

Análise da emissão de gases de briquetes produzidos com rejeitos de resíduos sólidos urbanos e resíduos de *Eucalyptus grandis*.

José Evaristo Gonçalves

Maria Márcia Pereira Sartori
Universidade Estadual Paulista - UNESP

RESUMO

*A produção brasileira de lixo é de aproximadamente 600g/hab/dia e este valor tende a crescer, tornando a problemática do lixo irreversível e legitimando a necessidade de alternativas eficazes para o seu destino. Com a intenção de reduzir esses resíduos dos aterros municipais e gerar energia, produziu-se briquetes com misturas de rejeitos de resíduos sólidos urbanos complementados com resíduos madeireiros *Eucalyptus grandis*. Os briquetes com 10 e 15% de RRSU apresentaram condições favoráveis para a produção de energia utilizável que foi de aproximadamente 16549,10kJ/kg (poder calorífico útil com 12% de umidade). Com esses resultados notou-se a necessidade da análise de cromatografia gasosa para verificar a possibilidade de utilização desse briquete no mercado. Os resultados mostrados nesse artigo evidenciam a presença de compostos poluidores provenientes da decomposição dos RRSU, no entanto mostra a possibilidade de utilização de briquetes com RRSU para produção de energia com a indicação de novos estudos voltados para o controle ou redução desses poluentes.*

Palavras-Chave: biomassa, briquetes, poluentes, resíduos.

1. INTRODUÇÃO

O estímulo ao consumo e à produção em larga escala na sociedade atual, gera grandes quantidades de resíduos sólidos urbanos (RSU ou lixo). O lixo pode não se constituir num problema até que o limite da capacidade de seu tratamento adequado seja atingido. Consumir mais energia do que a capacidade de geração, e produzir mais lixo que a capacidade de tratamento adequado, são condições insustentáveis (KANAYAMA, 1995).

Em 1995, o Brasil produzia 241.614 toneladas de lixo por dia, e 76% ficavam exposto a céu aberto em lixões (IPT/CEMPRE, 2005). A produção brasileira de lixo "per capita" hoje gira em torno de 600g/hab/dia com a existência de poucos aterros sanitários ou aterros controlados para esta demanda. Em São Paulo estima-se que cada habitante produz 1 kg de lixo por dia e este valor tende a crescer, tornando a problemática do lixo irreversível e legitimando a necessidade de alternativas eficazes e custo-efetivo para o destino do lixo na grande São Paulo (CEMPRE, 2005)

É importante que as empresas se convençam de que é antieconômico e destrutivo ao meio desperdiçar e acumular de forma poluente materiais potencialmente recicláveis (JARDIM 1995). Segundo OLIVEIRA et al. (2002) e DERMIRBAS (2003) é possível economizar energia com gerenciamento integrado de Resíduos Sólidos Urbanos, conservando a energia decorrente da redução do consumo, reutilizando ou usando materiais recicláveis no processo de produção, bem como através da queima desses resíduos.

Os rejeitos de resíduos sólidos urbanos (RRSU), que são uma parcela dos RSU, são normalmente descartados pelas usinas de reciclagem por serem constituídos por materiais de difícil reprocessamento como resinas e polímeros artificiais e até mesmo devido ao tamanho diminuto ou pela presença de impurezas aderidas e excesso de umidade (TILLMAN et al., 1989). Essa complexidade torna difícil a reciclagem química dos RRSU para a produção de energia.

Portanto a briquetagem é uma possível solução a esse problema, pois este processo densifica os materiais concentrando a energia e diminuindo significativamente o volume dos resíduos (ANTUNES, 1982). Muitos pesquisadores têm buscado essa alternativa, tais como COATES (2000); BLESA, et al. (2003); DEMIRBAS, et al. (2004); SINGH (2004).

A briquetagem direta de muitos componentes do RRSU não é possível pelas características do material, além das consequências ambientais da queima dos mesmos. Segundo SALAME (1992), os resíduos vegetais, que podem ser serragem, bagaço de girassol, palha de milho, casca de arroz, restos de madeira (PEREIRA JUNIOR, 2001), juntamente com os rejeitos de resíduos urbanos como papéis, alguns polímeros, cascas de vegetais e outros, podem ser reaproveitados na fabricação de briquetes, que seriam uma forma de proteção ambiental resultando em energia reutilizável.

Ao misturar o RRSU com os resíduos vegetais, é possível a obtenção de briquetes com maior poder calórico devido à presença de materiais derivados de petróleo presentes no RRSU, como os polímeros QUIRINO (1991).

A queima de combustíveis fósseis e seus derivados, como é o caso dos polímeros adicionados à composição dos briquetes, libera vários compostos altamente tóxicos, como monóxido de carbono e óxidos de enxofre e nitrogênio (SOARES, 1995). Nesse sentido, é importante o conhecimento do comportamento das emissões dos briquetes quando em sua composição são adicionados materiais de natureza fóssil.

No que diz respeito aos Resíduos Sólidos Urbanos, não há nenhuma legislação que regule especificamente a queima deste material e estabeleça parâmetros de projeto e emissão de poluentes, como faz a CETESB para os Resíduos Sólidos de Saúde (GRIPP, 1998). Considerando-se que os rejeitos de resíduos sólidos urbanos, juntamente com os resíduos madeireiros, serão o combustível proposto para caldeiras e fornos, os limites máximos de emissão de seus poluentes devem ser estabelecidos pelos órgão estaduais competentes.

Na queima de Resíduos Sólidos Urbanos, as maiores liberações estão nos gases, nos resíduos das cinzas e, ocasionalmente, em águas residuais. Em pesquisa anterior verificou-se alternativas ambientalmente corretas para aproveitar a quantidade de RRSU que são atualmente jogados em aterros sanitários municipais, contaminando o meio ambiente de forma permanente, estudando a viabilidade técnica e ambiental para produção de blendas de briquetes de resíduos madeireiros e RRSU para seu uso como combustível.

Neste artigo os briquetes são avaliados quanto aos componentes gasosos resultantes da pirólise por cromatografia gasosa acoplada com espectrofotômetro de massa propondo alternativas para o uso energético de briquetes com responsabilidade social e ambiental (GULLÓN, ESPERANZA e FONT, 2001).

2. MATERIAL E MÉTODO

2.1. ACONDICIONAMENTO E SELEÇÃO DOS MATERIAIS COMPONENTES DAS AMOSTRAS DOS RRSU.

Uma amostra de 90 kg de RRSU foi coletada na esteira da Usina de Reciclagem e Compostagem de Lixo do Município de Lençóis Paulista.

Foram selecionados para a produção dos briquetes os termoplásticos e a celulose que, por terem muitas impurezas aderidas e/ou tamanho diminuto não foram destinados à reciclagem.

A mistura de celulose e termoplásticos foi moída de modo que o tamanho das partículas ficasse compreendido entre 5 e 10 mm de espessura.

Foi realizada a análise do teor de umidade da mistura sem que esta passasse por nenhuma forma de tratamento ou secagem desde o momento da coleta.

2.2. RESÍDUOS DE SERRAGEM DE EUCALIPTO

Foram coletados 150 kg de resíduos madeireiros (serragem) de eucalipto no dia 13 de Junho de 2005 em serraria situada no município de Botucatu. A serragem utilizada é produto do beneficiamento de *Eucalyptus grandis*.

O material foi moído de modo que a granulometria de suas partículas estivessem próximas de 5 mm.

2.3. MÉTODO PARA A PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS E BRIQUETAGEM

A trituração dos resíduos foi realizada no departamento de Recursos Naturais, utilizando-se um aparelho de Marca: Seibt, modelo: M6HS 6/230, RPM: 1720, n° de série: 24.183B. As facas foram ajustadas para que as partículas estivessem compreendidas entre 5 e 10 mm.

Para a redução da umidade das amostras de RRSU e Eucalipto, foi realizada com a colocação das amostras, em estufa de ventilação forçada à 105°C por um período de tempo suficiente para que o material atingisse o teor de umidade compreendido entre, 10 e 15%. Utilizando-se para o cálculo a seguinte expressão:

$$\%u = \frac{(um - ms)100}{um}, \quad \text{onde } \begin{array}{l} um = \text{massa (g) de matéria úmida,} \\ ms = \text{massa (g) de matéria seca} \\ \%u = \text{porcentagem de umidade (base úmida)} \end{array}$$

O RRSU (termoplásticos + celulose) e a madeira moídos foram misturados nas proporções propostas para a briquetagem, apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Plano de ensaios de briquetes em função da composição percentual de resíduos sólidos urbanos e madeireiros.

Ensaio	% de Resíduos Madeireiros	% de RRSU (termoplásticos + celulose)
1	95	5
2	90	10
3	85	15
4	80	20
5	75	25

Em nenhum ensaio houve a adição de material aglutinante (como amido, por exemplo), pois a temperatura dentro da caixa do pistão à 250°C faz com que as moléculas de lignina ao serem fluidizadas transformem-se em produtos com características aglutinantes.

Os ensaios com diferentes teores de madeira e RRSU foram briquetados com umidade aproximada em 12%, desenvolvidos na empresa Indusparket, situada na Rodovia SP 127, Km 75,5, no município de Tietê-SP no dia 19 de Dezembro de 2005.

A briquetadeira utilizada foi a de Modelo Biomax b-95/210, motor 75 cv e com produção de 1550 kg/h de briquetes e segue o seguinte processo: a matéria é conduzida para a parte central do equipamento, sofre intenso atrito e forte pressão, o que leva a temperatura para 250 °C, fluidificando-a. Posteriormente o material é submetido a uma pressão de 1tonelada, tornando-se compacto.

2.4. CROMATOGRAFIA GASOSA

Para a avaliação da emissão dos poluentes emitidos pelos briquetes, foram realizadas análises de cromatografia a gás (análise físico-químico de separação).

A Cromatografia Gasosa (CG) é uma técnica para separação e análise de misturas de substâncias voláteis. A amostra é vaporizada e introduzida em um fluxo de um gás adequado denominado de fase móvel (FM) ou gás de arraste. Este fluxo de gás com a amostra vaporizada passa por um tubo contendo a fase estacionária FE (coluna cromatográfica), onde ocorre a separação da mistura (CHAVES, 1996).

As substâncias separadas saem da coluna dissolvidas no gás de arraste e passam por um detector; dispositivo que gera um sinal elétrico proporcional à quantidade de material eluido.

O registro deste sinal em função do tempo é o cromatograma, sendo que as substâncias aparecem nele como picos com área proporcional à sua massa, o que possibilita a análise quantitativa (CHAVES, 1996).

Equipamento: CG/EM-IT, modelo Saturn 2100D, constituído pelo Cromatografo a Gás modelo CP3900 e Espectrômetro de Massas Quadrupolo armadilha de íons modelo Saturn 2100, fabricados pela Varian.

As análises foram realizadas pela Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas.

3. RESULTADOS E DISCUSÕES

3.1. COLETA E CLASSIFICAÇÃO DO RRSU

A proporção dos componentes encontrados na amostra de 90 kg de RRSU é mostrada na Tabela 2.

Representando 43,80% do total, o material derivado de celulose é o mais abundante na amostra, seguido do material orgânico com 27,88% do total. No entanto, os materiais orgânicos não serão utilizados no processo de briquetagem devido ao alto teor de umidade, o que demandaria maior tempo de secagem do material e conseqüentemente encareceria o processo.

Tabela 2. Composição da amostra de 90 kg de RRSU.

Material	Exemplos encontrados	Peso (kg)	% do Total
Derivados de Celulose	Papel ofício, papel higiênico, jornais, folders, revistas, etc.	39,192	43,80
Termoplásticos	Copos plásticos, sacolas e saquinhos, embalagens de iogurtes, peças automotivas, embalagens de frios e salgados.	14,763	16,50

*Outros	36,045	39,70
Total	90,00	100,00

* Materiais que não serão utilizados no processo de briquetagem

Após verificar a proporção dos componentes do RRSU, a celulose e os termoplásticos foram moídos e misturados, obtendo-se 53,94 kg da mistura, ou seja, 59,94% do total coletado a qual estava com 28,20% de umidade.

3.2. PRODUÇÃO DOS BRIQUETES

Pode-se observar que os briquetes com mais de 15% de RRSU ficaram quebradiços e com baixa resistência.

3.3. ANÁLISE DE EMISSÕES DA PIRÓLISE DOS BRIQUETES.

Para a discussão da análise de emissões da pirólise dos briquetes será utilizada a legenda de identificação das amostras Tabela 3.

Tabela 3. Legenda de identificação das amostras.

Amostras	Identificação
Madeira (100%)	M
RRSU (5%)	R1
RRSU (10%)	R2
RRSU (15%)	R3
RRSU (20%)	R4
RRSU (25%)	R5

As amostras formadas com diferentes proporções de RRSU e resíduos de madeira foram degradados termicamente através do processo de pirólise em atmosfera de nitrogênio (BRIDGWATER, 2002). Os vapores resultantes da pirólise caracterizaram-se por cromatografia gasosa e espectrometria de massa.

Para a identificação dos compostos detectados em cada uma das amostras utilizou-se a base de dados de espectros de massas NIST98 (129.136 espectros de massas), e o programa AMDIS (Automated Mass Spectral Deconvolution mass & Identification System). A amostra M apresentou um perfil cromatográfico relativamente complexo. A composição dos componentes identificadas na amostra M está apresentada na Tabela 4.

Tabela 4. Compostos identificados na amostra M.

Pico ¹	t _{RET} ²	Composto ³	Qualidade ⁴	% A ⁵
2	3,8	Furano, 2,5-dimetil	90	1,9
3	5,6	Ácido acético, metil ester	88	2,3
5	7,7	Pirazol, 1,4-dimetil	84	17,9
7	13,0	2-furanocarboxaldeido, 5-metil	C	3,1
8	18,0	Mequinol	92	5,1
9	22,0	Fenol, 2metox - 4 – metil	95	6,5
10	25,0	Fenol, 4-etil-2-metox	94	1,9
11	26,3	2-metox-4-vinilfenol	95	3,6
12	27,6	Fenol, 2,6-dimetox	93	9,7

14	30,7	1,2,4-trimetoxbenzeno	84	9,3
15	30,9	Trimetoxbenzeno + fenol, 2-metox- 4-(1-profenil)	B	3,6
16	31,1	Fenol, 2-metox-4-propil	C	1,9
18	33,1	Benzeno, 1,2,3-trimetox-5-metil	87	2,5
19	33,2	2-propanona, 1-(4-hirox-3-metoxfenil)	B	1,7
20	34,3	Etanona, 1-(3,4-dimetoxfenil)	84	7,6
21	35,4	Fenol, 2,6-dimetox-4-(2propenil)	87	1,8
22	38,3	Fenol, 2,6-dimetox-4-(2-propenil)	87	9,7

¹Número do pico pela ordem de eluição da coluna.

²_{RET} = Tempo de retenção do composto na coluna, minutos.

³Nome do composto identificado.

⁴Índice de qualidade de pesquisa na base de dados que reflete a similaridade do espectro de massas obtido com aquele registrado na biblioteca. Adotam-se sempre índices de qualidade > 80%.

Onde marcado com B a qualidade foi inferior ao valor predefinido e aonde marcado com C, a identificação foi realizada através da comparação dos espectros de massas com tempos de retenção muito próximos de outras amostras.

⁵ %A = Porcentagem de área normalizada. A quantificação exata somente é possível com a construção de curvas de calibrações.

⁶nd = Componente não determinado.

Pode-se observar no cromatograma a componente predominante com tempo de retenção (t_{RET}) de 7,7 minutos atribuído a um composto nitrogenado. Identificou-se também alguns derivados da classe furano (Picos 2 e 13), alguns compostos da classe cetona (Picos 19 e 20) e uma ampla distribuição de compostos fenólicos (picos 8,9, 10,11,12,16,21 e 22).

Cabe ressaltar que não foi possível identificar alguns compostos devido a baixa qualidade de pesquisa bibliográfica atribuída pelo software do equipamento, além disso, alguns compostos sofreram co-diluição, isto é, não foram bem separados nas condições cromatográficas de análises.

A amostra R1 apresentou um perfil cromatográfico semelhantes à amostra anterior, como mostrado no cromatograma correspondente com predominância do componente relativo ao pico 20 com t_{RET} de 33,1 minutos.

A Tabela 5 mostra os compostos que foram identificados. Nota-se a presença de três derivados de furano (Picos 2, 6 e 11), compostos da classe cetona (Picos 21 e 23) e uma variedade de compostos fenólicos (picos 9, 10, 13, 15, 16, 19 e 25) Observou-se a co-eluição de alguns compostos e também a presença de um pico largo na faixa de tempos de retenção entre 32,0 a 34,0 minutos com espectros de massas de baixa qualidade. Esse sinal na identificação de alguns compostos fenólicos.

A amostra R2 apresentou um perfil cromatográfico semelhante as duas amostras anteriores (anexo 3 a) com predominância do composto relativo ao pico 17 com t_{RET} de 33,0 minutos . A identificação desses compostos é mostrada na Tabela 6.

Como pode ser observado, os compostos fenólicos (Picos 6, 7, 9, 10, 14, 21 e 24) são majoritários. Também foi verificado, como na amostra R1 um pico largo com t_{RET} entre 32,0 e 34,0 minutos.

A amostra R3 apresentou um perfil cromatográfico análogo aos das três amostras anteriores. Observa-se que o composto predominante é o correspondente ao pico 22. A identificação de compostos está mostrada na tabela 7.

Foram identificados alguns compostos da classe cetona (Picos 1, 22 e 24), derivados da classe furano (Picos 4, 9 e 12), derivados do benzeno substituídos (Picos 8, 15 e 20) e predominância de compostos fenólicos (Picos 10, 11, 13, 14, 17 e 26). Nesta amostra observou-se uma maior interferência do pico largo entre 32,0 e 34,0 minutos.

A amostra R4 apresentou um cromatograma relativamente complexo com um perfil muito semelhante as das quatro amostras anteriores, com predominância do composto atribuído ao pico 6. Os compostos identificados estão indicados na Tabela 8.

Nota-se, mais uma vez a predominância de compostos fenólicos (Picos 12, 13, 15, 16, 17, 20 e 25). Neste caso a presença do pico largo, mencionado anteriormente, é mínima.

A amostra R5 apresentou um perfil cromatográfico semelhante ao apresentado por todas as amostras anteriores. Foi possível a identificação de algumas classes de compostos as quais estão discriminadas na Tabela 9, com predominância do composto relativo ao pico 19.

Identificaram-se vários compostos fenólicos, predominantes nesta matriz (Picos 11, 12, 14, 15 e 17), alguns compostos da classe cetona (Picos 1, 21 e 23), compostos da classe furano (Picos 4, 13) e derivados do benzeno (Picos 6, 9, 10, 16 e 20).

Tabela 5. Compostos identificados na amostra R1.

Pico ¹	t _{RET} ²	Composto ³	Qualidade ⁴	% A ⁵
1	3.6	nd	nd	0.9
2	3.8	Furano, 2,5-dimetil	94	1.0
3	5.6	Ácido acético, metil ester	85	0.8
4	7.7	Pirazol. 1,4-dimetil	80	8.3
5	7.9	2,4-dimetil-1-hepteno	C	1.0
6	13.0	2-furanocarboxaldeido, 5-metil	C	1.7
7	13.1	nd	nd	1.1
8	14.6	2,4-imidazolidinadiona, 3-metil	91	1.9
9	18.0	Mequinol	C	2.5
10	22.0	Fenol,2-metox-4-metil	C	3.3
11	23.4	2-furanocarboxaldeido, 5-hidroxmetil	90	4.7
12	24.1	nd	nd	1.1
13	25.0	Fenol, 4-etil-2-metox	C	0.8
14	25.9	nd	nd	0.9
15	26.3	2-metox-4-vinilfenol	C	2.4
16	27.6	Fenol-2,6-dimetox	C	4.4
17	30.7	1,2,4-trimetoxbenzeno	C	4.9
18	30.9	Trimetoxbenzeno+fenol, 2-metox-	B	1.8
19	31.0	Fenol, 2-metox-4-propil	89	1.8
20	33.1	Benzeno, 1,2,3-trimetox-5-metil	B	31.8
21	33.2	2-propanona, 1-(4-hidro-3-metoxfenil)	B	7.6
23	34.3	Etanona, 1-(3,4-dimetoxfenil)	85	3.9

24	35.7	nd	nd	0.9
25	38.3	Fenol, 2,6-dimetox-4-(2-propenil)	84	5.6
26	39.3	C ₁₁ H ₁₄ O ₄	B	0.9
27	40,0	C ₁₁ H ₁₄ O ₄	B	1,8

Tabela 6. Compostos identificados na amostra R2.

Pico ¹	t _{RET} ²	Composto ³	Qualidade ⁴	% A ⁵
1	7.7	Pirazol. 1,4-dimetil	82	7.0
2	7.9	2,4-dimetil-1hepteno	C	1.0
3	10.0	Stireno	C	1.4
4	13.0	2-furanocarboxaldeído, 5-metil	C	1.4
5	14.6	2,4- imidazolidinadiona, 3-metil	C	1.0
6	18.0	Mequinol	C	2.5
7	21.9	Fenol, 2-metox-4-metil	C	3.6
8	23.4	2-furanocarboxaldeído, 5-hidroxmetil	C	5.3
9	25.0	Fenol, 4-etil-2-metox	C	1.2
10	26.3	2-metox-4-ninilfenol	C	3,1
11	27.5	Fenol, 2,6-dimetox	C	6,1
12	30.6	1,2,4-trimetoxbenzeno	C	6,9
13	30.8	Trimetoxbenzeno + fenol, 4-(1-propenil)	B	2,3
14	31.0	Fenol, 2-metox-4-propil	C	1,9
17	33.0	Benzeno, 1,2,3-trimetox-5-metil	B	13,3
18	33.2	2-propanona, 1-(4-hidro-3-metoxfenil)	B	4,8
20	34.3	Etanona, 1-(3,4-dimetoxfenil)	84	5,7
21	35.3	Fenol, 2,6-dimetox-4-(2-propenil)	86	1,2
22	36.8	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	B	1,7
23	37.1	Benzoaldeído, 4-hidro-3,5-dimetox	90	1,5
24	38.3	Fenol, 2,6-dimetox-4-(2-propenil)	83	9,8
25	39.0	Etanona, 1-(4-hidro-3,5-dimetoxfenil)	92	1,1
26	39.3	C ₁₁ H ₁₄ O ₄	B	1,3
27	40,0	C ₁₁ H ₁₄ O ₄	B	3,9

Tabela 7. Compostos identificados na amostra R3.

Pico ¹	t _{RET} ²	Composto ³	Qualidade ⁴	% A ⁵
1	3.2	Etanona, 1-ciclopropil	87	1.2
2	3.4	n-heptanol	91	1,1
4	3.8	Furano, 2,5-dimetil	94	1.6
5	7.7	Pirazol, 1,4-dimetil	C	8.5
6	7.9	2,4-dimetil-1-hepteno	C	1,7
8	10.0	Stireno	C	3.9
9	13.0	2-furanocarboxaldeído, 5-metil	93	1.4
10	18.0	Mequinol	C	2,1
11	22.0	Fenol, 2-metox-4-metil	C	2.5
12	23.4	2-furanocarboxaldeído, 5-hidroxmetil	C	3.5
13	26.3	2-metox-4-vinilfenol	C	1,9
14	27.5	Fenol, 2,6dimetox	C	3.3
15	30.6	1,2,4-trimetoxbenzeno	C	3.7
16	30.8	Trimetoxbenzeno + fenol, 2-metox-4-(1-	B	1.5
17	31.1	Fenol, 2-metox-4-propil	C	1.5
20	33.0	Benzeno, 1,2,3-trimetox-5-metil	B	9.2
22	33.2	2-propanona, 1-(4-hidro-3-metoxfenil)	B	12.57
24	34.3	Etanona, 1-(3,4-dimetoxfenil)	86	3.6
26	38.7	Fenol, 2,6-dimetox-4-(2-propenil)	82	4,1
27	40,0	C ₁₁ H ₁₄ O ₄	B	1,2

Tabela 8. Compostos identificados na amostra R4.

Pico ¹	^t RET ²	Composto ³	Qualidade ⁴	% A ⁵
1	3.5	n-heptanol	91	1.4
3	3.8	Furano, 2,5-dimetil	94	1.9
4	5.4	Tolueno	93	1.8
6	7.7	Pirazol, 1,4-dimetil	C	11.3
7	7.9	2,4-dimetil-1-hepteno	C	2.5
8	8.7	Etilbenzeno	94	2.6
10	10.0	Stireno	C	9.1
11	13.0	2-furanocarboxaldeído, 5-metil	C	2.5
12	18.0	Mequinol	C	3.4
13	22.0	Fenol, 2-metox-4-metil	C	4.9
14	23.4	2- furanocarboxaldeído, 5-hidroxi-metil	C	4.2
15	25.0	Fenol, 4-etil-2-metox	C	1.4
16	26.3	2-metox-4-vinilfenol	C	3.0
17	27.6	Fenol,2,6-dimetox	C	5.4
18	30.6	1,2,4-trimetoxbenzeno	C	6.2
19	30.9	Trimetoxbenzeno+fenol, 2-metox-	B	2.3
20	31.1	Fenol, 2-metox-4-propil	C	1.6
22	33.1	Benzeno, 1,2,3-trimetox-5-metil	B	3.0
23	33.2	2-propanona, 1-4-hidroxi-3-metoxifenil	B	1.8
24	34.3	Etanona, 1-(3,4-dimetoxifenil)	85	4.6
25	38.3	Fenol, 2,6-dimetox-4-(2-propenil)	88	7.1
26	40,0	C ₁₁ H ₁₄ O ₄	B	2,7

Tabela 9. Compostos identificados na amostra R5.

Pico ¹	^t RET ²	Composto ³	Qualidade ⁴	% A ⁵
1	3.2	Etanona, 1-coclopropil	867	1.3
2	3.5	n-heptanol	91	1.7
4	3.8	Furano, 2.5-dimetil	92	1.8
5	3.9	Nd	nd	0.8
6	5.4	Toluene	93	1.1
7	7.7	Pirazol, 1.4-dimetil	C	4.3
8	7.9	2.4-dimetil-1-hepteno	87	3.0
9	8.8	Etilbenzeno	C	1.3
10	10.0	Stireno	C	7.0
11	18.0	Mequinol	C	0.8
12	22.0	Fenol, 2-metox-4-metil	C	1.3
13	23.4	2-furanocarboxaldeído, 5-hidroxi-metil	C	1.0
14	26.3	2-metox-4-vinilfenil	C	0.8
15	27.5	Fenol, 2,6-dimetox	C	1.9
16	30.6	1,2,4-trimetoxbenzeno	C	2.4
17	31.1	Fenol, 2-metox-4-propil	C	0.7
20	33.0	Benzeno, 1,2,3-trimetox-5-metil	B	6.9
21	33.2	2-propanona, 1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)	B	4.2
22	33.7	nd	B	1.4
23	34.3	Etanona, 1-(3,4-dimetoxifenil)	86	2.2
25	38.3	Fenol, 2,6-dimetox-4-(2-propenil)	81	4.0
26	40,0	C ₁₁ H ₁₄ O ₄	B	1,9

3.4. AMOSTRA DE MADEIRA (M)

Os compostos identificados nesta amostra (compostos fenólicos, ácidos carboxílicos, etc) compõem fumaça emitida durante o processo de pirólise a 550°C. Se for jogado ao meio ambiente como acontece nos processos de fabricação de carvão tradicionais, além de poluir, podem causar doenças e até a morte a pessoas que respirem essa fumaça. Porém, se esses compostos são recuperados na sua forma líquida, chamada na literatura de alcatrão ou bio-

óleo, podem ser usados como combustível ou insumo químico, como por exemplo: ácido pirolenhoso.

Entre as aplicações energéticas tem-se;

Queima direta em fornalhas para aplicação térmica em caldeiras ou geração de vapor.

Uso como aditivo para emulsões de petróleo pesado.

Precursor para biodiesel. Como fonte renovável de ácidos graxos o bio-óleo reage com etanol em meio básico produzindo biodiesel por esterificação de ácidos graxos (não é transesterificação por que apenas uma carboxila reage e não três como nos triglicérides).

As aplicações não-energéticas destacam-se:

Substituto parcial de fenol petroquímico em formulações de resinas fenólicas;

Aditivo alimentar na defumação;

Aditivo para produção de cimento celular;

Fertilizante de liberação lenta pode ser obtido pela reação do bio-óleo com sais de amônio e fixadores de enxofre proveniente da queima de combustíveis fósseis podem ser produzidos pela reação de bio-óleo com sais de cálcio.

Os produtos da queima dos compostos por pirólise de biomassa sempre serão: CO₂, H₂O, CO.

3.5. AMOSTRAS R1, R2, R3, R4 E R5

A adição de RRSU nos resíduos de madeira provoca aparição de compostos poluentes na fase gasosa produto da pirólise de plásticos, entre os quais podem-se mencionar os Estirenos, compostos de alta massa molecular não identificado, C₁₁H₁₄O₄, etc. Esses elementos experimentaram menor teor na fase gasosa quando a porcentagem de RRSU estava na faixa de 5-10 %. Compostos de alta massa molecular não identificados constituíram entre o 23 e 25 % dos componentes da fase gasosa analisada para a amostra contendo 25% de RRSU.

Durante a caracterização dos vapores produtos da pirólise e combustão de PET, plástico que forma parte das amostras de RRSU coletada neste trabalho, mostra que durante a pirólise do PET a concentração de estireno na fase gasosa foi 4600 mg/g e na combustão de 3900 mg/g; e tiobenzeno de 20 mg/g na pirólise e 10 mg/g na combustão. Pode-se verificar que durante a combustão ou pirólise do PET aparecem compostos poluidores que não são eliminados durante o processo.

Essa situação obriga ao uso de sistemas de lavagem de gases, visando diminuir a emissão desses poluentes ao meio ambiente. Trabalhos de otimização dos parâmetros de operação do reator usado podem ajudar a diminuir o teor de compostos poluentes na fase gasosa. Pesquisas relacionadas com a gasificação de biomassa e matérias de origem fósseis foram publicados por Mastral no ano 2002.

Uma avaliação global sobre a busca de alternativas menos poluentes para resíduos urbanos e/ou formas de retenção de poluentes devem ser estudada mais profundamente, visando mensurar com maior clareza os problemas técnicos, econômicos e ambientais decorrentes das diferentes tecnologias.

4. CONCLUSÃO

A busca de novas soluções para o aproveitamento dos resíduos urbanos é necessária e deverá ser realizado em curto prazo. A briquetagem de blendas de RRSU com resíduos de

madeira para seu uso como combustível é uma alternativa a esse problema que deverá ser avaliada de forma mais rigorosa em futuros trabalhos.

Embora os resultados experimentais tenham mostrado que a adição de RRSU evidencia a presença de compostos poluidores e nocivos para a saúde humana, tais como: compostos fenólicos, ácidos carboxílicos, e stireno, essa situação deve ser estudada de forma mais aprofundada, através de estudos de viabilidade técnica e econômica para o tratamento desses gases.

Os resultados deste trabalho são preliminares, porém mostram o caminho a seguir na procura de soluções técnicas e ambientalmente corretas para o aproveitamento dos resíduos urbanos e para a preservação do ambiente.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANTUNES, R.C., Briquetagem de carvão vegetal In: PENEDO, W.R. Produção e utilização de carvão vegetal. Belo Horizonte; CETEC, v.1, p.197-206, 1982.

BLESA, M. J.; MIRANDA, J. L.; MOLINER, R.; IZQUIERDO, M. T.; PALACIOS, J. M. Low-temperature co-pyrolysis of a low-rank coal and biomass to prepare smokeless fuel briquettes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. v 70, n. 2, p.665-677, 2003.

BRIDGWATER, A.V. Fast pyrolysis of biomass: a handbook. [S.l.]: Aston University, Bio-energy research group, UK, v.2, p.54, 2002.

CEMPRE, Compromisso Empresarial para Reciclagem, 2005.

COATES, W. Using cotton plant residue to produce briquettes. *Biomass and Bioenergy*, Elsevier. v. 18, p. 201-208, 2000.

CHAVES H.J. Introdução à Cromatografia Gás-Líquido de Alta Resolução, Dias de Sousa, Lda., 1996.

DEMIRBAS, A. Fuels Recovery from Municipal Solid and Liquid Wastes (MSLW). *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, v. 25, n. 7, p 713 – 720, 2003.

DEMIRBAS, A. SAHIN-DEMIRBAS A, DEMIRBAS AH. Briquetting properties of biomass waste materials. *Energy Sources*, v. 26, n. 1, p. 83-91, 2004.

GRIPP, W. G., Aspectos Técnicos e Ambientais da Incineração de Resíduos Sólidos Urbanos: Considerações Sobre a Proposta Para São Paulo - Escola de Engenharia de São Carlos / USP, 1998.

GULLÓN, M., ESPERANZA, M., FONT, R. Kinetic model for the pyrolysis and combustion of poly-(ethylene terephthalate) (PET) – *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2001.

JARDIM, N. S.; WELLS C. Lixo Municipal - Manual de Gerenciamento Integrado. IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas; CEMPRE - Compromisso Empresarial para Reciclagem. São Paulo, 1a ed., 1995.

KANAYAMA, P. H., Minimização de Resíduos sólidos urbanos e Conservação de Energia - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Energia e Automação Elétricas, São Paulo, 1995.

MASTRAL, F. J., ESPERANZA, E., GARCÍA, P., JUSTE, M., Pyrolysis of high-density polyethylene in a fluidised bed reactor. Influence of the temperature and residence time - Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2002.

OLIVEIRA, W. E. Introdução ao problema do lixo. Revista DAE, v.74, p. 58-69, 2002.

PEREIRA JUNIOR, V. B. Alternativas para a Co-Geração de Energia de Uma Indústria de Chapas de Fibra de Madeira, Botucatu-SP, 2001.

QUIRINO, W. F. Características e Índice de combustão de briquetes de carvão vegetal. Piracicaba: ESALQ, 1991, 64p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal).

SALAME, J. E. F. Estudo básico para briquetagem de carvão vegetal. Ouro Preto. Escola de Minas e Metalurgia, 1992,19p.

SARTORI, M. M. e LEÃO A.L. Otimização da Produção de Energia e Biomassa do Resíduo de Colheita em Variedades de Cana de Açúcar, Instituto Agrônomo de Botucatu, 2001.

SECRETARIA DO ESTADO DO MEIO AMBIENTE. CETESB. A Cidade e o lixo. São Paulo: SMA:CETESB; 1998.

SINGH R. N. Equilibrium moisture content of biomass briquettes. Biomass and Bioenergy, Elsevier. v. 26,n. 3, p. 251-253, 2004.

SOARES, R.V. Queimas Controladas: Prós e Contras. *Anais/IPEF*: 6-10, ABRIL, 1995.

TILLMAN, D. A., ROSSI, A., VICK, K. M., Incineration of Municipal and Hazardous Solid Wastes - New York - Academic Press, 1989.

VALE, A. T., BRASIL, M. A. M., CARVALHO, C. M., VEIGA, R. A. Produção De Energia Do Fuste De Eucalyptus Grandis Hill Ex-Maiden E Acacia Mangium Willd Em Diferentes Níveis De Adubação - CERNE, v.6, n.1, p.083-088, 2000.