização química dos resíduos de papel térmico (volume da solução = 0,5 L).

Tabela 1: Resultados da análise da fração líquida da amostra por CLAE para a caracterização química dos resíduos de papel térmico (volume da solução = 0,5 L).

Glicose (g/L)	Celobiose (g/L)	Massa de glicose (g)	Massa de celobiose (g)
3,74	0,15	1,870	0,075

Glicose e celobiose foram as únicas substâncias detectadas na fração líquida durante a análise cromatográfica. A ausência dos monossacarídeos xilose e arabinose sugere, como esperado, que a hemicelulose não estava presente no resíduo de papel térmico. Os fatores de conversão dessas massas de açúcares na celulose são 0,90 para glicose e 0,95 para celobiose (Gouveia, et al., 2009). Assim, a massa total de celulose, M_{Cel}, na amostra será a contribuição convertida de glicose e de celobiose. Então:

$$M_{cel} = 0,90 \times M_g + 0,95 \times M_{cbs} \quad (1)$$

Onde M_g é a massa de glicose e M_{cbs} a massa de celobiose. A equação 1 não leva em conta as massas dos produtos de degradação dos açúcares (ácido fórmico e 5-hidróximetil-furfural), uma vez que suas contribuições para a massa de celulose são negligenciáveis (Gouveia et al., 2009). Então, da equação 1:

$$M_{cel} = 0,90 \times 1,870 \text{ g} + 0,95 \times 0,075 \text{ g} = 1,754 \text{ g}$$

Dessa forma, o conteúdo de celulose na amostra de resíduos de papel é:

$$\% \text{ celulose} = 1,754 \text{ g} \times 100\% / 2 \text{ g} = 87,71\%$$

Observou-se que o teor de celulose neste resíduo é bastante elevado, sendo uma fonte potencial de açúcares para processos biotecnológicos, como, por exemplo, para a produção de bioetanol.

Análise da fração sólida

A Tabela 2 mostra os resultados da fração sólida da amostra, após filtragem, lavagem, pesagem e calcinação.

O resíduo de massa sólida é a diferença entre a massa do material que foi pesado após ser seco a 105°C e colocado em dessecador (PF + sólido) e o papel filtro vazio (PF). Este material sólido é composto por material orgânico insolúvel em ácido (de composição desconhecida) e material inorgânico (cinzas) que foi recalitrante após a amostra ter sido submetida à calcinação. A massa de material orgânico insolúvel em ácido (MOIA) é a

diferença entre a massa de resíduos sólidos e a massa de cinzas.

Tabela 2: Resultados obtidos após análise gravimétrica da fração sólida da amostra para caracterização de resíduos de papel térmico.

Table 2: Results obtained after gravimetric analysis of the solid fraction of the sample to characterize thermal paper waste.

*PF(g)	PF + sólidos (g)	Sólidos (g)	Cad (g)	Cad + cinzas (g)	Cinzas (g)
1,252	1,489	0,237	27,585	27,734	0,149

*PF : Papel de filtro

*Cad: Cadinho de porcelana

A Tabela 3 mostra o balanço de massa para fração sólida da amostra, indicando o conteúdo de cada componente.

Tabela 3: Resultados do balanço de massa da fração sólida da amostra de resíduos de papel térmico (massa total da amostra: 2g)

Table 3: Results of the mass balance of the solid fraction of the thermal paper waste sample (total sample mass: 2g)

Sólido(g)	Cinzas(g)	MOIA*(g)	% MOIA	% Cinzas
0,237	0,149	0,088	4,40	7,45

Assim, o balanço final de massa da análise resultou em: 87,71% + 4,40% + 7,45% = 99,56%, o que significa perdas de massa abaixo de 0,01g, durante a análise (incluindo produtos de degradação não analisados).

Dessa forma, o método de caracterização de materiais lignocelulósicos previamente validado por Gouveia et al., (2009) foi aplicado com sucesso à determinação de componentes em resíduos de papel térmico. Foi encontrado um teor de celulose superior ao encontrado em outros resíduos lignocelulósicos comumente utilizados (como bagaço de cana-de-açúcar, milho, palha de trigo). Tal material, portanto, poderia ser empregado como fonte de monossacarídeos fermentáveis (ROCHA et al., 2011; SOARES et al., 2011).

Apesar do alto teor de celulose, tentativas de converter esse resíduo em açúcares fermentáveis (realizadas na UNINASSAU e na UFPE) falharam, talvez por causa da presença de BPA. No entanto, alternativas tecnológicas adequadas e sustentáveis podem superá-la. Quanto ao teor de material orgânico insolúvel em



ácido (que representou um teor baixo nos resultados de caracterização desse trabalho), recomenda-se tentar determinar exatamente sua composição para verificar se há possibilidade de transformar esse resíduo em energia (através da queima) ou outros produtos, como ocorre atualmente com lignina de resíduos lignocelulósicos (BAUDEL et al., 2005; SERGEY; SHEVCHENKO; SADDLER, 1999)

CONCLUSÃO

Uma metodologia aplicada e validada para caracterizar resíduos agroindustriais, como o bagaço de cana de açúcar, foi adaptada com sucesso à caracterização química dos resíduos de papel térmico neste trabalho. Foram obtidas perdas de massa inferiores a 0,5% durante a análise. Os resultados também mostraram que os resíduos de papel térmico têm alto teor de celulose, em torno de 88%, indicando seu potencial como matéria-prima para processos biotecnológicos de transformação de açúcares C6, ideais num contexto de biorrefino. Apesar do risco à saúde que esses resíduos podem apresentar devido ao BPA, seu teor de celulose é atrativo e pode valer a pena desenvolver tecnologias adequadas (e sustentáveis) para aproveitar esse resíduo, que sequer sofre algum tipo de reciclagem e que é bastante prejudicial ao meio ambiente.

Agradecimentos

Os autores agradecem à UNINASSAU e à UFPE pelo fornecimento de infraestrutura e laboratórios e aos professores e técnicos que colaboraram com suas ideias para que esse trabalho fosse realizado.

REFERÊNCIAS

ABRELPE. Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Sólidos. **Panorama dos resíduos sólidos no Brasil-2018/2019**.

ALENCAR, B. R. A. et al. Effect of Tween-80 Addition in Dilute Acid Pretreatment of Waste Office Paper on Enzymatic Hydrolysis for Bioethanol Production By Shf and Ssf Processes. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 51, n.1–2, p.121–126, 2017.

BAUDEL, H. M.; ZAROR, C.; DE ABREU, C. A. M. Improving the value of sugarcane bagasse wastes via in-

tegrated chemical production systems: An environmentally friendly approach. **Industrial Crops and Products**, v. 21, n.3, p. 309–315, 2005.

CARDONA, C. A.; QUINTERO, J. A.; PAZ, I. C. Production of bioethanol from sugarcane bagasse: Status and perspectives. **Bioresource Technology**, v. 10, n. 3, p. 4754–4766, 2010.

MOTA, H. G.; GOUVEIA, E. R. Improvement in Enzymatic Hydrolysis of Waste Office Paper with Chemical Pretreatment and Enzyme Loading Reduced. **Waste and Biomass Valorization**, v. 7, n. 3, p. 507–512. 2016.

BHOWMICK, G.; SARMAH, A. K.; SEN, R. Lignocellulosic biorefinery as a model for sustainable development of biofuels and value added products. **Bioresource Technology**, v. 247, p. 1144–1154, 2018.

VASCONCELOS, S. M. et al. Diluted phosphoric acid pretreatment for production of fermentable sugars in a sugarcane-based biorefinery. **Bioresource Technology**, v. 135, p. 46–52, 2013.

ECYCLE. **Papel térmico dos recibos: reciclar ou não reciclar?**. 2011. Disponível em: <https://www.ecycle.com.br/175-papel-termico-reciclar-reciclagem> Acesso em: 13 de jul. 2019.

GALBE, M.; ZACCHI, G. A review of the production of ethanol from softwood. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 59, n. 6, p. 618–628, 2002.

GOUVEIA, E. R. et al. Validação de Metodologia para a Caracterização Química de Bagaço de Cana-de-Açúcar. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p.1500–1503, 2009.

ROCHA, G, J, M., et al. Dilute mixed-acid pretreatment of sugarcane bagasse for ethanol production. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 1, p. 663-670, 2011.

JOELSSON, E. et al. Combined production of biogas and ethanol at high solids loading from wheat straw impregnated with acetic acid: experimental study and techno-economic evaluation. **Sustainable Chemical Processes**, v. 4, n.1, p.14, 2016.



JÖNSSON, L. J.; MARTÍN, C. Pretreatment of lignocellulose: Formation of inhibitory by-products and strategies for minimizing their effects. **Bioresource Technology**, v. 199, p. 103–112, 2016.

KIM, S. B.; CHUN, J. W. Pretreatment for Enzymatic Hydrolysis of Used Newspaper. In: **Lignocellulose Biodegradation**: Vol. Chapter 2, 2004. p. 36–48.

KLEIN, W. **Como é que funciona o papel térmico utilizado nas impressoras de recibo do supermercado ? Qual é a química envolvida na impressão ?** 2019. Disponível em: <https://pt.quora.com/Como-é-que-funciona-o-papel-térmico-utilizado-nas-impressoras-de-recibo-do-supermercado-Qual-é-a-química-envolvida-na-impressão> Acesso em: 13 de jul. 2019.

ÖHGREN, K.; BURA, R.; SADDLER, J. et al. Effect of hemicellulose and lignin removal on enzymatic hydrolysis of steam pretreated corn stover. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 13, p. 2503–2510, 2007.

SHEVCHENKO, S. M.; BEATSON, R. P.; SADDLER, J. N. The nature of lignin from steam explosion/enzymatic hydrolysis of softwood. In: **Twentieth Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals**. Totowa: Humana Press, 1999. p. 867-876.

SILVA, S. P.; SINPACEL (sindicato das indústrias de papel, celulose e pasta de Madeira para papel, papelão e de artefatos de papel e papelão do E. do paraná). In: **A organização coletiva de catadores de material reciclável no Brasil: dilemas e potencialidades sob a ótica da Economia Solidária**. 2016.

SINGH, R. P. et al. Effects of bisphenol-on male reproductive success in adult Kadaknath chicken. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.128, p. 61–66, 2016.

SOARES, I. B. et al. Effects of washing, milling and loading enzymes on the enzymatic hydrolysis of a steam pretreated sugarcane bagasse. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 3, p. 670-675, 2011.

SUN, Y.; CHENG, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production : a review. **Bioresource**

Technology, v. 83, n. 1, p.1–11, 2002.