

CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUO PROVENIENTE DA PRODUÇÃO DE BREU E TEREBINTINA A PARTIR DA GOMA RESINA DE *Pinus sp.* E IMPLICAÇÕES AMBIENTAIS ADVINDAS DA SUA UTILIZAÇÃO PARA FINS DE PRODUÇÃO DE ENERGIA

Juliana Esteves Fernandes Cieslinski

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP/Itapeva

Rua Geraldo Alckmin, 519 – Bairro Vila Nossa Sra. de Fátima – Itapeva/SP –

jefernandes@itapeva.unesp.br

RESUMO

A extração da goma resina tem adquirido espaço no Brasil e uma das atividades mais lucrativas neste ramo é a sua destilação para produção de breu e terebintina. Além disso, esse processo apresenta, na fase de pré-filtragem, um resíduo composto por sólidos grosseiros como acículas e cascas que pode ser utilizado como combustível para geração de vapor para o próprio processo produtivo. Contudo, há a emissão de poluentes atmosféricos indesejáveis que devem ser monitorados e controlados. Resultados de caracterização energética na ordem de 26000 kJ/kg demonstraram que o presente resíduo apresenta grande vantagem para queima direta com fins de geração de vapor. Mas, com relação a sua implicação no meio ambiente advinda com a emissão de poluentes, observou-se que os limites estabelecidos pelo Conama foram ultrapassados nas diferentes queimas realizadas, o que denota a necessidade de controle desses poluentes através de equipamentos de controle ambiental.

Palavras-chave: goma resina, biomassa, poluentes atmosféricos.

INTRODUÇÃO

A produção de oleoresina é uma atividade extremamente rentável em função do alto valor agregado de seus principais subprodutos, o breu e a terebintina. Desde a década de 80, o Brasil já extrai resina de florestas de *Pinus sp.* e, a partir de 2008, já participa ativamente do cenário de exportação mundial de goma resina (REVISTA DA MADEIRA, 2008).

Entretanto, a partir do processo de destilação da goma resina para obtenção de breu e terebintina há a coleta de um resíduo composto por sólidos grosseiros como acículas, lascas de tronco e cascas, provavelmente recolhido juntamente com a goma no momento da sua extração na área florestal.

Este resíduo se aglomera em tambores nas indústrias até que são dispostos em aterro sanitário, o que causa uma preocupação ambiental pois, com todas as

mudanças no meio ambiente e o esgotamento dos recursos naturais, a necessidade de se pensar em aproveitamento de resíduos gerados nos processos industriais é eminente. Há alguns anos, os estudos de maneiras para aproveitamento desses resíduos e o gerenciamento ambiental dos mesmos tem crescido, pois de nada adianta aproveitar o resíduo sem gerenciar o quanto o meio ambiente em que se encontra está ou será afetado com sua utilização para outros fins.

Uma proposta de utilização desse resíduo seria a sua queima direta para geração de vapor para o próprio processo produtivo de obtenção do breu e terebintina, restando apenas analisar suas características energética e ambiental para atestar sua viabilidade.

Processo de separação de breu e terebintina provenientes da goma resina de *Pinus sp.*

A resina das coníferas (particularmente *Pinus sp.*) é composta por vários ácidos resínicos, tendo como principal deles o ácido abiético que, após o processo de destilação pelo qual passa a resina, separa-se em terebintina e breu. O primeiro componente é um líquido oleoso, transparente, rico em α e β pineno, que são compostos cíclicos aromáticos que permitem a sua utilização como matéria prima em um grande número de produtos, tais como acetato de terpenila, isobornila, terpineol, que serão utilizados na indústria de fragrâncias e perfumaria. Além destes, a terebintina também participará da produção de vitaminas, componentes de inseticidas naturais, entre outros. O breu, sólido amarelado, obtido da goma resina, é utilizado na produção de colas para a fabricação de papel, tintas e vernizes, adesivos, borrachas sintéticas, etc.

O fluxograma do processo industrial de separação do breu e da terebintina a partir da goma resina de *Pinus sp.* encontra-se demonstrado na Figura 1.

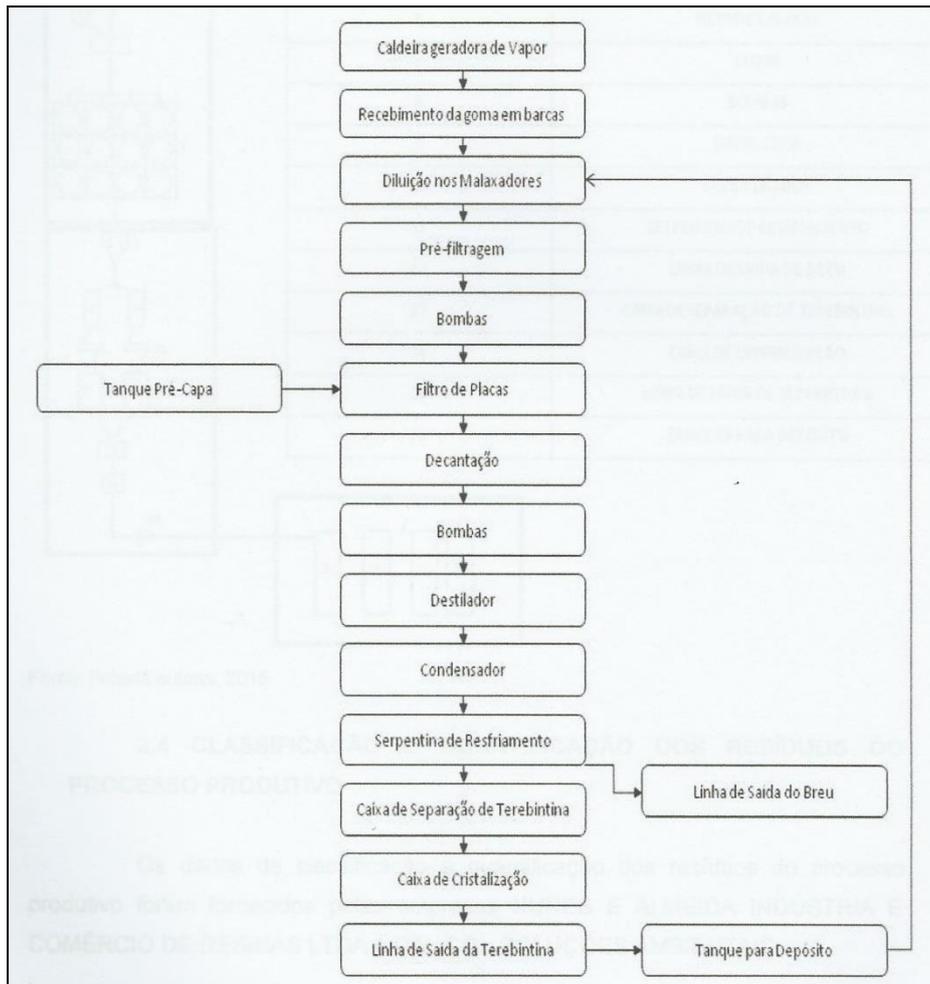


Figura 1: Fluxograma industrial da separação de breu e terebintina da goma resina de *Pinus sp.*

Na etapa de pré-filtragem são retirados os sólidos grosseiros como acículas, lascas de tronco e cascas, formando o resíduo foco de estudo deste trabalho.

A separação do breu e da terebintina ocorre no destilador. O breu é o componente sólido e a terebintina (líquido) continua no processo, passando pelo condensador, caixa de separação, caixa de cristalização e, por último enviada aos tanques de depósito. Na caixa de separação ocorre a separação entre a água restante do processo e a terebintina. Na caixa de cristalização é realizada a purificação da terebintina com sal grosso, que neste momento, já está pronta para venda, sendo encaminhada para os tanques de depósito ou carregada em caminhões para transporte.

Caracterização energética do resíduo sólido resultante da etapa de pré-filtragem do processo de separação do breu e da terebintina a partir da goma resina de *Pinus sp.*

Uma biomassa, como o resíduo sólido resultante da pré-filtragem da goma resina em questão, é uma fonte de energia renovável e, quando utilizada corretamente, torna-se sustentável a partir do manejo florestal correto e dos cuidados das emissões de gases na atmosfera. Pode, inclusive, ser uma alternativa para substituição dos combustíveis fósseis, não renováveis, na produção de energia.

No Brasil, segundo o Plano Energético Nacional (BRASIL, 2015), em 2014 a participação de renováveis (incluindo a biomassa) na matriz energética brasileira manteve-se entre as mais elevadas do mundo (39,4%). Portanto, estudos e utilização deste combustível devem ser incentivados.

O conteúdo energético de um combustível é uma medida termodinâmica que representa a variação de energia liberada durante sua combustão completa, denominada de poder calorífico. Esta propriedade, em um sistema de geração de calor, por exemplo, seria o principal fator a ser considerado em um combustível, a partir da qual seria avaliada a relação custo benefício de utilização de um ou outro combustível. Além disso, o poder calorífico é influenciado por um conjunto de propriedades do combustível, como: sua composição química original, presença de metais, água (umidade), entre outras (COSTA et al., 2009).

A determinação do poder calorífico de uma biomassa pode ser realizada através de bomba calorimétrica ou através de cálculos a partir da sua composição química. Quando determinada através da bomba calorimétrica a amostra é queimada em atmosfera de oxigênio puro a alta pressão, uma massa de água é aquecida pela reação e o conteúdo energético é determinado através da diferença de temperatura. Quando determinada através de cálculos da composição química, verifica-se o calor liberado pela ligação entre o oxigênio e os elementos presentes na sua composição, que por ser uma matéria orgânica é composta por carbono, oxigênio, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e inertes (ORTOLAN et al., 2006).

De acordo com Menezes (2013), o poder calorífico é inversamente proporcional ao teor de umidade, pois o excesso de umidade dificulta a combustão e aumenta a energia necessária para evaporar o excesso de água existente na amostra de biomassa.

Transformação da biomassa em energia: processo de combustão direta

Segundo Williams et al. (2012), a combustão de uma biomassa consiste em seis etapas demonstradas no Quadro 1.

Quadro 1: Etapas da combustão da biomassa

<i>biomassa úmida → aquecimento/secagem → biomassa seca</i>	(1)
<i>biomassa seca → voláteis (alcatrão + gases) + carvão</i>	(2)
<i>voláteis + ar → CO + CO₂ + hidrocarbonetos não queimados + fuligem + aerossóis inorgânicos</i>	(3)
<i>carvão + ar → CO + CO₂</i>	(4)
<i>voláteis (N, S, K, etc.) → poluentes baseados em N, S, K</i>	(5)
<i>carvão (N, S, K, etc.) → poluentes baseados em N, S, K</i>	(6)

Há, ainda, a descrição da combustão através da classificação visual, quanto à existência ou não de chama, em três etapas (RABELO, 2003):

1) Fase de ignição: ocorre a deposição de calor externo no combustível, forçando o início da combustão, sendo que apenas parte do material é tomado por chama intensa;

2) Fase de chama: ocorre a queima predominante de material volátil. Observa-se pontos de chama em quase todo o combustível;

3) Fase de incandescência: não há mais chama, ou seja, ocorre a queima propriamente dita.

Questão ambiental na utilização do resíduo sólido resultante da etapa de pré-filtragem do processo de separação do breu e da terebintina a partir da goma resina de *Pinus sp.*

A queima do resíduo sólido resultante da etapa de pré-filtragem da goma resina em questão auxilia na questão do gerenciamento dos resíduos sólidos mas acaba

trazendo outro problema ambiental: os poluentes atmosféricos, que também são danosos à saúde dos seres humanos e animais, causam danos aos materiais, alteram o clima, prejudicam a visibilidade, etc. Portanto, é necessária a amostragem frequente dos poluentes atmosféricos emitidos nos processos de queima de resíduos bem como seu controle através de equipamentos de controle ambiental.

De acordo com Lora (2002), o controle ambiental destes poluentes atmosféricos pode-se dar por um ou mais mecanismos:

1) Análise de custo/benefício - considera a diminuição dos custos por danos causados pela poluição ambiental igualando-se aos custos da introdução de tecnologias de controle da poluição;

2) Impostos ou taxas por emissão de poluentes – consiste em estabelecer uma taxa a ser paga por tonelada de poluente lançado na atmosfera;

3) Padrões de emissão – realiza-se amostragens e analisa-se a composição dos gases em cada ponto de emissão;

4) Padrões de qualidade do ar – utilizado para controle da poluição. É necessário determinar as fontes responsáveis pelas maiores emissões, portanto é de aplicação complexa. Um padrão de qualidade do ar define legalmente um limite máximo para a concentração de um componente atmosférico, que garanta a proteção da saúde e do bem-estar das pessoas.

No Brasil, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) estabelece padrões de qualidade do ar através da Resolução nº 03/90 (ar ambiente), conforme demonstrado na Tabela 1 e através da Resolução nº 382/06 (fontes fixas), conforme demonstrado na Tabela 2 (para biomassa madeireira que engloba o resíduo estudado neste trabalho).

Tabela 1: Padrões nacionais de qualidade do ar estabelecidos na Resolução Conama nº 03/90 para poluentes gasosos na forma molecular

Poluente	Tempo de amostragem	Padrão primário ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Padrão secundário ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Dióxido de enxofre (SO_2)	24 horas MAA***	365 80	100 40
Monóxido de carbono (CO)	1 hora 8 horas	40000 (35 ppm) 10000 (9 ppm)	40000 (35 ppm) 10000 (9 ppm)
Ozônio (O_3)	1 hora	160	160

Dióxido de nitrogênio (NO ₂)	1 hora	320	190
	MAA***	100	100

* não deve ser excedido mais que uma vez ao ano

** média geométrica anual

*** média aritmética anual

Tabela 2: Limites de emissão para poluentes atmosféricos na forma molecular a partir da combustão de derivados da madeira para fontes fixas industriais e de geração de energia estabelecidos pela Resolução Conama nº 382/06

Poluente	Potência térmica nominal do queimador (MW)*	Limite de emissão (mg/Nm ³)
Monóxido de carbono (CO)	Até 0,05	6500
	Entre 0,05 e 0,15	3250
	Entre 0,15 e 1,0	1700 (1,7 ppm)
	Entre 1,0 e 10	1300
Óxidos de nitrogênio (NO _x)	Menor que 10	n.a.**
	Entre 10 e 30	650
	Entre 30 e 70	650
	Maior que 70	650

* potência do queimador deste trabalho - 0,36 MW

** não aplicável

A quantificação das emissões de gases (mecanismo 3) associados à queima de biomassa é essencial para a investigação dos processos atmosféricos, assim como para as autoridades governamentais estabelecerem padrões de qualidade do ar (mecanismo 4). Ainda há escassez de dados consistentes de emissões, o que dificulta a modelagem climática, a modelagem fotoquímica, os inventários de emissão e a identificação das fontes emissoras.

MATERIAL E MÉTODOS

O material utilizado neste trabalho foi o resíduo proveniente da etapa de pré-filtragem do processo de separação do breu e da terebintina da goma resina de *Pinus sp.*

Caracterização do resíduo proveniente da etapa de pré-filtragem do processo de separação do breu e da terebintina da goma resina de *Pinus sp.*

Foram determinados o teor de umidade (TU) e o poder calorífico superior (PCS) de amostras do resíduo em questão.

Para determinação do teor de umidade, em base seca, foi utilizada a norma ABNT NBR 14929:2003, conforme demonstrado na Equação 1. A análise foi feita em duplicata e com valor final calculado a partir da média entre os valores de cada repetição.

$TU(\%) = \frac{\text{massa úmida da amostra [g]} - \text{massa seca da amostra [g]}}{\text{massa seca da amostra [g]}} \times 100$	(1)
---	-----

A determinação do poder calorífico superior foi realizada com auxílio de um sistema calorimétrico baseado numa bomba calorimétrica (Figura 2) inserida num calorímetro (Figura 3). A análise foi feita em triplicata com valor final calculado a partir da média entre os valores de cada repetição.



Figura 2: Bomba calorimétrica



Figura 3: Calorímetro

Amostragem dos gases produzidos com a queima do resíduo proveniente da etapa de pré-filtragem do processo de separação do breu e da terebintina da goma resina de *Pinus sp.*

A queima do resíduo foi realizada num sistema de queima composto principalmente por um alimentador de biomassa e um queimador de biomassa (Figura 4).

A amostragem dos gases emitidos com a queima do resíduo foi realizada com auxílio do UniGas 3000+ da Eurotron Instruments (Figura 5). A sonda de amostragem foi inserida a aproximadamente 8 diâmetros à jusante e 2 diâmetros à montante dos distúrbios encontrados na chaminé do queimador de biomassa.



Figura 4: Sistema de queima de biomassa

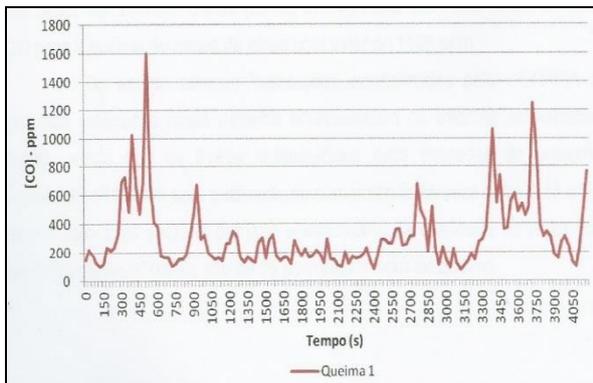


Figura 5: Amostrador de gases UniGas 3000+ da Eurotron Instruments

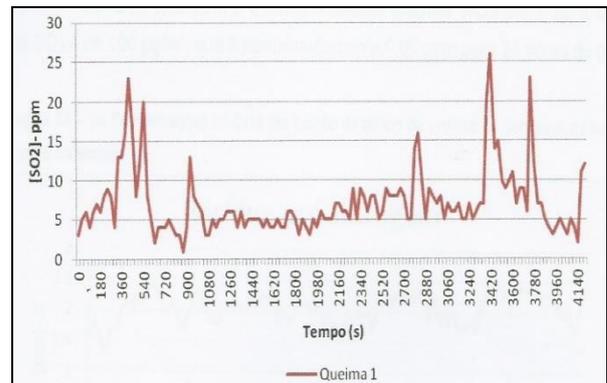
RESULTADOS E DISCUSSÃO

O resíduo estudado apresentou teor de umidade de 15,46% e poder calorífico superior de 25787 kJ/kg. Segundo Oliveira et al. (2010) este valor está mais elevado que o poder calorífico do carvão vegetal de aproximadamente 19300 kJ/kg.

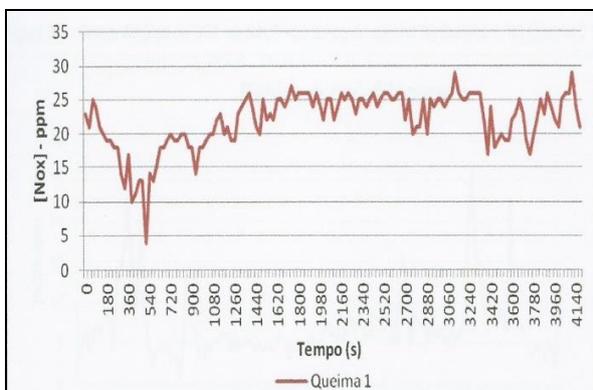
Os resultados das amostragens dos gases produzidos com a queima do resíduo encontram-se demonstrados na Figura 6.



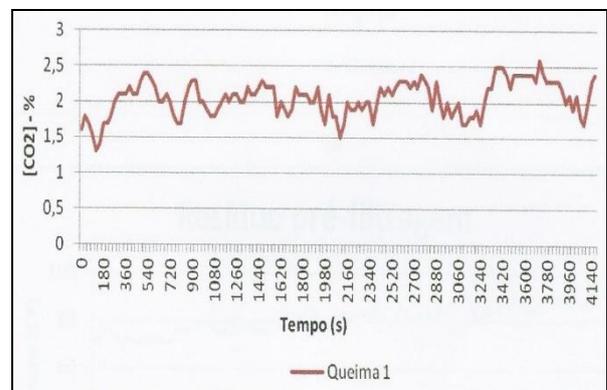
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 6: Concentração de poluente em função do tempo de queima: (a) CO [ppm],
(b) SO₂ [ppm], (c) NO_x [ppm], (d) CO₂ [%]

Através da Figura 6.a observa-se grande pico de concentração de CO no início da queima (em torno de 540 s), comportamento este contrário ao observado por Soares Neto et al. (2011), devido provavelmente a uma baixa taxa de queima e vazão constante dos gases na chaminé neste trabalho.

Os valores amostrados de SO₂ (Figura 6.b) para a queima apresentaram-se superiores aos padrões estabelecidos pela Resolução Conama nº 03/90, chegando ao valor máximo de 26 ppm para 3420 s de queima.

Observa-se da Figura 6.c que as emissões de NO_x permaneceram praticamente constantes (limites específicos) durante a queima, com um pico invertido no início da queima. Comportamento semelhante foi observado por Soares Neto et al. (2011).

As emissões de CO₂ (Figura 6.d), assim como as de NO_x, permaneceram praticamente constantes ao longo do período de queima, seguindo o mesmo comportamento das de Soares Neto et al. (2011).

CONCLUSÕES

O resíduo proveniente da etapa de pré-filtragem do processo de separação do breu e da terebintina apresentou grandes perspectivas para utilização como combustível, visto que seu poder calorífico superou o do carvão vegetal, combustível comumente utilizado pelas indústrias. Resta, entretanto, controlar suas emissões de queima, pois todos os poluentes gasosos apresentaram concentrações superiores aos padrões de qualidade do ar estabelecidos pelo Conama. Sugere-se o aprofundamento do estudo no tocante ao controle dos gases utilizando equipamentos como o Lavador Venturi. Outra sugestão é a mistura (blend) do resíduo em questão com pellets de madeira, já que vários estudos mostram a eficiência deste último para a queima.

AGRADECIMENTOS

À empresa Nunes e Almeida Indústria e Comércio de Resinas Ltda. e à empresa Resisul Agroflorestal Ltda. Pela disponibilização de material para pesquisa e à FAPESP pelo auxílio financeiro para participação de evento científico. Aos

técnicos de laboratório da Unesp/Itapeva pelo auxílio nos testes de queima e análise química e energética.

REFERÊNCIAS

BRASIL. EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA - EPE. **Balanco energético nacional de 2015**: ano base 2014. [si]: 2015. 61 p.

CENDOFANTI, A. C. **Minimização de resíduos de um processo de carvão ativado e de goma resina**. 2005. 92 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Setor de Tecnologia, UFPR, Curitiba, 2005.

CETESB. **Qualidade do ar**: poluentes. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/Informa??es-B?sicas/21-Poluentes>>. Acesso em: 12 set. 2016.

COSTA, A. B. et al. Determinação do poder calorífico no controle de qualidade de combustíveis para sistemas de geração de energia e aquecimento industrial. In: XXIX ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, XXIX, 2009, Salvador. **Anais....** Salvador: 2009. Disponível em: <http://www.abepro.org.br/biblioteca/enegep2009_TN_STP_091_615_14073.pdf>. Acesso em: 12 set. 2016.

LORA, E. E. S. **Prevenção e controle da poluição nos setores energético, industrial e de transporte**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2002. 481 p.

MENEZES, M. J. S. **Poder calorífico e análise imediata da maravalha de pinus (Pinus sp.) e araucária (Araucaria angustifolia) de reflorestamento como resíduos de madeira**. 2013. 51 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Energia na Agricultura, Unioeste, Cascavel, 2013. Disponível em: <http://projetos.unioeste.br/pos/media/Dissertacao_Marta_J_S_Menezes.pdf>. Acesso em: 12 set. 2016.

OLIVEIRA, A. C. et al. Parâmetros de qualidade da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus pellita* F. Muell. **Scientia Forestalis**, v. 38, p. 431-439, 2010.

ORTOLAN, C. et al. Aproveitamento da biomassa residual de colheita florestal. In: XIV SEMINÁRIO DE ATUALIZAÇÃO SOBRE SISTEMAS DE COLHEITA DE MADEIRA E TRANSPORTE FLORESTAL, XIV, 2006, Curitiba. **Seminário**. Curitiba: J. R. Malinovski, C. M. C. Corrêa, T. B. Baggio e J. da S. Alves, 2006. p. 133 – 144.

RABELO, E. R. **Análise teórica e experimental sobre incandescência em espécimes de madeira**. 2003. 120 f. Tese (Doutorado) – Departamento de Energia, Unesp, Guaratinguetá, 2003.

REVISTA DA MADEIRA: Resina de Pinus no Sul do Brasil: Caracterização e Perspectivas. [s.i]: n. 116, set. 2008. Disponível em: <http://www.remade.com.br/br/revistadamadeira_materia.php?num=1317&subject=Resina>. Acesso em: 12 set. 2016.

SOARES NETO, T. G. et al. Laboratory evaluation of Amazon forest biomass burning emissions. **Atmospheric Environment**, v. 45, p. 7455-7461, 2011.