

## CARACTERIZAÇÃO CROMATOGRÁFICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS PRESENTES NOS RESÍDUOS SÓLIDOS PROVENIENTES DE INDÚSTRIA DE RECICLAGEM DE PAPEL E SUA APLICAÇÃO NA PRODUÇÃO DE BRIQUETES DE CARVÃO VEGETAL

Anelise Schneider e Carin von Mühlen\*

Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Feevale, Rod. RS-239, 2755, 93352-000 Novo Hamburgo – RS, Brasil

Recebido em 7/1/11; aceito em 12/4/11; publicado na web em 29/6/11

CHROMATOGRAPHIC CHARACTERIZATION OF ORGANIC COMPOUNDS DERIVING FROM SOLID RESIDUES OF RECYCLE PAPER INDUSTRY AND ITS APPLICATIONS TO VEGETABLE CHARCOAL BRIKET PRODUCTION. Recycling of paper in industrial scale has become an established practice worldwide. In this work, organic compositions of three different kinds of sludge generated in recycle paper industry were studied, and the incorporation of one of those sludge in briquet was also investigated. The characterization of organic compounds in sludge samples and briquet was performed using Gas Chromatography coupled with Mass Spectrometry after a Soxhlet extraction. Different chemical classes were identified in each type of sludge, but just the sludge composed by cellulose residue did not presented polyaromatic hydrocarbons. Four formulations of sludge incorporated with charcoal for briquet production were evaluated.

Keywords: recycle paper sludge; agglutinant, GC/MS.

### INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a reciclagem de papel em escala industrial tornou-se uma atividade estabelecida, não apenas por ser uma prática economicamente interessante, mas também por diminuir o consumo de recursos naturais não renováveis e impedir seu acúmulo em aterros sanitários.<sup>1</sup> O Brasil recicla 3 milhões de toneladas de papel por ano, o que corresponde a 44,7% do consumo aparente nacional.<sup>2</sup> Porém, o resíduo gerado após o processo de reciclagem de papel ainda é um problema que não possui solução efetiva e implementada. Dados do Relatório sobre a gestão de resíduos industriais no Estado do Rio Grande do Sul demonstram que a geração de resíduos sólidos industriais não perigosos do setor industrial é de 2.174.682 t/ano, sendo que as indústrias de papel e celulose representam a quarta maior contribuição, totalizando 11,66% da geração total destes resíduos.<sup>3</sup> Os resíduos sólidos e líquidos provenientes do processo de reciclagem do papel são compostos essencialmente por fibras de papel rejeitadas no processo, rejeito do destintamento, da lavagem do papel e do lodo biológico proveniente do tratamento biológico da água residuária, além de volumes consideráveis de água a ser tratada.<sup>4,5</sup> Na reciclagem são utilizadas diferentes classificações de aparas, que na sua composição apresentam cargas e aditivos, tais como cola, caulim (aluminossilicatos), sulfato de alumínio, amido e anilinas, adesivos e látex.<sup>6</sup> Também é comum a presença de pigmentos, que interferem na alvura do papel. Estas cargas e aditivos, que são removidos ao longo do processo, são encaminhados à Estação de Tratamento de Efluentes (ETE), gerando posteriormente os resíduos sólidos da ETE (RSE), que são geralmente classificados como Classe II, segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (NBR 10.004: 200).<sup>6</sup> O principal destino desses resíduos sólidos tem sido a disposição em aterros industriais.

Os produtos tóxicos ao ambiente encontrados em efluentes da indústria do papel eram, até pouco tempo atrás, associados a com-

postos organoclorados provenientes do processo de branqueamento do papel.<sup>7,8</sup> Entretanto, buscando a diminuição da geração de resíduos tóxicos, esse processo de branqueamento tem sido substituído por outros processos, tais como branqueamento com ozônio, sulfito, ou peróxido de hidrogênio, o que também inclui a indústria de reciclagem de papel, alterando completamente as características dos rejeitos gerados.<sup>8,9</sup> Além disso, a indústria de reciclagem de papel produz resíduos do destintamento, que agrega contaminantes ao efluente.<sup>10</sup> Somado a essas características, dependendo das variações do valor de mercado, as indústrias de reciclagem de papel muitas vezes utilizam a celulose branqueada como matéria-prima, passando a produzir um lodo composto basicamente por celulose rejeitada contendo pequenas manchas. Esse tipo de lodo apresenta o mesmo destino do lodo de aparas, apesar de suas características diferenciadas.

Nos estudos enfocados no reuso de lodo da indústria de papel são apresentadas avaliações de nutrientes e metais,<sup>11</sup> visando a aplicação desse material no solo, ou avaliação de propriedades físico-químicas para reuso como matéria-prima do processo de produção de papel,<sup>12</sup> ou ainda a incorporação a paletes verdes de madeira,<sup>13</sup> porém esses estudos não levam em consideração a presença de poluentes orgânicos.

O briquete de carvão vegetal consiste em material particulado fino de carvão vegetal aglutinado em peças compactas, que pode ser produzido tanto a partir de resíduo em pó de carvão vegetal quanto a partir de carvão moído. Esse material pode ser até seis vezes mais eficiente que a lenha, em termos de poder calorífico.<sup>14</sup> No Brasil, esse material é largamente usado nas indústrias e em fornos de padarias, já nos Estados Unidos e Europa é mais empregado no uso doméstico em lareiras.<sup>15,16</sup> Na produção de briquetes de carvão vegetal usa-se normalmente um aglutinante (cola) para manter o empacotamento. Em princípio, qualquer adesivo pode ser utilizado como aglutinante, sendo a escolha feita geralmente em função do custo e da qualidade final desejada. Dependendo do uso final, os briquetes não devem ser confeccionados com aglutinantes poluentes ou emissores de fumaça. O estudo do melhor material ligante é de fundamental importância no processo de briquetagem. O aglutinante não deve prejudicar

\*e-mail: carin@fevale.br

as características energéticas do carvão, diminuindo o rendimento calorífico, aumentando o teor de voláteis e cinzas, ou mesmo, ser usado em proporções que seu gasto inviabilize economicamente o briquete.<sup>17</sup> O lodo produzido, tanto na reciclagem de papel quanto no processamento da celulose pura, apresenta um elevado teor de celulose (usada como aglutinante) e sabendo que a presença de manchas não inviabilizaria sua utilização para incorporação ao briquete, a sua aplicação para esse fim é promissora.

Apesar da avaliação de poluentes orgânicos em lodo de estações de tratamento de águas residuárias já ser uma prática estabelecida em diversos países,<sup>18</sup> não foram encontrados trabalhos relacionados à identificação desses compostos em lodo de reciclagem de papel. Para realizar essa caracterização, as técnicas para a pré-concentração de poluentes ambientais em amostras sólidas mais comumente empregadas são a extração por Soxhlet, extração com sonicação, extração acelerada por solventes (*Accelerated Solvent Extraction*, ASE), extração com fluido supercrítico (*Supercritical Fluid Extraction*, SFE), entre outras.<sup>19</sup> A extração por Soxhlet apresenta inúmeras limitações, tais como a formação de artefatos e o elevado tempo de extração. Entretanto, pode apresentar resultados de recuperação superiores às demais técnicas, dependendo do tipo de amostra e dos analitos envolvidos. As extrações por ASE e SFE são mais rápidas, entretanto, requerem uma instrumentação dedicada, com custo muitas vezes elevado para ser adquirido por laboratórios de monitoramento ambiental. Para identificação de compostos orgânicos desconhecidos em amostras ambientais complexas, a ferramenta analítica mais tradicionalmente utilizada é a cromatografia gasosa, especialmente quando acoplada à espectrometria de massas (GC/MS).<sup>7,20</sup>

Nesse trabalho, foi realizada a identificação de compostos orgânicos presentes em três diferentes amostras de lodo provenientes de uma indústria de reciclagem de papel. O lodo que apresentou a menor contaminação aparente foi utilizado para incorporação a briquete de carvão vegetal. Foram testadas diferentes formulações, avaliando-se os compostos orgânicos presentes nos briquetes produzidos.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Materiais e métodos

As amostras de lodo de celulose, lodo de aparas e lodo biológico foram coletadas diretamente na indústria de reciclagem de papel, em frascos de vidro âmbar cobertos com papel alumínio e tampados com tampa rosca. As amostras foram conservadas sob refrigeração por 48 h antes da extração.

Os solventes utilizados para a extração e concentração das amostras foram acetona e hexano grau P.A., adquiridos da Merk (Darmstadt, Alemanha). Foram utilizados cartuchos para extração por Soxhlet (Whatman, CAT n° 2800338) e sulfato de sódio anidro, (Labsynth, Diadema, São Paulo). Os cartuchos foram previamente extraídos com o solvente de extração usado para as amostras. Uma mistura padrão de alcanos lineares entre C<sub>8</sub> e C<sub>25</sub> foi adquirida da Accu Standards (New Haven, EUA). Para a concentração da amostra foi usado o evaporador rotatório da marca Quimis (Diadema, São Paulo). A análise cromatográfica foi realizada em um cromatógrafo GC/MS marca Shimadzu (Kyoto, Japão) modelo QP5050A.

### Extração do lodo e do briquete

Para a extração por Soxhlet foi utilizada a metodologia EPA 3540C, usando cerca de 10 g de amostra e acetona e hexano na proporção 1:1 v/v. Os extratos obtidos foram concentrados em evaporador rotatório, passaram por uma coluna contendo cerca de 10 g de sulfato de sódio anidro, e cada extrato foi transferido para um

balão volumétrico de 10 mL. O volume final do balão foi ajustado usando o mesmo solvente da extração. Para a obtenção do branco do processo, foi realizada a extração de um cartucho sem amostra, usando o mesmo tempo de extração e volume de solvente adotado para as amostras. Todas as extrações foram realizadas em triplicata.

### Análise por GC/MS

Os extratos obtidos foram analisados por GC/MS seguindo a programação a seguir: 1 µL de amostra foi injetada com *split* de 1:20 em uma coluna ZB-5MS da Phenomenex (Torrance, USA) (5% fenil em metil siloxano) de 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm. O gás de arraste empregado foi He, a uma vazão de 1 mL/min. As temperaturas do injetor e da interface foram de 280 °C. A rampa de aquecimento do forno iniciou a 40 °C, sendo aquecido a 1 °C/min até 100 °C, posteriormente a 20 °C/min até 275 °C, permanecendo nessa temperatura por 10 min, seguido de um aquecimento a 10 °C/min até 300 °C, onde permaneceu por 10 min. O detector de espectrometria de massas operou com impacto eletrônico de 70 eV, em uma faixa de varredura de *m/z* entre 35 e 450 Daltons. A identificação tentativa dos compostos foi realizada usando-se a similaridade dos espectros de massas experimentais com a biblioteca NISTMS (valores de similaridade superiores a 80% dos espectros), e o tempo de retenção de padrões autênticos de n-alcenos.

### Incorporação do lodo ao briquete

O briquete padrão foi produzido conforme o procedimento industrial convencional, usando carvão vegetal moído até uma granulometria específica e uma liga de aglutinante desenvolvida pelo fabricante. O pó de carvão e o aglutinante foram misturados em tanques plásticos e compactados, usando uma prensa industrial artesanal.

Testou-se a incorporação do lodo usando a proporção de aglutinante (5%) padrão do processo, e incorporando 30% de lodo (30C). Testou-se, também, o uso do lodo como material aglutinante, na proporção de 30 e 50% (30S e 50S, respectivamente), sem o uso do aglutinante industrial. As formulações estão descritas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Formulações para a incorporação do lodo de celulose no briquete de carvão

Amostra	% carvão	% lodo	% aglutinante
Padrão	95	0	5
30S	70	30	0
30C	65	30	5
50S	50	50	0

Após a produção do briquete as amostras foram para a estufa na temperatura de 60 °C por 2 h e armazenadas em dessecador. A extração e caracterização cromatográfica seguiram os mesmos procedimentos adotados para o lodo bruto. A caracterização inicial do material produzido foi realizada conforme o procedimento de controle de qualidade da empresa.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização cromatográfica dos lodos

As Figuras 1 a 3 apresentam os cromatogramas obtidos para o extrato de lodo de aparas, lodo de celulose e lodo biológico, respectivamente. Os compostos detectados nas amostras estão apresentados

na Tabela 2. Dentre estes, 10 foram identificados com padrão externo, e para os outros 22 compostos utilizou-se a similaridade dos espectros de massas experimentais com a biblioteca NISTMS.

No extrato de lodo de aparas foram identificados 20 compostos, entre eles, diversos hidrocarbonetos alifáticos e ftalatos (picos 19, 29 e 30). O dietilftalato é o mais comum entre os ftalatos e empregado como plastificante em plásticos, e como aditivo em tintas, adesivos, corantes, etc.<sup>21</sup> Esse composto tem potencial de acumulação em

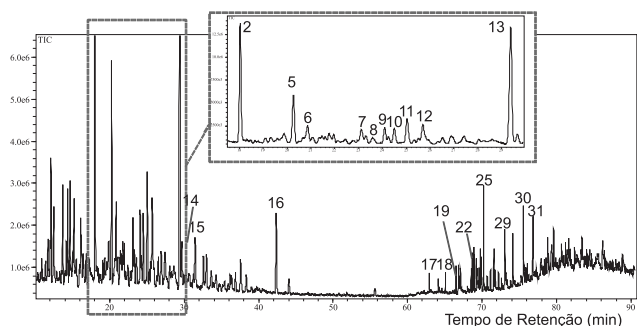


Figura 1. Cromatograma típico obtido por GC/MS para o extrato de lodo de aparas

plantas, além de ser tóxico para organismos do solo.<sup>22</sup> Os ftalatos não foram encontrados nos cromatogramas do branco do processo de extração, o que sugere que não sejam provenientes do processo de extração das amostras. A coleta foi realizada em frascos de vidro sem contato com material plástico, visando reduzir contaminações pela amostragem. A área do pico do dietilftalato (pico 19) no extrato de lodo de celulose foi cerca de 30% inferior à área desse pico observado no lodo de aparas. Essa diferença foi ainda maior para os picos do bis-(2-metilpropil)ftalato (22%) e dibutilftalato (5%). Isso

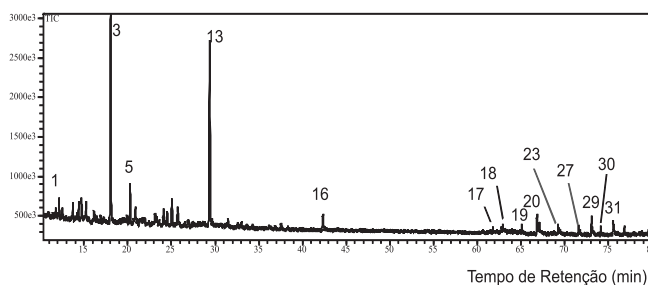


Figura 2. Cromatograma típico obtido por GC/MS para o extrato de lodo de celulose

Tabela 2. Compostos identificados nas três amostras de lodo

Pico	Tempo de retenção (min)	Composto	Fórmula química	Lodo de aparas	Lodo de celulose	Lodo biológico
1	9.837	nonano*	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>		X	
2	18.008	2,6-dimetiloctano	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	X		
3	18.038	decano*	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>		X	X
4	20.239	1-metil-3-(metiletil)-ciclopentano	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	X		
5	20.274	2,6-dimetilnonano	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	X	X	
6	20.843	2-metil-1-octanol	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> O	X		
7	23.106	deca-hidronaftaleno	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	X		
8	23.317	dietilcicloexano	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	X		
9	24.075	5-metildecano	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	X		
10	24.491	4-metildecano	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	X		
11	25.016	2-metildecano	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	X		
12	25.691	3-metildecano	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	X		
13	29.380	undecano*	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	X	X	X
14	29.663	2-metildeca-hidronaftaleno	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub>	X		
15	31.452	2,6,10-trimetildodecano	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	X		
16	42.318	dodecano*	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	X	X	
17	62,95	tetradecano*	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	X	X	
18	64,99	pentadecano*	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	X	X	X
19	66.827	dietilftalato	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	X	X	X
20	67,01	hexadecano*	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>		X	
21	68.642	di-isopropilnaftaleno	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub>			X
22	68.950	6-metil-1-(6-metil-ciclo-heptatrien-1-il)-ciclo-heptatrieno	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub>	X		X
23	69,215	heptadecano*	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>		X	
24	69.873	di-isopropilnaftaleno	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub>			X
25	70.225	tetrametilfenilbiciclo heptadieno	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub>	X		X
26	71.148	antraceno	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>			X
27	71,595	octadecano*	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>		X	
28	72.221	2-etil-9-10-antracendiol	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>			X
29	73.071	bis-(2-metilpropil)ftalato	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	X	X	X
30	75.541	dibutilftalato	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	X	X	X
31	76.827	eicosano*	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	X	X	X

\*Compostos identificados com padrão externo

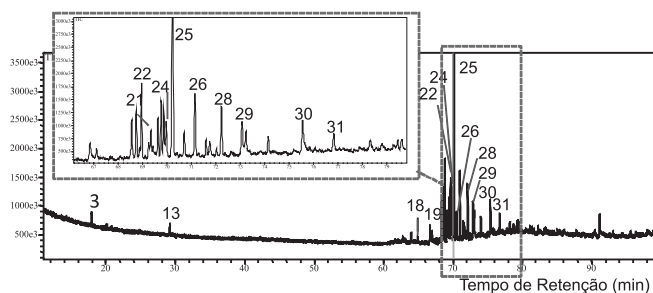


Figura 3. Cromatograma típico obtido por GC/MS para o extrato de lodo biológico

indica que os ftalatos provavelmente sejam provenientes das aparas de papel, e não da celulose. Vale ressaltar que os tanques e tubulações do processamento do papel não são limpos quando diferentes matérias-primas são empregadas.

O lodo biológico apresentou áreas de pico semelhantes ao lodo de aparas para o dietilftalato e butilftalato, já para o bis-(2-metilpropil) ftalato a área do pico foi o dobro da área desse pico no extrato do lodo de aparas, sugerindo uma concentração duas vezes maior desse composto. Nessa amostra de lodo, também foram detectados hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) (picos 21 e 24) derivados do naftaleno, entre os 12 compostos identificados. Tanto alcanos quanto HPAs já foram previamente detectados em papel reciclado<sup>23</sup> e também foram encontrados no efluente líquido proveniente de estações de tratamento de efluentes de indústrias de reciclagem,<sup>10</sup> dentre outros poluentes ambientais. Não foram encontradas na literatura referências relacionadas à caracterização de poluentes orgânicos nesse tipo de lodo industrial.

No extrato de lodo de celulose foram encontrados 14 compostos, sendo eles hidrocarbonetos alifáticos e ftalatos, ao passo que no extrato do lodo biológico foram detectados 12 compostos, entretanto, além dos hidrocarbonetos alifáticos, também compostos poliaromáticos, tais como antraceno, di-isopropilnaftaleno, ftalatos e um composto majoritário aromático, tetrametilfenilbiciclo-heptadieno. A presença desses compostos limita a aplicação segura desse lodo na produção de briquete, pois alguns deles apresentam potencial mutagênico e elevada toxicidade ambiental. Entretanto, somente estudos quantitativos poderiam revelar de maneira mais precisa o potencial toxicológico dessas substâncias nesse lodo, apesar de que a concentração pode ser bastante variável de uma batelada de lodo para outra.

Na literatura são encontrados diversos trabalhos sobre a presença de poluentes orgânicos em lodo de estações de tratamento de esgoto,<sup>18</sup> cujo universo de classes químicas é muito mais amplo, entretanto, não foram encontrados trabalhos referentes a lodo proveniente da indústria de reciclagem de papel. Vale ressaltar que no presente trabalho não foram detectados compostos organoclorados nas amostras estudadas.

### Produção dos briquetes

Com base nos resultados obtidos, o lodo de celulose apresentou maior potencial para uso agregado ao briquete, devido à presença de um número reduzido de poluentes orgânicos semivoláteis. Esse material foi avaliado para aplicação como carga e como aglutinante diretamente no processo industrial, nas proporções apresentadas na Tabela 1. Todos os briquetes produzidos atenderam aos critérios de qualidade da indústria produtora de briquete, em termos de poder calorífico. A produção de fumaça e fuligem aumentou sensivelmente com a adição de lodo a 30 e 50%. A massa média por peça de briquete produzido não foi significativamente alterada com a incorporação do lodo. A substituição do aglutinante industrial por lodo de celulose puro

foi satisfatória no processamento do briquete, não sendo necessária a utilização dos dois aglutinantes em conjunto.

### Caracterização cromatográfica dos briquetes produzidos

O briquete produzido passou pelo mesmo processo de extração e caracterização apresentado para o lodo, a fim de se avaliar a retenção dos compostos no carvão. As Figuras 4 a 7 apresentam os cromatogramas obtidos para esses extratos. Os picos identificados nessas amostras por GC/MS estão listados na Tabela 3.

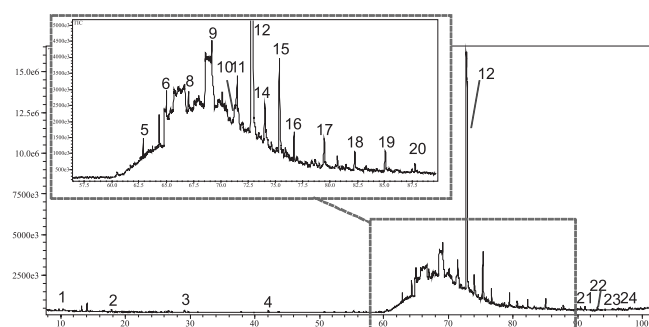


Figura 4. Cromatograma típico obtido do extrato de carvão padrão

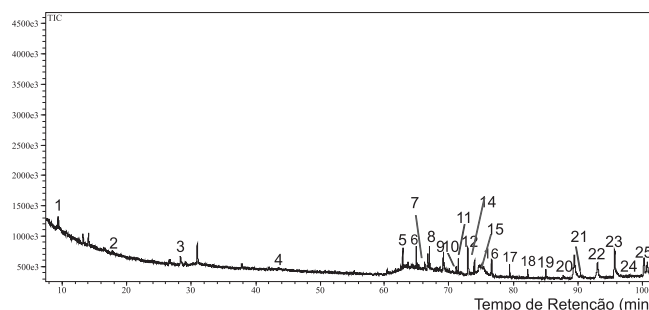


Figura 5. Cromatograma típico obtido do extrato de carvão 50S

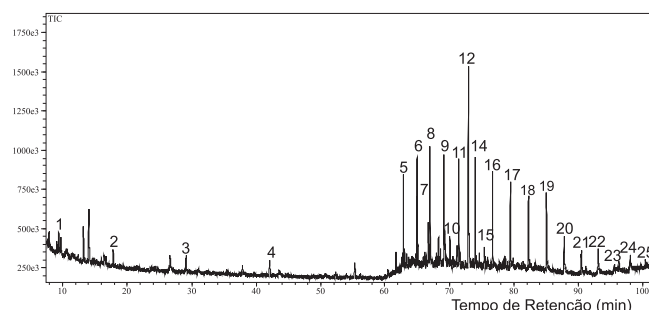


Figura 6. Cromatograma típico obtido do extrato do carvão 30S

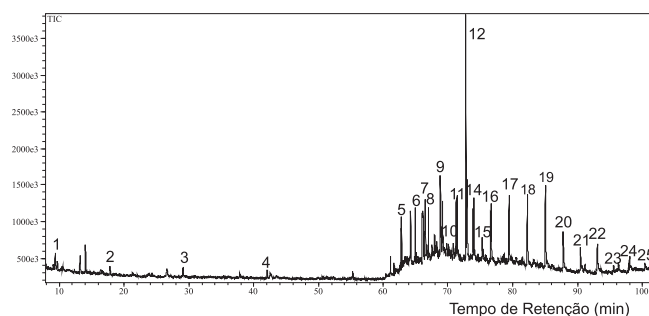


Figura 7. Cromatograma típico obtido do extrato do carvão 30C

**Tabela 3.** Relação de compostos detectados nas amostras de carvão briquete

Pico	Tempo de retenção	Composto	Fórmula química	P	50S	30S	30C
1	9,835	nonano*	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	x	x	x	x
2	18,038	decano*	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	x	x	x	x
3	29,380	undecano*	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	x	x	x	x
4	42,000	dodecano*	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	x	x	x	x
5	62,873	tetradecano*	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	x	x	x	x
6	64,999	pentadecano*	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	x	x	x	x
7	66,558	dietilftalato	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>		x	x	x
8	67,022	hexadecano*	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	x	x	x	x
9	69,144	heptadecano*	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	x	x	x	x
10	71,283	antraceno	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	x	x	x	x
11	71,475	octadecano*	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	x	x	x	x
12	73,004	bis(2-metilpropil)ftalato	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	x	x	x	x
13	73,858	metilnonadecano	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>				x
14	74,018	nonadecano*	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	x	x	x	x
15	75,377	dibutilftalato	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	x	x	x	x
16	76,697	eicosano*	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	x	x	x	x
17	79,44	heneicosano*	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	x	x	x	x
18	82,266	docosano*	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub>	x	x	x	x
19	85,029	tricosano*	C <sub>23</sub> H <sub>48</sub>	x	x	x	x
20	87,692	tetracosano*	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	x	x	x	x
21	90,392	pentacosano*	C <sub>25</sub> H <sub>52</sub>	x	x	x	x
22	93,008	hexacosano*	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub>	x	x	x	x
23	95,540	heptacosano*	C <sub>27</sub> H <sub>56</sub>	x	x	x	x
24	97,914	octacosano*	C <sub>28</sub> H <sub>60</sub>	x	x	x	x
25	100,333	nonacosano*	C <sub>29</sub> H <sub>62</sub>		x	x	

\*Compostos identificados com padrão externo

O extrato de carvão padrão apresentou uma banda complexa não resolvida na região entre 60 e 80 min (Figura 4). A maior parte desses compostos foi identificada como alcanos lineares. O perfil de alcanos lineares também pode ser observado nos cromatogramas com adição de lodo (Figuras 5 a 7), porém a banda complexa foi reduzida devido à diminuição da proporção de carvão nas formulações. Os alcanos lineares leves (C<sub>9</sub> a C<sub>11</sub>) identificados no lodo de aparas também foram identificados no carvão padrão. Apesar disso, os alcanos lineares de maior massa molecular identificados no briquete de carvão padrão foram também identificados nas misturas, com exceção do nonacosano que estava presente em baixas concentrações, dificultando a sua identificação em todas as amostras. Alcanos leves encontrados no lodo de celulose representados pelos picos de 1 a 4 também foram identificados nos carvões. O pico do antraceno (pico 10) apresentou áreas próximas ao limite de detecção, entretanto, é um hidrocarboneto poliaromático que pode ser produzido no processo de fabricação do carvão, o que justificaria sua presença em todas as formulações.

O pico 7, dietilftalato, foi identificado apenas nos extratos contendo lodo, ao passo que os outros dois ftalatos identificados no lodo bruto (picos 12 e 15) foram também identificados no carvão padrão. A mistura entre o carvão e o aglutinante na indústria é realizada em tanques plásticos, o que pode ser a fonte da contaminação por esses compostos. Entretanto, as fontes de ftalatos são bastante variadas, sendo que a contaminação ambiental por esse tipo de composto deve ser avaliada com cautela.

A concentração de hidrocarbonetos pesados foi reduzida no extrato carvão 50S (Figura 5), por apresentar o menor teor de carvão

vegetal, em relação às demais formulações. Não foram encontradas aplicações similares na literatura, nas bases de dados pesquisadas (*Web of Science, Science Direct, Scielo*).

## CONCLUSÕES

Foi possível realizar a identificação de compostos orgânicos nas amostras de lodo de celulose, lodo de aparas e lodo biológico usando extração por soxhlet e análise por GC/MS. Nas três amostras foram detectados majoritariamente hidrocarbonetos alifáticos, entretanto, no lodo biológico e lodo de aparas foram identificados hidrocarbonetos poliaromáticos, sendo que alguns deles apresentam elevada toxicidade e potencial mutagênico. Por esse motivo, apenas o lodo de celulose foi utilizado para a produção de briquete, usando 3 formulações diferentes. A formulação usando 50% de carvão vegetal e 50% de lodo de celulose apresentou a menor concentração de hidrocarbonetos provenientes do carvão, devido à menor concentração de carvão na formulação. Apesar de todas as formulações terem sido aprovadas pela indústria produtora de briquete, ensaios mais específicos quanto ao poder calorífico do material produzido serão realizados em uma próxima etapa.

## AGRADECIMENTOS

À PSA Indústria de Papel S/A pelo fornecimento das amostras de lodo, à Carvãozito pela produção e teste dos briquetes. Esse projeto foi financiado com recursos do Edital Universal 2008 do CNPq e com uma bolsa de iniciação científica da Universidade Feevale.

## REFERÊNCIAS

1. Gonzalez, S.; Zapor, C.; *Papermaker* **2000**, 8, 21.
2. <http://www.bracelpa.org.br/bra2/?q=node/172>, acessada em Dezembro 2010.
3. FEPAM; *Relatório sobre a geração de resíduos sólidos industriais no estado do Rio Grande do Sul*, 2003, <http://www.fepam.rs.gov.br/biblioteca/rsi.asp>, acessada em Dezembro 2010.
4. Gea, T.; Artola, A.; Sanchez, A.; *Bioresour. Technol.* **2005**, 96, 1161.
5. Boni, M. R.; D'Aprile, L.; de Casa, G.; *J. Hazard. Mater.* **2004**, B108, 125.
6. ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas; *Resíduos Sólidos - Classificação: NBR 10.004:2004*. 2004.
7. Oliveira, E. C.; Peralba, M. C. R.; Caramão, E. B.; *J. Sep. Sci.* **2002**, 25, 356.
8. Ali, M.; Sreekrishnan, T. R.; *Adv. Environ. Res.* **2001**, 5, 175.
9. Bowrona, L. K.; Munkittricka, K. R.; McMasterb, M. E.; Tetreaultb, G.; Hewittb, L. M.; *Aquat. Toxicol.* **2009**, 95, 117; <http://www.epa.gov/nsr/ghgdocs/pulpandpaper.pdf>, acessada em Dezembro 2010.
10. Terasaki, M.; Fukazawa, H.; Tani, Y.; Makino, M.; *Environ. Pollut.* **2008**, 151, 53; Raj, A.; Reddy, M. M. K.; Chandra, R.; Purohit, H. J.; Kapley, A.; *Biodegradation* **2007**, 18, 783.
11. Ribeiro, P.; Albuquerque, A.; Quinta-Nova, L.; Cavaleiro, V.; *Resour. Conserv. Recy.* **2010**, 54, 1303; Filiatrault, P.; Camiré, C.; Norrie, J. P.; Beauchamp, C. J.; *Resour. Conserv. Recy.* **2006**, 48, 2009.
12. Ochoa de Alda, J. A. G.; *Resour. Conserv. Recy.* **2008**, 52, 965.
13. Kim, S.; Kim, H.-J.; Park, J. C.; *Resour. Conserv. Recy.* **2009**, 53, 674.
14. <http://www.ipaussubriquetes.com/VantagensdoBriquete>, acessada em Maio 2011.
15. Saidur, R.; Abdelaziz, E. A.; Demirbas, A.; Hossain, M. S.; Mekhilef, S. J.; *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2011**, 15, 2262.
16. <http://briquetes.com.br/index.php?pg=utilizacao>, acessada em Dezembro 2010.
17. Antunes, R. C.; *Briquetagem de carvão vegetal. Produção e Utilização de Carvão Vegetal*, CETEC: Belo Horizonte, 1982.
18. Clarke, B. O.; Smith, S. R.; *Environ. Int.* **2011**, 37, 226.
19. Gnoatto, S. C. B.; Bassani, V. L.; Coelho, G. C.; Schenkel, E. P.; *Quim. Nova* **2007**, 30, 304; Hawthorne, S. B.; Grabanski, C. B.; Martin, E.; Miller, D. J.; *J. Chromatogr. A* **2000**, 892, 421; Webster, G. R. B.; *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (2006), DOI: 10.1002/9780470027318.a0864.
20. Guitart, C.; Readman, J. W.; *Anal. Chim. Acta* **2010**, 658, 32; Bergknut, M.; Kucera, A.; Frech, K.; Andersson, E.; Engwall, M.; Rannug, U.; Koci, V.; Andersson, P. L.; Haglund, P.; Tysklind, M.; *Environ. Toxicol. Chem.* **2007**, 26, 208.
21. Abad, E.; Martínez, K.; Planas, C.; Palacios, O.; Caixach, J.; Rivera, J.; *Chemosphere* **2005**, 61, 1358.
22. Madsen, T.; Kristensen, P.; Samsø-Petersen, L.; Törslöv, J.; Rasmussen, J. O.; *Resumo apresentado na Specialty Conference on Management and Fate of Toxic Organics in Sludge Applied to Land*, Copenhagen, Dinamarca, 1997.
23. Nerín, C.; Asensio, E.; *Anal. Chem. Acta* **2004**, 508, 185.