



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE PALMAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM AGROENERGIA**

**AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO POR TERMOCATÁLISE COM
ÓXIDO DE CÁLCIO DE LODO DE ESGOTO DOMÉSTICO**

Aluno: Gerso Pereira Alexandre

Orientadora: Dra. Glauca Eliza Gama Vieira

**PALMAS – TO
2013**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE PALMAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM AGROENERGIA**

**AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO POR TERMOCATÁLISE COM
ÓXIDO DE CÁLCIO DE LODO DE ESGOTO DOMÉSTICO**

Aluno: Gerso Pereira Alexandre

Orientadora: Dra. Glauca Eliza Gama Vieira

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Tocantins como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Agroenergia (Processos de obtenção de biocombustíveis, avaliação e aproveitamento de resíduos).

**PALMAS – TO
2013**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE PALMAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM AGROENERGIA**

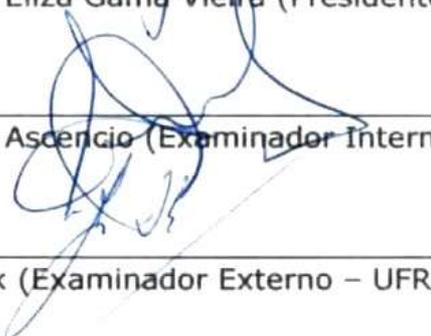
**AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO POR TERMOCATÁLISE COM
ÓXIDO DE CÁLCIO DE LODO DE ESGOTO DOMÉSTICO**

Aluno: Gerso Pereira Alexandre

COMISSÃO EXAMINADORA



Dra. Glaucia Eliza Gama Vieira (Presidente)



Dr. Sérgio Donizeti Ascencio (Examinador Interno - UFT)

Dr. Jô Dweck (Examinador Externo - UFRJ)

Data da Defesa: 05/07/2013

As sugestões da Comissão Examinadora e as Normas do Programa de Pós-graduação em Agroenergia para o formato da Dissertação foram contempladas.



Dra. Glaucia Eliza Gama Vieira (Presidente)

DEDICATÓRIA

À minha família. Com muito amor e carinho a eles eu dedico.

EPÍGRAFE

Não há barreiras que me façam parar e nem há lutas que eu não possa vencer. Jesus me faz sobre os problemas triunfar. Sou vencedor sei que posso cantar.

Não tenho motivos pra tristeza não. Com Jesus sou mais que vencedor. E toda barreira ficou lá pra traz. Viver com Jesus é bom demais.

Marquinhos Gomes e Cassiane

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus, porque Dele, por Ele e para Ele são todas as coisas, pois tudo fez conforme planejou.

A meus queridos e amados pais, Raimundo Nonato Alexandre e Sebastiana Pereira Alexandre, que com esforço me ensinaram o caminho certo que deveria trilhar para o sucesso na vida conjugal, profissional e financeira. Fizem-me conhecer Jesus Cristo de uma forma verdadeira e pura, não somente com palavras, mas com ações concretas e sábias.

À minha família, Adriana Kezia e Enzo Gabriel, pela compreensão, motivação, carinho e amor que demonstraram. A minha gratidão a eles é tão verdadeira e forte que não há palavras na língua dos homens que possa expressar este sentimento, de qualquer forma, obrigado.

À minha orientadora, pela cooperação em construir conhecimento, incentivo, gentileza, força de vontade e sobre tudo paciência.

A meus colegas e amigos que, no pouco tempo que passamos juntos na Universidade Federal do Tocantins, aprendemos alguma coisa útil: Aymara, Marcelo, Evandro, Reginaldo, Murillo, Aderlânio, Lígia, Leandra, Iara, Carlos, Ricardo, Luanna, Jaciel e Gezer.

A meus professores do Mestrado em Agroenergia: Dr. Emerson Adriano, Dr. Sérgio Donizeti, Dr. Érich Collicchio, Dr. Abraham Zuniga, Dr. Joenes Mucci, Dr. Márcio da Silveira, Dra. Yolanda Abreu, e Dr. Tarso Alvim.

Aos colegas de trabalho que me ajudaram disponibilizando horário especial para que eu pudesse continuar com os estudos.

À Universidade Federal do Tocantins que disponibilizou espaço físico para a realização da pesquisa.

Ao CNPq pela ajuda de custo no período dos primeiros seis meses de curso.

À empresa Foz/Saneatins pelo fornecimento das amostras e dados de processo utilizados no tratamento do esgoto na ETE Vila União.

SUMÁRIO

Capítulo I.....	11
Título: Obtenção de bio-óleo combustível a partir da pirólise termocatalítica de lodo de esgoto doméstico.....	12
Resumo	12
Abstract.....	12
Introdução.....	13
Produção de lodo de esgoto doméstico.....	13
Tratamento de esgoto doméstico – ETE's	13
Tratamento anaeróbio de esgoto doméstico	14
Lodo de esgoto.....	15
Características físico-químicas.....	15
Características químicas	16
Pirólise.....	17
Pirólise termocatalítica	20
Bio-óleo	20
Considerações finais.....	22
Referências bibliográficas.....	22
Capítulo II: Objetivos	26
Objetivos gerais.....	27
Objetivos específicos	27
Capítulo III.....	28
Título III: Caracterização química e físico-química de lodo de esgoto doméstico para aplicação em processo de pirólise termocatalítico em escala laboratorial	29
Resumo	29
Abstract.....	29
Introdução.....	30
Materiais e métodos.....	31
Análises imediatas	31
Determinação do pH	32
Determinação do poder calorífico teórico	32
Determinação do poder calorífico inferior por DTA.....	32
Extração em Soxhlet com solventes polar e apolar.....	33
Determinação da composição química dos extratos por cromatografia gasosa.....	33
Resultados e discussões	33
Análises imediatas	33
pH.....	34
Determinação do poder calorífico inferior.....	35
Extração de Soxhlet	36
Composição química dos extratos	37
Conclusão.....	42
Referências bibliográficas.....	43

Capítulo IV.....	46
Título IV: Avaliação do processo termocatalítico aplicado ao lodo doméstico digerido para obtenção de bio-óleo combustível	47
Resumo	47
Abstract.....	47
Introdução.....	48
Materiais e métodos.....	48
Coleta e tratamento das amostras	48
Planejamento experimental e pirólise.....	49
Análises térmicas	51
Avaliação do consumo de energia na pirólise	51
Resultados e discussões	52
A pirólise termocatalítica em escala laboratorial e o rendimento das frações	52
Estimativa da formação da fração sólida.....	56
Avaliação do consumo de energia na pirólise	59
Conclusão.....	61
Referências bibliográficas.....	61
Capítulo V.....	64
Título V: Caracterização química e físico-química de bio-óleo obtido por pirólise termocatalítica de lodo de esgoto digerido	65
Resumo	65
Abstract.....	65
Introdução.....	66
Materiais e métodos.....	66
Coleta e tratamento das amostras	66
Caracterização físico-química do bio-óleo.....	66
GC/EM	67
Resultados e discussões	67
Corrosividade, pH, Densidade e viscosidade	67
Composição química do bio-óleo	68
Conclusão.....	72
Referências bibliográficas.....	73
ANEXOS	74
Anexo A – Tabelas e gráficos da análise estatística de superfície de resposta	75
Anexo B – Cromatogramas de íons totais de bio-óleo	80
Anexo C – Compostos identificados no bio-óleo.....	82
Anexo D – Trabalhos publicados em anais de eventos	92
Anexo E – Submissão de trabalhos: Instruções para autores – Liberato Novo Amburgo	120

APRESENTAÇÃO

Atualmente o mundo passa por grandes ameaças de modificações extremas de proporções imensuráveis, onde não se sabe os impactos negativos para a continuidade da espécie humana no planeta. A certeza de que os fenômenos naturais que ocasionam secas, aumento da temperatura da terra, as chuvas e degelo das calotas polares deverão se intensificar nos próximos anos. A utilização de fontes de energia a base de hidrocarbonetos de petróleo trouxe grandes avanços tecnológicos e econômicos para todo o mundo. No entanto, este avanço pode resultar em alta destruição do meio ambiente, pois o carbono armazenado na forma de petróleo e gás está, de forma muito acelerada, sendo devolvido à atmosfera, ocasionando grande desequilíbrio.

Neste contexto, a busca por tecnologias que possibilitassem a utilização de novas fontes de energia teve início por motivos econômicos. Quando a oferta foi reduzida e o preço do barril de óleo cru passou de US\$ 10,00 para US\$ 40,00 na década de 70, deu-se, então, início a busca acelerada por outras formas de energia para movimentar as grandes economias. A partir de então o Brasil iniciou com o programa Proálcool que foi bem sucedido na década de 80 e meados dos anos 90, onde perdeu força e retornou em meados da primeira década do século XXI com a tecnologia flex para automóveis.

Somente a partir dos anos 90 os países, com incentivos da ONU, realmente passaram a olhar para novas fontes de energia com preocupações de caráter ambiental, preservação e sustentabilidade do meio ambiente. Com as discussões nos encontros de cúpulas, os biocombustíveis têm sido tratados com destaques e considerados como solução à redução das emissões de gases de efeito estufa.

Deste modo, foram criados mecanismos de fomento à pesquisa e desenvolvimento de novas tecnologias para utilização da biomassa de forma sustentável para produção de energia. O sucesso já pode ser observado pela utilização de etanol de cana-de-açúcar no Brasil e de milho nos EUA, bem como, a utilização de biodiesel.

Assim, alternativas como a pirólise de biomassa estão em estudo para produção de três frações com alto potencial energético. O sucesso desta tecnologia está baseado na possibilidade de utilização de resíduos agrícolas, industriais ou urbanos como matérias primas em processos diferenciados e aperfeiçoados.

A tecnologia de pirólise de resíduos sólidos como o lodo de esgoto doméstico tem apresentado resultados satisfatórios quanto à utilização deste tipo de biomassa, onde valores de até 42% em bio-óleo têm sido obtidos, resultando na oportunidade de gerar energia a baixo custo, pois o bio-óleo tem valor comercial de 70% do barril de petróleo, onde poderia gerar receita para empresas do setor de energia.

O processo de pirólise favorece o craqueamento e a transformação da matéria orgânica da biomassa processada em quatro frações: líquida aquosa, líquida orgânica, sólida e gasosa utilizando reatores que operam com atmosfera inerte na faixa de temperatura de 400 a 1000 °C. As frações obtidas, exceto a líquida aquosa, podem ser utilizadas como combustível ou como insumo químico para a indústria.

Com a finalidade de entender de forma mais detalhada a pirólise de lodo de esgoto a presente pesquisa foi dividida em seis partes. O capítulo I traz uma revisão bibliográfica acerca do lodo de esgoto, pirólise e características gerais do bio-óleo com o título: características químicas e físicas de lodo de esgoto

para utilização como matéria prima na produção de bio-óleo combustível; o capítulo II trata dos objetivos gerais do trabalho; o capítulo III traz a caracterização físico-química do lodo de esgoto doméstico, o rendimento de extração com hexano e etanol, a determinação do poder calorífico e análise da composição química dos extratos, objetivando contribuir para o entendimento futuro da mecânica de craqueamento do lodo de esgoto doméstico durante o processo de pirólise; o capítulo IV aborda o estudo do processo termocatalítico, os rendimentos das frações líquida aquosa, líquida orgânica, sólida e gasosa, atividade catalítica do óxido de cálcio na pirólise de lodo por termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) simultâneos, bem como, o balanço energético da pirólise em escala laboratorial e projeta um comparativo da produção de bio-óleo em diferentes países do mundo; o capítulo V mostra a caracterização química e físico-química do bio-óleo. A sexta parte compreende os anexos com tabelas, gráficos e figuras que foram apresentadas nos capítulos, mas que podem ser necessários pelo leitor do trabalho.

CAPÍTULO – I

OBTENÇÃO DE BIO-ÓLEO COMBUSTÍVEL A PARTIR DA PIRÓLISE TERMOCATALÍTICA DE LODO DE ESGOTO DOMÉSTICO

OBTATION OF BIO-OIL FUEL FROM DOMESTIC SEWAGE SLUDGE FROM THERMOCATALYTIC PYROLYSIS PROCESS

Gerso Pereira Alexandre¹ & Glauca Eliza Gama Vieira² ✉

Resumo

Os desafios energéticos que enfrentamos no presente, ou seja, a busca por novas fontes renováveis de energia tem recebido muita atenção nos últimos anos. Na tentativa de minimizar os problemas ambientais tem-se investido no tratamento de resíduos, pois gerenciar resíduos como o lodo de esgoto é difícil e caro. Entretanto, o lodo pode ser utilizado como matéria prima na produção de energia através da pirólise onde quatro frações são geradas: líquida aquosa, líquida orgânica, sólida e gasosa. A gama de substâncias agregadas ao lodo que podem ser convertidas com a pirólise por vários mecanismos reacionais durante as etapas do processo podem conferir características únicas às frações combustíveis formadas principalmente por hidrocarbonetos de cadeias longas. As formas de tratamento adequado para a matéria prima para maximizar o rendimento de combustível ajustado ao modelo de reator também devem ser considerados. Portanto, o conhecimento das características químicas e físico-químicas das biomassas, ou seja, o lodo de esgoto, bem como as formas de conversão desta para a produção de energia e as características dos combustíveis produzidos é fundamental.

Palavras-Chave

Bio-óleo, Combustível, Lodo de esgoto.

Abstract

As a way to encourage the treatment and use of sewage sludge and assist in the resolution of the challenges that have been faced today, with regard to the search for alternative energy sources, sewage sludge can be used as raw material for obtaining fuels and chemicals via pyrolysis whose products can be obtained into four fractions: aqueous, organic, solid and gaseous. The range of substances added to the sludge that can be converted to pyrolysis several reaction pathways during stages of the process may confer unique characteristics to fuel fractions formed mainly by long-chain hydrocarbons. Besides, the forms of treatment used in the sewage sludge have to be appropriate to the reactor model to improve the yield of fuel. Therefore, knowledge of the chemical and physico-chemical properties of that biomass, along with the ways for the conversion of that biomass into energy and the characteristics of the fuels produced have to be known to improve the use of sewage sludge in the pyrolysis process.

Keywords

Bio-oil, Combustible, Sewage sludge.

¹ Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustíveis - Universidade Federal do Tocantins - UFT. E-mail: gersoquimicoalexandre@gmail.com, mestrando em Agroenergia UFT/TO. Fone:+556332328205

² Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustíveis - Universidade Federal do Tocantins - UFT. E-mail: glauca.vieira@pq.cnpq.br, coordenadora do LEDBIO UFT/TO – Professora adjunta e pesquisadora da UFT – TO. Avenida NS 15, ALCNO 14, 109 NORTE s/n. Área experimental. Bloco de Agroenergia. Palmas-TO. CEP 77001-090. Fone:+556332328205.

INTRODUÇÃO

O gerenciamento do lodo de esgoto doméstico tem despertado atenção da sociedade moderna devido ao aumento do número de residências ligadas às redes de tratamentos e ao conseqüente aumento da produção de bio-sólidos. Estima-se que a produção de lodo de esgoto no Brasil atinja até 220 mil ton.ano⁻¹ em matéria seca (VIEIRA, *et al.*, 2011; PEDROZA, 2010a). No entanto, acredita-se que seja possível aumentar esta quantidade em até quatro vezes, ou seja, o Brasil tem capacidade de produzir até 880 mil ton.ano⁻¹ (ANDREOLI, 2002 *Apud* PEDROZA, 2010b).

O lodo produzido nas ETE's pode ser dividido em três grupos: lodo primário, lodo secundário que pode ser aeróbio ou anaeróbio e lodo químico. Os produtos de cada etapa do processo dependem das características do tratamento e do efluente. O produto sólido normalmente contém de 60-80% em matéria orgânica em lodo primário, 70% em lodo ativado e 40-50% em lodo digerido. O tempo de retenção do lodo ativado no tanque é baixo e por isso a quantidade de matéria orgânica é maior quando comparado ao digerido, pois não há tempo para digestão do mesmo (METCALF E EDDY, 2002 *Apud* PEDROZA, 2010a).

Devido a quantidade no final do tratamento do lodo secundário ser maior, ou seja, este é o principal produto das ETE's, o lodo secundário contém de 32-41% de proteínas, de 5-12% de lipídios e de 15-30% de carboidratos quando ativado; o lodo digerido contém de 10-21% de proteínas, de 2-17% de lipídios e de 15-30% de carboidratos quando digerido (POKORNA, *et al.*, 2009).

A presente pesquisa bibliográfica tem como objetivo mostrar de forma sucinta os processos de formação de lodo de esgoto, bem como a composição característica dos lodos, mostrar os processos de pirólise, seus rendimento e características dos bio-óleos produzidos para geração de energia.

PRODUÇÃO DE LODO DE ESGOTO DOMÉSTICO

Tratamento de esgoto doméstico – ETE's

O tratamento de efluentes domésticos no Brasil deve ser tratado com extrema importância para a preservação do meio ambiente, em especial os recursos hídricos, como rios, lagos, águas subterrâneas e mares. Estima-se que cerca de 10 milhões de m³ de esgoto bruto são lançados nos rios brasileiros (ANDREOLI, *et al.*, 1998).

O tratamento de águas residuais urbanas gera lodo como produto do tratamento. Esse lodo deve ser gerenciado adequadamente para evitar problemas de poluição ambiental. O gerenciamento é uma tarefa complexa e cara (NEYENS *et al.*, (2004) *Apud* APPELS, *et al.*, 2011), pois as formas de disposição finais antigamente utilizadas não são mais aceitas pela sociedade moderna, pois todas elas apresentam impactos ambientais negativos.

O sistema UASB (*Up flow anaerobic sludge blanket*) atualmente utilizado, como os da ETE de Vila União em Palmas, tem capacidade de redução de até 70% da demanda bioquímica de oxigênio (VON SPEERLING, 2005; ANDREOLI, *et al.*, 1998). Estes sistemas formam baixa quantidade de lodo a um custo 80% menor em relação a outras formas de tratamento. Esta é a grande vantagem dos reatores UASB (ANDREOLI, *et al.*, 1998; SOARES, *et al.*, 2001).

Atualmente, aproximadamente 35% da população brasileira é beneficiada pela coleta e tratamento de esgoto. Se 100% dos efluentes domésticos fossem coletados e tratados em sistemas UASB a capacidade de produção poderia atingir 1 milhão de m³ lodo.ano⁻¹ (ANDREOLI, *et al.*, 1998).

As formas mais empregadas de disposição final são: descarga oceânica, mas ocasiona poluição de água e do sedimento, altera a comunidade da fauna marinha, transmite de doenças e contamina os elementos da cadeia alimentar (VON SPEERLING, 2005 *Apud* MAFRA, 2012); Incineração, no entanto, polui o ar atmosférico; Aterro sanitário, porém, polui águas superficiais e subterrâneas, o ar, o solo e transmite doenças (PEDROZA, 2011b); disposição superficial no solo: poluição das águas superficial e subterrânea, poluição do ar, poluição do solo e transmissão de doenças; utilização na agricultura: causa poluição das águas superficiais e subterrâneas, do solo, contaminação de elementos da cadeia alimentar, transmissão de doenças (VON SPEERLING, 2005 *Apud* MAFRA, 2012). A disposição na agricultura tende ser cada vez menos utilizada, devido à contaminação do solo pelos metais presentes no lodo (VIEIRA, 2004).

Neste sentido encontra-se na pirólise do lodo de esgoto doméstico a solução para o problema da disposição final que deixará de ocasionar poluição ambiental e passará a produzir matéria prima que poderá ser utilizada pela indústria ou combustíveis renováveis para geração de energia.

Tratamento anaeróbio de esgoto doméstico

O tratamento anaeróbio de esgoto doméstico (Figura 1) é composto por tratamento preliminar, primário, secundário e terciário (VON SPERLING, 2005). No tratamento preliminar ocorre a retirada de materiais grosseiros, como materiais de diâmetro elevado e não biodegradável, que entram no sistema de coleta e não podem entrar nos reatores, normalmente estes materiais ficam presos em grades; o tratamento primário é a retirada de materiais em suspensão como partículas orgânicas sedimentáveis e areia, este processo pode ser realizado com adição de produtos químicos coagulantes; o tratamento secundário compreende a remoção da matéria orgânica dentro do reator anaeróbio. Neste estágio ocorre a biodigestão anaeróbia, processo bioquímico que ocorre na ausência de oxigênio molecular livre, no qual diversas espécies de microrganismos interagem para converter compostos orgânicos complexos em CH_4 , CO_2 , N_2 , NH_3 , H_2S , traços de outros gases e ácidos orgânicos de baixo peso molecular (LEITE, *et al.*, 2009); o tratamento terciário compreende a retirada de poluentes específicos como fósforo (P) e sulfatos (SO_4^{2-}).

O reator onde ocorre a digestão da matéria orgânica é denominado de UASB (*Up flow Anaerobic Sludge Blanket*) também conhecidos por RAFA (Reator Anaeróbico de Fluxo Ascendente), onde o fluxo do lodo a ser tratado ao entrar na câmara de reação entra em contato com microrganismos que degradam a matéria orgânica através de uma série de intermetabolismos microbianos. O processo de digestão se dá em um único estágio anaeróbio, onde hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese acontecem todos no mesmo reator (FRANCIOSO, *et al.*, 2010). Como todo tratamento biológico, o reator UASB produz certa quantidade de lodo que fica acumulado em seu interior, mas como a capacidade de armazenamento do reator é limitada, o lodo deve ser descartado periodicamente, para evitar que seja descarregado junto com o efluente (SOARES, *et al.*, 2001).

O tratamento anaeróbio tem se mostrado vantajoso frente a outros processos de tratamento, pelo fato de digerir parte da matéria orgânica com baixo consumo de energia, reduzir o volume de lodo e produzir gás metano que poderá ser utilizado para produção de energia elétrica. No entanto, este tipo de processo tem a limitação de requerer longos tempos retenção hídrica e a quebra total de sólidos ser ineficaz (APPELS, *et al.*, 2011).

Muitos processos de tratamentos anaeróbios têm sido alvo de estudos devido à complexidade dos componentes das águas residuais. Alguns destes processos e combinações estão descritas como: reator anaeróbio operado em batelada sequencial (SARTI & ZAIAT, 2011); estágios sequenciais de processos biológicos anaeróbio-aeróbio

(BONAKDARPOUR, *et al.*, 2011); processo combinado de reator anaeróbio e UV/H₂O₂ (CAO & MEHRVAR, 2011).

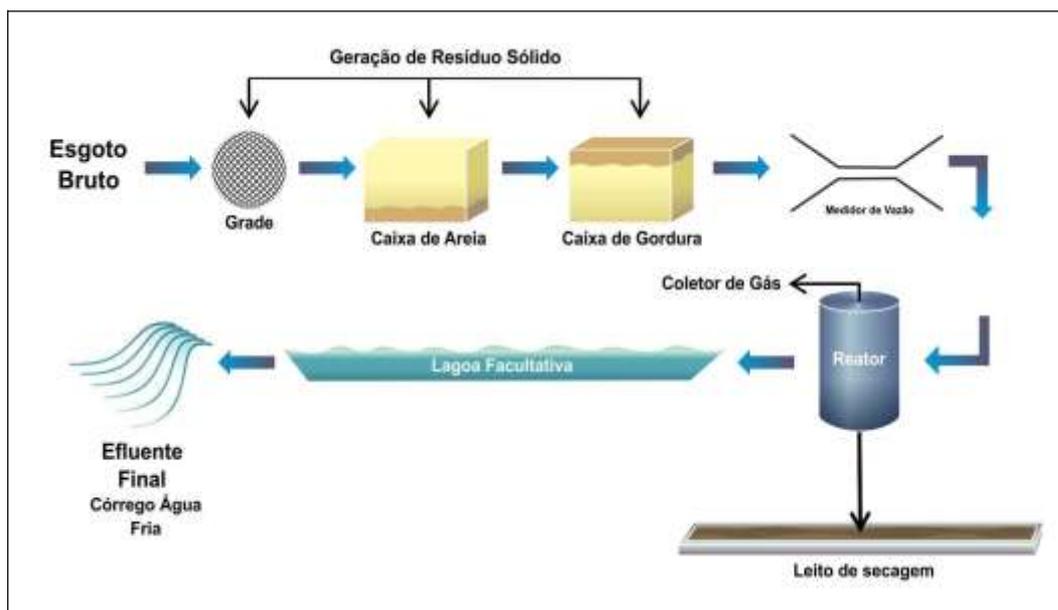


Figura 1. Desenho esquemático da ETE Vila União.
FONTE: Pedroza, *et al.*, (2011a); Vieira, *et al.*, (2011).

Lodo de esgoto

Como definição geral pode-se dizer que o lodo de esgoto é o principal produto das reações químicas, bioquímicas e biológicas que ocorrem no tratamento de águas residuais urbanas, industriais ou agrícolas, onde predominam a matéria orgânica. Também pode ser definido como produto semissólido, pastoso e de natureza predominantemente orgânica (ANDRADE, 1999 *Apud* PEDROZA, *et al.*, 2010a) Lodo é biomassa gerada no tratamento de efluentes líquidos (VIEIRA, 2004).

Características físico-químicas do lodo de esgoto doméstico

As características físico-químicas como viscosidade, teor de materiais sólidos e turbidez dependem diretamente do tipo de efluente tratado, pois é uma mistura diversificada de microrganismos ativos e inativos, substâncias poliméricas extracelulares (SPE) e cátions que se ligam a SPE (FRØLUND, *et al.*, 1996 *Apud* LEE & RITTMANN, 2011). No entanto, alguns tipos de efluentes têm características mais ou menos definidas como é o caso de lodo de efluentes industriais.

Os efluentes urbanos estes são constituídos principalmente de efluentes domésticos, uma parcela de águas pluviais, água de infiltração e eventualmente uma parcela não significativa de despejos industriais (MOCELIN, 2007). Os lodos destas estações de tratamentos têm características que diferem de região para região.

Quando as águas residuais são submetidas ao tratamento o lodo formado possui alto teor de água, esta se encontra de quatro formas: livre, ou seja, água não ligada aos sólidos que pode ser separada por sedimentação ou espessamento; nos interstícios, ou seja, entre as estruturas dos flocos que se formam, ou dentro das células podendo ser removida por desidratação mecânica; na superfície, ou seja, presas nas superfícies das partículas devido à estrutura molecular da água não podendo ser removida por processos mecânicos; quimicamente ligada à partícula que só pode ser removida através da quebra da ligação (WERTHER & OGADA, 1999).

O processo de secagem do lodo por processo físico é mostrado abaixo na figura 2, em relação ao balanço de massa água-sólido.

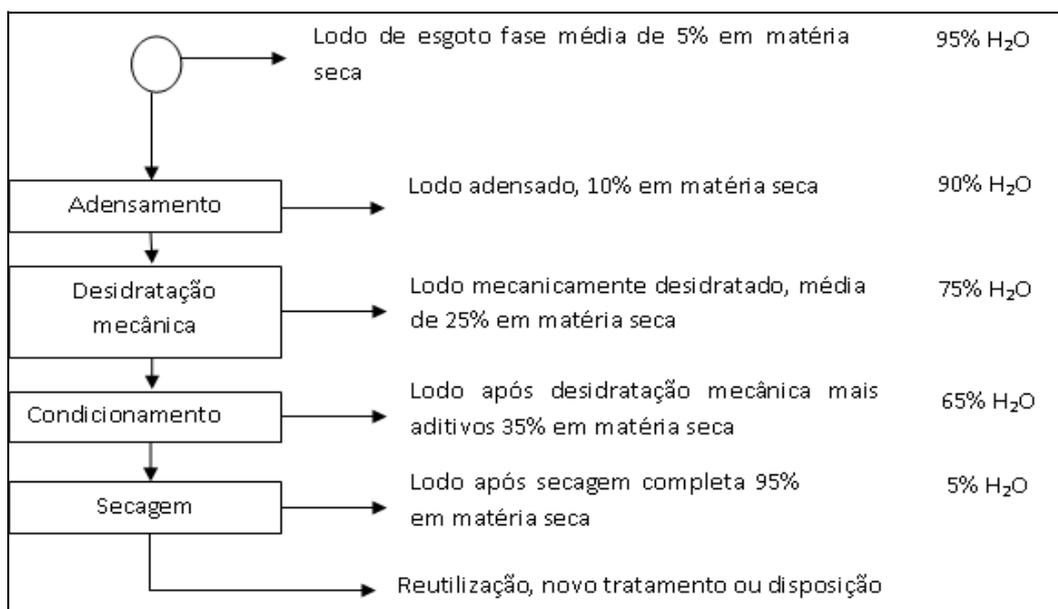


Figura 2. Processo de secagem do lodo por processo físico.
Fonte: Werther & Ogada, 1999 (modificado).

Características químicas

A composição química é a característica mais complexa do lodo, pois é constituído por uma grande variedade de grupos funcionais (ácido, álcool, amina, amida, nitrila, cetona, hidrocarbonetos, entre outras). Essas estruturas orgânicas possuem potencial energético elevado e podem ser recuperadas em processos térmicos (VIEIRA, 2004). Werther & Ogada, (1999) mostraram que os principais grupos orgânicos em águas residuais são proteínas, carboidratos e lipídeos. Estes grupos de substâncias após modificação causada pela digestão no tratamento estarão presentes no lodo final.

Neste sentido é mais conveniente apresentar a composição química orgânica do lodo através da análise centesimal. No entanto, poucos pesquisadores têm procurado compreender a composição química do lodo para aproveitamento destas substâncias na geração de energia ou como insumos para a indústria de materiais (VIEIRA, 2000; COLLEN, 2011; ALEXANDRE, *et al.*, 2011; CORREIA, *et al.*, 2012).

Os lodos de esgoto são ricos em nitrogênio derivados das proteínas que contêm aproximadamente 16% de nitrogênio e, juntamente com a ureia são as principais fontes de nitrogênio em águas residuais. Esta é uma característica dos lodos de tratamentos de águas residuais urbanas quando é realizada a análise por FTIR (COLLEN, 2011; PEDROZA, 2011b). Os percentuais dos grupos orgânicos aproximados são de 40 a 60% proteínas, 25 a 50% carboidratos e 10% gorduras e óleos (JORDÃO, 1995 *Apud* MOCELIN, 2007).

Em menor proporção encontra-se o enxofre que é fornecido pelas proteínas presentes ou pela quantidade de surfactantes oriundos do alquilbenzeno sulfonato, componente dos detergentes. A oxidação biológica de sulfeto em sistemas de tratamento de águas residuais (Equações 1 e 2) é tipicamente associada com a atividade de bactérias sulfurosas incolores (van der ZEE, *et al.*, 2007).



Além dos compostos orgânicos os lodos de águas residuais também apresentam metais, agregado as partículas, estes podem apresentar riscos ao meio ambiente, quando em alta concentração. Se o lodo for disposto de forma inadequada após a degradação da matéria orgânica os metais entram no meio e posteriormente na cadeia alimentar pertur-

bando o metabolismo de microrganismos e por fim de seres humanos (PATHAK, *et al.*, 2009; WANG, *et al.*, 2010).

Em Quyang Shanghai-China, por exemplo, os lodos de estações municipais de tratamento apresentam altas concentrações de Cu, Ni e Zn devido à mistura de águas residuais industriais e residenciais antes do tratamento (XUEJIANG, *et al.*, 2008). Em Palmas no Estado do Tocantins não há mistura de águas residuais de residências e indústrias, e apresenta alta concentração de Fe nas cinzas do lodo (LEAL, 2010; COLEN, 2011).

Devido à complexidade de sua composição o lodo de esgoto deve ser caracterizado para que este possa ser processado e utilizado de maneira adequada na geração de energia e, desta forma, ter todo o seu potencial energético aproveitado.

PIRÓLISE

Apesar de conhecida desde 1939, somente a partir de 1982 houve um avanço notável na compreensão de conversão por pirólise. Os pesquisadores Bayer e Kutubuddin desenvolveram o processo denominado de LTC (*Low Conversion Temperature*) para aproveitar lodo residual doméstico. O processo termoquímico é realizado em atmosfera inerte e opera na faixa de temperatura entre 380-450 °C, o que favorece a formação de produtos líquidos e sólidos (BAYER *et al.*, 1980; BAYER & KUTUBUDDIN, 1988).

Desde então a pirólise tem sido considerada como uma forma ambientalmente correta e economicamente viável para eliminação de resíduos orgânicos industriais, urbanos ou residenciais. De fato há um crescente e positivo desenvolvimento de tecnologias para produção de combustível por meio de processos de pirólise de tal forma que há 14 empresas atuantes no ramo com plantas em funcionamento (tabela 1), totalizando uma capacidade de processamento de mais de 500 t.dia⁻¹ (BRIDGWATER, 2012).

Durante o desenvolvimento da tecnologia de conversão a baixa temperatura no Brasil uma grupo de pesquisadores no Rio de Janeiro se destacou na Universidade Federal Fluminense - UFF sob a coordenação do Prof. Dr. Damasceno e do Prof. Dr. Gilberto Romeiro. Hoje outras instituições também realizam pesquisa na área como o Centro de Pesquisas da Petrobrás – CENPES; a Universidade Federal do Tocantins – UFT sob coordenação da Profa. Dra. Glaucia Eliza que trouxe a tecnologia para a região, onde pesquisas sobre pirólise de lodo de esgoto doméstico e de biomassas da região norte são desenvolvidas.

Vieira, (2004) desenvolveu na Universidade Federal Fluminense um modelo de reator de pirólise em modo contínuo escala piloto, este modelo foi o 1^a reator desse tipo de pirólise para produção de bio-óleo e bioprodutos a partir de lodo residual do Brasil. O reator foi desenvolvido para trabalhar com pirólise lenta (figura 3).

Tabela 1. Relação de plantas industriais de pirólise em atividade no mundo

Indústria	Unidades	Volume máx. kg/h	Localidade
Agritherm	2	200	Canadá
Biomass Engineering Ltda.	1	200	Reino Unido
Dynamotive	4	8.000	Canadá
RTI	5	20	Canadá
Ikerlan	1	10	Espanha
Ensyn	8	4.000	Canadá
Metso/UPM	1	400	Finlândia
BTG	4	2.000	Holanda
PyTec	2	250	Alemanha
Abritech	4	2.083	Canadá

Lurgi LR	1	500	Alemanha
Renewable Oil Intl	4	200	USA
Anhui Yineng Bio-energy Ltd.	3	600	China
Pyrovac	1	3.500	Canadá
TOTAL	41	527.112 kg/dia	

FONTE. Brigdwater, 2012.

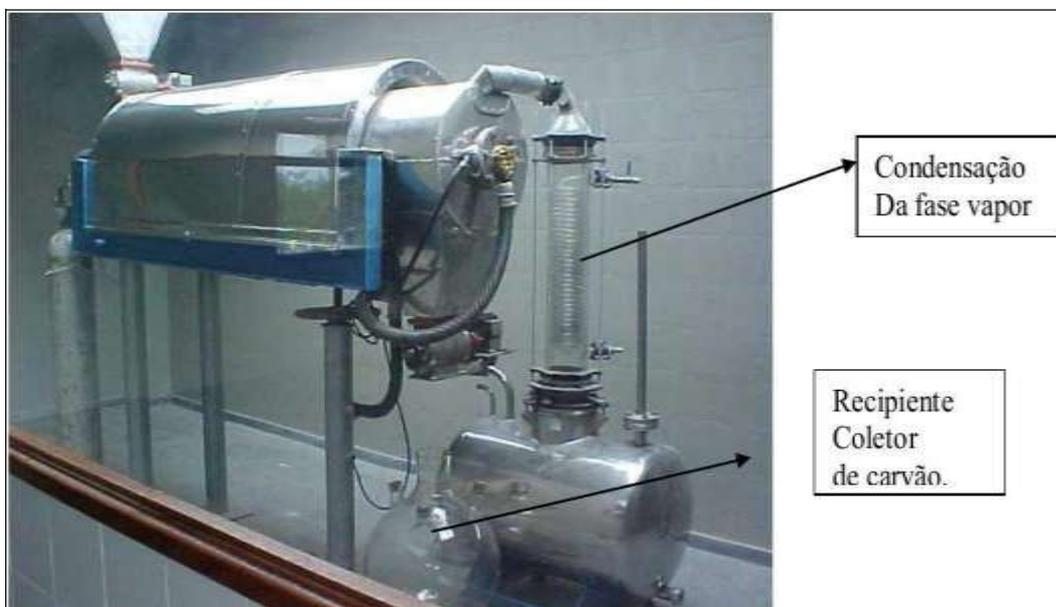


Figura 3. Reator horizontal para pirólise lenta em modo contínuo.
Fonte: VIEIRA (2004).

A pirólise ou decomposição térmica é realizada na ausência de oxigênio. A pirólise produz quatro frações: líquida aquosa, líquida orgânica, sólida e gasosa. Após resfriamento os compostos mais leves são convertidos em uma fração líquida, após ocorrer reações radiculares, hidrogenação e condensação em fase gasosa VIEIRA, (2004). A fração líquida da pirólise consiste em duas fases: uma fase aquosa contendo grande variedade de compostos orgânicos solúveis e uma orgânica contendo compostos orgânicos de médio e alto peso molecular para frações obtidas a partir da pirólise de lodo de esgoto (ALEXANDRE, *et al.*, 2012).

A fração gasosa é composta principalmente de monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) e hidrocarbonetos leves como C₂, C₃, C₄, C₅ e C₆ (PEDROZA, 2011b) e hidrogênio molecular (H₂). Estes compostos gasosos são decorrentes das reações de descarboxilação, radiculares, desidrogenação e craqueamento que ocorrem durante o processo (VIEIRA, 2004).

A fração sólida é composta de material inorgânico e resíduo carbonoso de compostos pesados que não craquearam ou volatilizaram presentes na matéria prima. A fração sólida pode ser aplicada diretamente em fornos industriais para gerar energia elétrica (VIEIRA, 2004). Alguns dados sobre rendimento dos produtos da pirólise encontrados na literatura são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Rendimento de produtos da pirólise para diferentes matérias primas.

Matéria prima	FLO	FS	FG	Referência
Lodo de ETE petroquímica	14-19	52-55	28	VIEIRA, 2004
Borra de petróleo	13,2	39,9	20,9	KARAIYLDIRIN, <i>et al.</i> , 2006

Lodo de ETE	26,7	56,0	17,3	POKORNA, <i>et al.</i> , 2009
Lodo de ETE urbana	13	47	22	SÁNCHEZ, <i>et al.</i> , 2009
Lodo de ETE urbana	3,5-5,3	36,9-60-7	15,8-10,4	LEAL, 2010
Lodo de ETE urbana	11,6	61,2	13,7	SILVA, 2012
Lodo de ETE urbana	14,7	58,2	14,1	MAFRA, 2012

FLO – Fração líquida orgânica; FS – Fração sólida e FG – Fração gasosa.

Os principais fenômenos que ocorrem durante a pirólise são: transferência de calor a partir de uma fonte de calor, ocasionando aumento da temperatura no interior do combustível; início das reações de pirólise levando à liberação de compostos voláteis e a formação de resíduo carbonoso; liberação de compostos voláteis resultando na transferência de calor entre os voláteis quentes e o combustível frio não pirolisado; condensação de alguns dos compostos voláteis nas partes mais frias do combustível para a produção de alcatrão e reações (BABU, 2008).

A pirólise pode ser realizada em diferentes tipos de reatores e processos, tais como: leito fixo, leito fluidizado borbulhante, leito fluidizado circulante e transportado, cone rotativo, fluxo de arraste, a vácuo e ablativo (BRIGDWATER, 2012). Dos modelos de reatores citados o que apresentou melhor rendimento da fração líquida orgânica foi o de leito fluidizado, atingiu rendimento de até 42,6% de bio-óleo de lodo de esgoto PARK, *et al.*, (2010).

A pirólise pode ser classificada pelo tempo de residência em dois tipos: pirólise lenta e pirólise rápida. Na pirólise lenta as transformações químicas ocorrem em temperaturas de até 600 °C favorecendo a formação de produtos líquidos, sólidos e gasosos. O tempo de residência é superior a 30 minutos. Na pirólise rápida a temperatura varia de 500 a 550 °C favorecendo a produção de bio-óleo; o tempo de residência varia de 0,5 a 5 segundos (VIEIRA, *et al.*, 2011).

Na pirólise termocatalítica os parâmetros podem variar a fim de aumentar o rendimento da fração desejada. No entanto, espera-se que os catalisadores não reduzam as frações de interesse e lhe confira melhor qualidade. Dentre elas baixa acidez e baixa viscosidade. Temos que levar em consideração o teor de material volátil, isto é, a matéria orgânica que constitui o lodo de esgoto, as condições da pirólise, o tipo de pirólise e o modelo do reator.

No trabalho realizado por Karayildirim, *et al.*, (2006) o lodo utilizado na pirólise continha 55% de material volátil. O reator utilizado foi do tipo leito fixo, as condições do processo foram temperaturas de 500 °C, partículas de tamanho 1,0 mm, fluxo de gás de 25 mL.min⁻¹ e tempo de residência do lodo de esgoto de 60 min.

POKORNA, *et al.*, (2009) utilizaram na pirólise um lodo com 40,5% de material volátil. O reator utilizado foi do tipo vertical de pirólise *flash* e as condições do processo foram temperaturas de 400, 450, 500 e 550 °C, partículas de tamanho 0,3, 0,7 e 1,0 mm, fluxo de gás de 140 mL.min⁻¹, tempo de residência do gás 3,0 s e tempo de residência do lodo de esgoto de 190 min.

SÁNCHEZ, *et al.*, (2009) utilizaram na pirólise um lodo utilizado com 59,2 % de material volátil. O reator utilizado foi do tipo horizontal, o tipo de pirólise foi rápida e as condições do processo foram temperaturas de 350, 450, 550 e 950 °C, taxa de aquecimento de 30 K.min⁻¹ e fluxo de gás de 100 mL.min⁻¹.

No trabalho realizado por Leal (2010) o lodo utilizado na pirólise continha 40,5% de material volátil. O reator utilizado foi do tipo horizontal a vácuo, o tipo de pirólise foi lenta em temperatura de 600 °C e tempo de residência do lodo de esgoto de 60 min.

Vários trabalhos têm sido realizados a fim de relacionar a caracterização físico-química do lodo com o rendimento do processo de pirólise (VIEIRA, 2004; CARVALHO, 2009; COLEN, 2011). A importância das análises imediatas que fornecem dados sobre as características físico-químicas dos lodos facilitam o entendimento sobre o rendimento dos produtos da pirólise. Quando o teor de umidade da amostra é elevado o rendimento da fração líquida orgânica é baixo, ou seja, o teor de material volátil é baixo (CARVALHO, 2009). O teor de cinzas também é importante quanto maior for seu valor maior será o rendimento da fração sólida (VIEIRA, 2004).

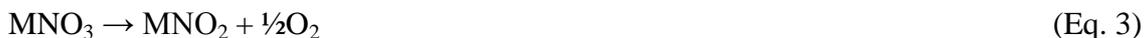
Pirólise termocatalítica

O processo termocatalítico é realizado da mesma forma que a pirólise lenta e rápida. Está baseada principalmente em realizar a pirólise com a adição de alguma substância, como óxidos metálicos, carbonatos, sulfatos, ou zeólitas como γ -Al₂O₃ ou Y-ZSM-5, que possa agir como catalisador (BECKERS, *et al.*, 1999; KIM & PARKER, 2008; PARK, *et al.*, 2010).

Nokkosmak, *et al.*, (1999) testaram catalisadores básicos e obtiveram bio-óleo com leve desoxigenação; Shie, *et al.*, (2003) utilizaram borra de petróleo com adição de compostos de sódio e potássio na forma de hidróxidos, cloretos e carbonatos; Shao, *et al.*, (2010) estudaram lodo de esgoto com óxidos de alumínio, cálcio, ferro III, titânio e Zn; Bru, *et al.*, (2007) pirolisou madeira com adição de níquel e ferro III na forma de nitrato; Park, *et al.*, (2010), estudou o rendimento dos produtos da pirólise de lodo de esgoto utilizando CaO e La₂O₃ onde a formação de água aumentou de 27 para 54%.

A utilização de CaO como catalisador na pirólise de lodo favorece a degradação da hemicelulose e da lignina. No entanto, inibe a degradação da celulose e prolonga o tempo de pirólise. Este catalisador básico promove a decomposição do lodo em temperatura abaixo de 723 °C e acima de 1033 °C (SHAO, *et al.*, 2010).

O método de adição do catalisador deve ser levado em consideração a fim de propiciar o maior contato possível entre este e a biomassa a ser pirolisada. Bru, *et al.*, (2007), Almeida (2008) e Park, *et al.*, (2010) adicionaram o agente catalítico na forma de nitrato diluído em água. No entanto, com a elevação da temperatura o nitrato se decompõe em óxido de nitrogênio. A formação de NO derivado da decomposição de nitrato alcalino e se dá a partir de 500 °C, onde o metal é liberado na forma de óxido. A decomposição do nitrato ocorre de acordo com as equações 3 e 4 (KARAYILDIRIM, *et al.*, 2006).



Os mecanismos de ação dos catalisadores ainda não são totalmente compreendidos como também não são os mecanismos de formação das substâncias que compõem o bio-óleo. Ainda assim, sabe-se que a desoxigenação ocorre principalmente por descarboxilação (figura 4), desidratação (figura 5) e descarbonilação, onde os catalisadores básicos favorecem a descarboxilação.

Bio-óleo

A fração líquida composta por substâncias orgânicas de alto peso molecular é denominada bio-óleo. É importante que possua reduzido teor de oxigênio e elevada razão hidrogênio/carbono para que seja semelhante ao diesel de petróleo. A razão molar H/C no petróleo é na faixa de 1,95, a razão molar O/C zero. No entanto, no bio-óleo de lodo de esgoto é 1,79 e 0,09, respectivamente (LI, *et al.*, 2009). Assim, para o bio-óleo substituir o petróleo, a razão de H/C e O/C devem ser melhoradas.

O pH ácido do bio-óleo oriundo de biomassa vegetal é um problema, isto ainda não foi solucionado e o que se tem visto é que na maioria das vezes está abaixo de 4. No entanto, o bio-óleo obtido pela pirólise de lodo de esgoto apresenta pH próximo ao neutro. Ainda assim, são poucos os trabalhos que apresentam análise de corrosão. A preocupação com o pH é que este não esteja fortemente ácido, pois poderá causar desgaste em estruturas metálicas de motores. Na tabela 3 é mostrado o comparativo de pH de bio-óleo de diversas matérias-primas.

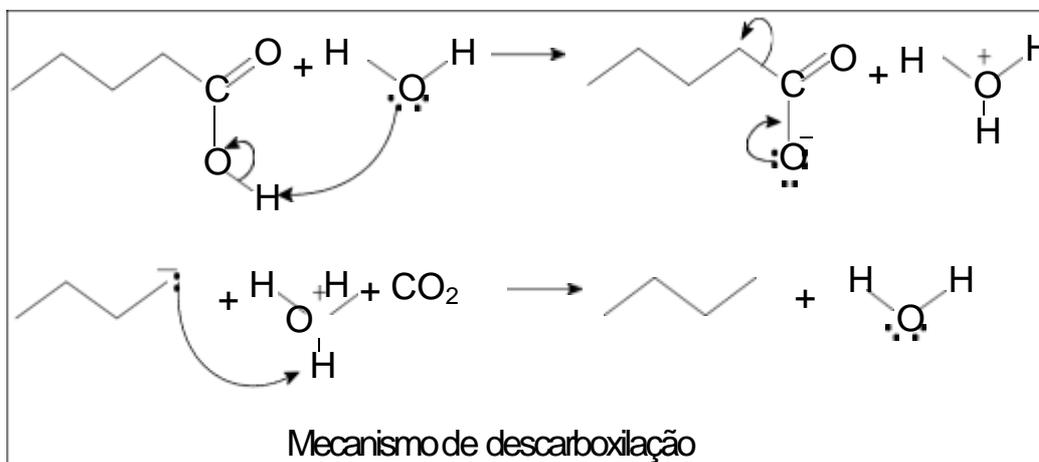


Figura 4. Mecanismo de descarboxilação de ácidos graxos.

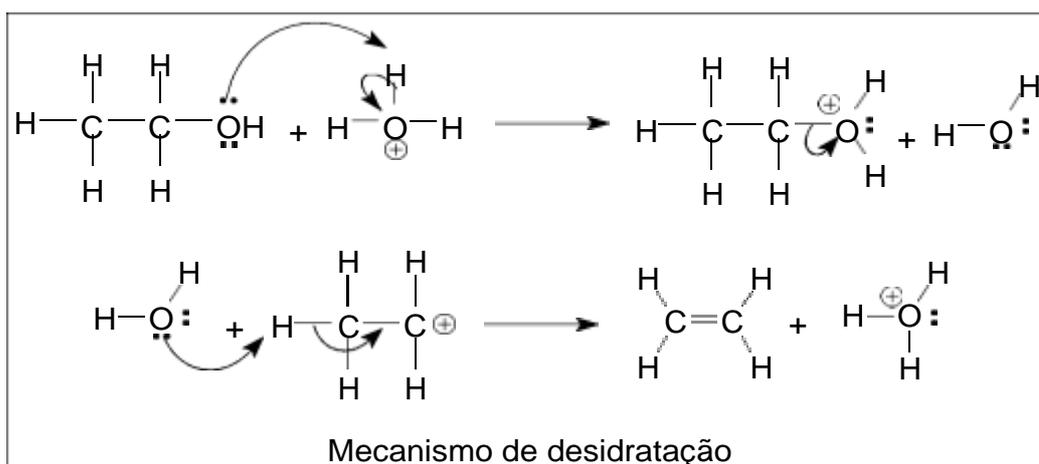


Figura 5. Mecanismo de desidratação de álcoois primários.

Tabela 3. Valores de pH de bio-óleos de diferentes matérias primas.

Mat. Prima	pH	Referência
Palha da cana-de-açúcar	3,2	ALMEIDA, 2008
Óleo de palma	3,6	KHOR, <i>et al.</i> , 2009
Lodo de esgoto	6,8	PEDROZA, 2011
Talo de algodão	3,3	JI-LU, <i>et al.</i> , 2008

O bio-óleo apresenta elevada viscosidade, isto se deve a reações de polimerização influenciadas pelo aumento da temperatura, contato com o ar e luz (DOSH *et al.*, (2003) *Apud* MOCELIN, 2007; BRIGDWATER, 2003). Se utilizado como combustível pode levar a um aumento do trabalho da bomba de combustível, que trabalhará forçada e com maior desgaste (FONTS, *et al.*, 2012). A esterificação dos ácidos graxos, no entanto, diminui em até quatro vezes a viscosidade do bio-óleo em relação ao não esterificado (MOCELIN, 2007).

O seu odor, forte e desagradável, é outro problema do bio-óleo a ser considerado e que também foi melhorado juntamente com a estabilidade a partir da esterificação dos

ácidos graxos. Apesar de diversas características indesejadas o bio-óleo se apresenta como alternativa ao petróleo, devido sua composição heterogênea e rica em compostos orgânicos.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em face de toda a discussão sobre o potencial poluidor do lodo de esgoto doméstico e a necessidade urgente de solução ambientalmente correta para a destinação final do mesmo, a pirólise do lodo de esgoto apresenta-se como solução viável para a destinação final com a reutilização dos produtos gerados no processo de pirólise gerando produtos para a indústria química, de materiais e para gerar energia.

As características físico-químicas dos combustíveis devem ser mais estudadas para proporcionar valores de parâmetros de qualidades para bio-óleos como combustíveis. A falta de regulamentação e definições para o bio-óleo é uma necessidade urgente para que de fato possa ser aceito como fonte de energia renovável e segura.

A complexa composição do bio-óleo mostra que este é uma fonte de diversas substâncias químicas de interesse na indústria química ou de biocombustíveis, podendo ser utilizado para diversas finalidades se for submetido ao tratamento adequado. O que mais favorece a aplicabilidade do bio-óleo é a proximidade do fim da era do petróleo, onde muitos derivados de importância industrial podem tornar-se escassos no mercado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXANDRE, *et al.*, Estudo qualitativo da fração aquosa da pirólise de lodo de esgoto. In.: SIMPÓSIO NACIONAL DE AGROENERGIA, 1., 2012, Palmas. **Anais do I Simpósio Nacional em Agroenergia**. Palmas: UFT, 2012.

ALEXANDRE, G. P. *et al.*, Rendimento dos produtos da pirólise de lodo de esgoto produzido em Palmas - Tocantins em diferentes temperaturas. In.: SIMPÓSIO NACIONAL DE AGROENERGIA, 1., 2012, Palmas. **Anais do I Simpósio Nacional em Agroenergia**. Palmas: UFT, 2012.

ALMEIDA, M. B. B. **Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gás-óleo em craqueamento catalítico**. 2008. 167 f. Dissertação (Ciências em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

ANDREOLI, C. V.; PEGORINI, E. S. **Proposta de roteiro para elaboração de Planos de Distribuição de Lodo**. In: SEMINÁRIO SOBRE GERENCIAMENTO DE BIOSÓLIDOS DO MERCOSUL, 1., Curitiba, dez 1-4, 1998.

APPELS, L. *et al.*, Peracetic acid oxidation as an alternative pre-treatment for the anaerobic digestion of waste activated sludge. **Bioresource Technology**. v. 102. 4124-4130 p. 2011.

BABU, B. V. Biomass pyrolysis: a state-of-the-art review. **Biofuels, Bioproducts & Biorefining**. v. 2. n. 5. 393-414 p. 2008.

BAYER, E.; KUTUBUDDIN, M. Thermocatalytic Conversion of Lipid-Rich Biomass to Oleochemicals and Fuel. **Thermochemical Biomass Conversion**. p. 518-530. 1988.

BAYER, E; MAURER, A.; BECKER, G.; KUTUBUDDIN, M. Recovery of Activated Carbon from Waste Via Low Temperature Conversion – Part I: Preparation and Determination of Pore Structure. **Fresenius Env. Bul.** v. 4. p. 533-538. 1980.

- BECKERS, W.; SCHULLER, D.; VAIZERT, O. Thermolytical treatment of dried sewage sludge and other biogenic materials: including upgrading of pyrolysis vapours by a cracking catalyst and examination of heavy metals by X-ray fluorescence. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**. v. 50. 17–30 p. 1999.
- BONAKDARPOUR, B.; VYRIDES, I.; STUCKEY, D. C. Comparison of the performance of one stage and two stage sequential anaerobic and aerobic biological processes for the treatment of reactive-azo-dye-containing synthetic wastewaters. **International Biodeterioration & Biodegradation**. v. 65. 591-599. 2011.
- BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**. v. 91. n. 2-3, p. 87-102. 2003.
- BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and bioenergy**. v. 38. 68-94 p. 2012.
- BRU, K. *et al.*, Pyrolysis of metal impregnated biomass: An innovative catalytic way to produce gas fuel. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**. v. 78. 291–300 p. 2007.
- CAO, W.; MEHRVAR, M. Slaughterhouse wastewater treatment by combined anaerobic baffled reactor and UV/H₂O₂ processes. **Chemical Engineering Research and Design**. v. 89. 1136–1143 p. 2011.
- CARVALHO, M. B. **Caracterização físico-química do lodo digerido obtido em um reator UASB localizado na ETE Vila União da cidade de Palmas – TO: Influência no aproveitamento energético em processo de pirólise**. 2009. 50 f. Monografia (Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2009.
- COLEN, A. G. N. **Caracterização físico-química e química do lodo de esgoto para aplicação como fonte de energia em processo de pirólise**. 2011. 159 f. Dissertação (Mestrado em agroenergia) - Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2011.
- FONTS, I. *et al.*, Sewage sludge pyrolysis for liquid production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 16. 2781–2805 p. 2012.
- FRANCIOSO, O. *et al.*, Chemical characterization of municipal wastewater sludges produced by two-phase anaerobic digestion for biogas production. **Journal of Hazardous Materials**. v. 175. 740–746 p. 2010.
- JI-LU, Z., WEI-MING, Y.; NA-NA, W. Bio-oil production from cotton stalk. **Energy Conversion and Management**. v. 49. 1724–1730 p. 2008.
- KARAYILDIRIM, T. *et al.*, Characterisation of products from pyrolysis of waste sludges. **Fuel**. v. 85. 1498–1508 p. 2006.
- KHOR, K. H.; LIM, K. O.; ZAINAL, Z. A. Characterization of Bio-Oil: A By-Product from Slow Pyrolysis of Oil Palm Empty Fruit Bunches. **American Journal of Applied Sciences**. v. 6. 1647-1652. 2009.
- KIM, Y.; PARKER, W. A technical and economic evaluation of the pyrolysis of sewage sludge for the production of bio-oil. **Bioresource Technology**. v. 99. 1409–1416 p. 2008.
- LEAL, E. R. M. **Aplicação do processo de pirólise lenta ao lodo de esgoto adicionado de óxido de cálcio e ferro para obtenção de bio-óleo combustível**. 2010. 257 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia) - Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2010.
- LEE, I.; RITTMANN, B. E. Effect of low solids retention time and focused pulsed pre-treatment on anaerobic digestion of waste activated sludge. **Bioresource Technology**. v. 102. 2542–2548 p. 2011.

- LEITE, V. D. *et al.*, Tratamento anaeróbico de resíduos sólidos orgânicos com alta e baixa concentração de sólidos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v.13, n.2. 190–196 p. 2009.
- LI, R. *et al.*, Research on combustion characteristics of bio-oil from sewage sludge. **Front. Chem. Eng.** 161–166 p. 2009.
- MAFRA, W. A. **Caracterização química por CG/EM do bio-óleo obtido a partir da pirólise de lodo de estação de tratamento de esgoto doméstico**. 2012. 158 f. Monografia (Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2012.
- MOCELIN, C. **Pirólise de lodo de esgoto sanitário: produção de adsorvente e óleos combustíveis**. 2007. 113 f. Dissertação (Engenharia Mecânica e de Materiais). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2007.
- NOKKOSMAK, M. I. *et al.*, Catalytic conversion of biomass pyrolysis vapours with zinc oxide. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 55. 119–131 p. 2000.
- PARK, H. J. *et al.*, Clean bio-oil production from fast pyrolysis of sewage sludge: Effects of reaction conditions and metal oxide catalysts. **Bioresource Technology**. v. 101. S83–S85 p. 2010.
- PATHAK, A.; DASTIDAR, M. G.; SREEKRISHNAN, T. R. Bioleaching of heavy metals from sewage sludge: A review. **Journal of Environmental Management**. v. 90. 2343–2353 p. 2009.
- PEDROZA, M. M. **Bio-óleo e Biogás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo**. 2011b, 237f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.
- PEDROZA, M. M. *et al.*, Balanço energético da pirólise de lodo de esgoto: uma abordagem das propriedades termodinâmicas do processo. In. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 18., 2010, Foz do Iguaçu. **Anais do XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química**. Foz do Iguaçu: 2010b.
- PEDROZA, M. M. *et al.*, Características Químicas de lodos de esgotos produzidos no Brasil. **Revista AIDS**. v. 4. n. 2. 35-47 p. 2011a.
- PEDROZA, M. M. *et al.*, Produção e tratamento de lodo de esgoto – uma revisão. **Revista Liberato**. v. 11. n.º. 16. 147-157 p. 2010a.
- POKORNA, E. *et al.*, Study of bio-oils and solids from flash pyrolysis of sewage sludges. **Fuel**. v. 88. 1344-1350 p. 2009.
- SÁNCHEZ, M. E. *et al.*, Effect of pyrolysis temperature on the composition of the oils obtained from sewage sludge. **Biomass and bioenergy**. v. 33. 933–940 p. 2009.
- SARTI, A.; ZAIAT, M. Anaerobic treatment of sulfate-rich wastewater in an anaerobic sequential batch reactor (AnSBR) using butanol as the carbon source. **Journal of Environmental Management**. v. 92. 1537-1541 p. 2011.
- SHAO, J. *et al.*, Catalytic effect of metal oxides on pyrolysis of sewage sludge. **Fuel Processing Technology**. v. 91. 1113–1118 p. 2010.
- SHIE, J. *et al.*, Pyrolysis of oil sludge with additives of sodium and potassium compounds. **Resources, Conservation and Recycling**. v. 39. 51-64 p. 2003.
- SILVA, L. C. A. **Estudo do processo de pirólise de lodo de esgoto em reator de leito fixo em escala laboratorial**. 2012. 66 f. Dissertação (Mestrado em agroenergia) - Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2012.

- SOARES, S. R. A.; MATOS, Z. M. R.; BERNARDES, R. S. Modelagem do processo de desidratação de lodo anaeróbio em leitos de secagem simulados. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v. 5. n°. 2. 313-319 p. 2001.
- van der ZEE, F. P. *et al.*, Sulfide removal by moderate oxygenation of anaerobic sludge environments. **Bioresource Technology**. v. 98. 518-524 p. 2007.
- VIEIRA, G. E. G. *et al.*, O processo de pirólise como alternativa para o aproveitamento do potencial energético de lodo de esgoto – uma revisão. **Revista Liberato**. v. 12. 81-95 p. 2011.
- VIEIRA, G. E. G. **Fontes alternativas de energia** – Processo aperfeiçoado de conversão térmica. 2004. 181 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, 2004.
- VIEIRA, G. E. G. **Resíduos da produção industrial de borracha (ETRI) e bebida (ETE)** – Uma avaliação pela tecnologia de LTC. 2000. 323 f. Dissertação. (Mestrado em Química Orgânica) - Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Rio de Janeiro, 2000.
- VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. v. 1. UFMG. 2005. 452 p.
- WANG, L. *et al.*, Effects of Ni²⁺ on the characteristics of bulking activated sludge. **Journal of Hazardous Materials**. v. 181. 460–467 p. 2010.
- WERTHER, J.; OGADA, T. Sewage sludge combustion. **Progress in Energy and Combustion Science**. v. 25. 55–116 p. 1999.
- XUEJIANG, W. *et al.*, Changes of Cu, Zn, and Ni chemical speciation in sewage sludge co-composted with sodium sulfide and lime. **Journal of Environmental Sciences**. v. 20. 156–160 p. 2008.

CAPÍTULO – II
OBJETIVOS

Objetivos gerais

- Avaliar e identificar a condição ótima de processo termocatalítico aplicado ao do lodo de esgoto na presença do catalisador óxido de cálcio em reator tubular horizontal objetivando o maior rendimento de bio-óleo combustível.

Objetivos específicos

- Analisar as características físico-químicas do lodo de esgoto;
- Avaliar o rendimento da extração em Soxhlet do lodo de esgoto doméstico com etanol e hexano;
- Analisar a composição química dos extratos de lodo de esgoto doméstico por CG/EM;
- Efetuar a pirólise do lodo de esgoto doméstico e quantificar o rendimento de cada fração;
- Avaliar a melhor condição do processo de pirólise do lodo de esgoto doméstico;
- Avaliar o efeito da interação temperatura x tempo x taxa no processo de pirólise do lodo de esgoto doméstico;
- Avaliar o custo da produção de bio-óleo em escala laboratorial.
- Analisar a eficiência catalítica do óxido de cálcio por TG/DTG/DTA simultâneas;
- Estimar a formação de fração sólida no processo de pirólise por análise térmica;
- Analisar as características físicas e químicas do bio-óleo;
- Analisar a composição química do bio-óleo por CG/EM.

CAPÍTULO III

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICO-QUÍMICA DE LODO DE ESGOTO DOMÉSTICO PARA APLICAÇÃO EM PROCESSO DE PIROLISE TERMOCATALÍTICO EM ESCALA LABORATORIAL

CHEMICAL AND PHYSICAL-CHEMISTRY CHARACTERISTICS OF DOMESTIC SEWAGE SLUDGE FOR APPLICATION IN THERMOCATALYTIC PYROLYSIS PROCESS ON A SCALE LABORATORY

Gerso Pereira Alexandre¹, Jo Dweck² & Glaucia Eliza Gama Vieira³ 

Resumo

Os novos desafios em busca de uma forma de energia limpa e sustentável, bem como a preocupação pela proximidade do fim da era do petróleo e a conseguinte escassez de combustíveis e muitos outros produtos para indústria química, tem contribuído com o avanço tecnológico para o aproveitamento de resíduos, desenvolvimento e disponibilidade de novos produtos. O lodo de esgoto doméstico, como fonte renovável de energia e produtos químicos para a indústria, tem sido alvo de constantes estudos na área de biocombustíveis e energia. Neste sentido, com o objetivo de fornecer dados preliminares para a utilização de lodo de esgoto como matéria prima em um processo termocatalítico para produção de energia alternativa o lodo foi caracterizado e as seguintes análises físico-químicas foram realizadas: análise imediatas, pH, poder calorífico inferior (PCI) e extração em Soxhlet com solvente hexano e etanol com a finalidade de observar os rendimentos dos extratos e a composição química dos mesmos. Os valores encontrados nas análises físico-químicas foram: teor de umidade 6,5%, cinzas 34,7%, material volátil 58,8%, pH 6,9 e PCI 13,2 MJ.kg⁻¹. O hexano se apresentou como melhor solvente para extração de lodo de esgoto com 10,9% de rendimento enquanto que o rendimento médio na extração com etanol foi de 6,4%. A análise da composição química por CG/EM identificou 46 e 29 substâncias nos extratos em hexano e etanol, respectivamente. Dentre estes compostos estão amônia, ácido acético, pentatriacontano e compostos derivados de esteróis.

Palavras Chave

Composição química, Extrato orgânico polar, Extrato orgânico apolar, Lodo de esgoto.

Abstract

The challenges related to the search of a clean and sustainable energy as well as the concern about the reduction of petroleum-based fuels and petroleum-based chemical products to chemical industry have contributed to the technological advancement for the use of residues for obtainment, development and availability of new products. As a source of renewable energy and products to the chemical industry, the sewage sludge has been the subject of constant research in biofuels and energy. Thus, in order to provide preliminary data on the use of sewage sludge as a raw material in a thermocatalytic process for alternative energy production,

¹ Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustíveis - Universidade Federal do Tocantins - UFT. E-mail: gersoquimicoalexandre@gmail.com, mestrando em Agroenergia UFT/TO. Fone:+556332328205.

² Laboratório de Análises Térmicas – Departamento de Processos Inorgânicos – Escola de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ. E-mail: jodweck@yahoo.com.br. Professor Titular e pesquisador da UFRJ.

³ Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustíveis - Universidade Federal do Tocantins - UFT. E-mail: glaucia.vieira@pq.cnpq.br, coordenadora do LEDBIO UFT/TO – Professora adjunto e pesquisadora da UFT – TO. Avenida NS 15, ALCNO 14, 109 NORTE s/n. Área experimental. Bloco de Agroenergia. Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustíveis. Palmas-TO. CEP 77001-090. Fone:+556332328205.

sludge from a domestic wastewater treatment plant, located in Palmas, Tocantins, Brazil, was characterized and the following physico-chemical analyzes were performed: immediate analysis, pH, lower calorific value (LCV) and Soxhlet extraction with hexane and ethanol solvent in order to analyze the yield and chemical composition of the extracts obtained in each solvent. The values found in physico-chemical analysis were: moisture content of 6.5%, ash 34.7%, 58.8% of volatile matter. The pH was 6.9 and LCV of 13.2 MJ.Kg⁻¹. The hexane was the best solvent for extraction of sewage sludge with 10.9% yield while the average yield in the extraction with ethanol was 6.4%. The chemical composition analysis by GC/MS identified 46 and 29 compounds in the extract in hexane and ethanol, respectively. Among these compounds are ammonia, acetic acid, pentatriacontane and sterol-based compounds.

Keywords: chemical composition, polar extract organic, apolar extract organic, sewage sludge.

INTRODUÇÃO

A problemática do tratamento e descarte de lodo de esgoto doméstico está associado com os seus impactos sobre o meio ambiente e a saúde humana, pois as águas residuais que dão origem ao lodo podem conter matéria orgânica e inorgânica tóxica e microrganismos causadores de doenças (WERTHER & OGADA, 1999), vírus patogênicos, bactérias e ovos de parasitas (CAO & MEHRVAR, 2011).

Nas últimas décadas a produção de lodo de esgoto doméstico tem aumentado devido a maiores limitações ambientais, que diminuem o teor de poluentes no solo, água e ar, bem como, ao aumento no percentual de domicílios ligados a estações de tratamento (GASCÓ, *et al.*, 2005).

Devido a isto, a gestão do lodo de esgoto doméstico tem se tornado um problema dispendioso, caro e urgente. Os tratamentos destes resíduos correspondem por até 50% dos custos totais de tratamento e disposição (NEYENS *et al.*, (2004) *Apud* APPELS, *et al.*, 2011). Devido ao custo da gestão cada vez maior o lodo de esgoto tem sido recentemente utilizado como uma fonte de biomassa para a produção de energia (TSAI, *et al.*, 2009).

A utilização do lodo de esgoto como biomassa para produção de energia está diretamente associada ao calor de combustão, ou seja, a quantidade de aquecimento produzido quando o lodo é completamente queimado. O calor de combustão ou poder calorífico pode ser determinado pela técnica da bomba calorimétrica (VIEIRA, 2004; PEDROZA, 2011b; MA-FRA, 2012), por métodos indiretos (THIPKHUNTHOD, *et al.*, 2005) e por DTA (DWECK, *et al.*, 2006).

A análise térmica diferencial (DTA) foi recentemente utilizada para determinar o poder calorífico inferior (DWECK, *et al.*, 2006). As curvas DTA medem valores de diferença de temperaturas entre amostra e referência (Ta-Tref) em função de tempo ou temperatura, as quais são diretamente proporcionais ao valor da taxa de energia consumida ou liberada pela amostra. Portanto, a área dos picos DTA, obtida pela integral em função do tempo das medidas (Ta-Tref) nos limites de cada pico, fornece um valor que é diretamente proporcional à energia consumida (caso endotérmico) ou liberada (caso exotérmico) em cada transformação (DWECK, 2008).

Existem dois valores de calor de combustão, ou valor calorífico, para cada combustível. Eles são referidos como: poder calorífico superior (PCS) e poder calorífico inferior (PCI). A diferença entre os dois valores caloríficos é o calor de vaporização da água formada pela combustão (OASMAA & PEACOCKE, 2001).

O objetivo do trabalho foi realizar a caracterização físico-química quanto ao teor de umidade, material volátil, cinzas, pH, poder calorífico inferior teórico e por análise térmica diferencial (DTA), estudo da composição química dos extratos obtidos pela extração em So-

xhlet com hexano e etanol por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa do lodo de esgoto doméstico produzido na cidade de Palmas no estado do Tocantins.

MATÉRIAS E MÉTODOS

O lodo doméstico utilizado neste trabalho foi cedido pela empresa Companhia de Saneamento do Tocantins (FOZ/SANEATINS) com sede no município de Palmas. As amostras foram coletadas na estação de tratamento de águas residuais urbanas, situada no setor Vila União na cidade de Palmas no Estado do Tocantins. Os experimentos deste trabalho foram realizados no LEDBIO/UFT – Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Bio-combustíveis da Universidade Federal do Tocantins e no Laboratório de Análises Térmicas do DPI/EQ/UFRJ

O lodo doméstico foi coletado e disposto em leito de secagem feito com uma caixa de papelão de dimensões 60 cm x 40 cm x 40 cm, revestida com papel alumínio e coberta com tampa de vidro e exposto ao sol (figura 1). O lodo foi pesado a cada dia até massa constante. Após seco, o lodo doméstico foi triturado em triturador elétrico da marca Marconi em partículas de 0,35 mm, armazenados em sacos plásticos identificados.

Análises imediatas

Os métodos utilizados para determinação de umidade, material volátil e cinzas foram os ASTM *International* (*American Society for Testing and Materials* – Sociedade Americana de Testes e Materiais) sendo eles: Umidade (ASTM-D 3173-85), Material volátil (ASTM-D 2415-66) e Cinzas (ASTM-D 2415-66).

Para quantificar o teor de umidade 1 g da amostra de lodo doméstico em triplicata foi adicionada a um cadinho de porcelana com peso constante pré-determinado e aquecido em estufa à temperatura de 110 °C durante uma 1 h, na sequência foi transferido ao dessecador por 30 minutos. Após resfriada, a massa da amostra foi registrada em balança. O procedimento foi repetido até a amostra atingir massa constante. O teor de umidade foi calculado de acordo com a equação 1.

Para determinar o teor de material volátil 1 g de amostra de lodo doméstico em triplicata foi aquecida em forno mufla a 550 °C, na ausência de oxigênio, por 1 h, e após resfriados em dessecador, a massa da amostra foi registrada em balança. O procedimento foi repetido até a amostra atingir massa constante. O teor de material volátil foi calculado de acordo com a equação 1.

O teor de cinzas foi medido pela pesagem de 4 g da amostra de lodo doméstico em triplicata em cadinho de porcelana com peso constante pré-determinado, aquecido em forno mufla a uma temperatura de 900 °C por 1 h e após esfriar em dessecador por 30 minutos foi pesada. O procedimento foi repetido até a amostra atingir massa constante. O teor de cinzas foi calculado segundo a equação 2.

$$\% = \{[(A + C) - B]/C\} \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde: A = peso do cadinho vazio, B = peso do cadinho + amostra após aquecimento e C = peso da amostra inicial.

$$\% = [(B - A)/C] \times 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde: A = peso do cadinho vazio, B = peso do cadinho + amostra após o aquecimento e C = peso da amostra.



Figura 1. Leito de secagem.

Determinação do pH

O pH do lodo foi determinado em suspensão de uma mistura lodo:água nas proporções 1:5 m/v (massa/volume) descrito na literatura (YUAN, *et al.*, 2011). Para isto foi utilizado o equipamento pHmetro modelo MB10 da marca marte com eletrodo combinado Ag/AgCl.

Determinação poder calorífico inferior teórico

O PCS do lodo bruto foi determinado por equações matemáticas 3, 4 e 5 (THIPKHUNTHOD, *et al.*, 2005) e ajustadas pela equação 6 para cálculo do PCI (DWECK, *et al.*, 2006).

$$\text{PCS} = 259,83(\text{V} + \text{F}) - 2454,76 \quad (\text{Eq. 3})$$

$$\text{PCS} = 278,07(\text{V} + \text{F}) - 50,44\text{M} - 2875,52 \quad (\text{Eq. 4})$$

$$\text{PCS} = 276,04\text{V} + 289,70\text{F} - 51,45\text{M} - 2847,53 \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde: V é material volátil, F é carbono fixo e M umidade.

$$\text{PCI } \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} = \text{PCS} - 24,42 \times (9\text{H}\%) \quad (\text{Eq. 6})$$

Determinação poder calorífico inferior por TG/DTG/DTA simultâneos

Foram realizadas as análises por termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) do lodo de esgoto em atmosfera inerte e atmosfera oxidante. O equipamento utilizado foi um analisador simultâneo TG/DTA da TA Instruments, modelo SDT 2960, acoplado a uma bomba de vácuo. A bomba de vácuo foi utilizada para captar e tratar os gases de saída do forno do equipamento em frasco lavador com solução de NaOH, dirigindo-os para frasco lavador vazio, para a retenção de qualquer particulado ou líquido que pudesse ser arrastado do lavador para a bomba de vácuo.

As programações das análises foram análises dinâmicas de 30 até 1000 °C com aquecimento à taxa de 10 °C·min⁻¹ em ar. As corridas em ar permitem analisar o que ocorre durante a combustão do lodo de esgoto. A vazão do gás de arraste foi fixada em 100 mL·min⁻¹. Usaram-se amostras da ordem de 5 mg em todos os casos, em cadinhos de alumina. Como referência para as análises por DTA, utilizou-se o próprio cadinho alumina vazio, visto que o mesmo não sofre transformações físicas ou químicas durante as análises. Para se obter a energia efetiva ocorrida em cada transformação, usou-se procedimento de DTA quantitativo conforme será detalhado no item resultados e discussão.

Para obtenção dos fatores de conversão dessas áreas de picos DTA em energia correspondente, foram feitas corridas de fusão de padrões metálicos de índio (In) (para transformações até 200 °C) e zinco (Zn) (para transformações entre 200 e 600 °C), com a utilização da

área dos picos DTA de fusão correspondentes e o valor respectivo do calor de fusão dado na literatura (DWECKE, 2006).

Extração em Soxhlet com solventes polar e apolar

As extrações em Soxhlet, apresentada na figura 2, foram realizadas seis repetições quantificando 24 parcelas experimentais, onde foram considerados: granulometria do lodo com partículas de 0,35 mm e partículas maiores que 1 mm; solventes hexano e etanol. A extração em Soxhlet foi realizada de acordo com metodologia utilizada por Vieira (2000), Carvalho (2009) e Leal (2010). Após 12h de extração o balão com extrato foi levado ao rotaevaporador para concentração e recuperação do solvente. O mesmo procedimento foi repetido para extração utilizando etanol anidro.



Figura 2. Extrator de Soxhlet.

Determinação da composição dos extratos por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG/EM)

As amostras de bio-óleo foram preparadas da seguinte maneira: 20 mg foram pesados e 40 μ L de MSTFA (*N*-metil-*N*-(trimetilsilil)trifluoroacetamida) foram adicionados em frascos de 15 cm^3 , após agitados permaneceram em repouso por 15 minutos em temperatura ambiente e diluídos a 5 cm^3 com diclorometano. Em seguida foram analisadas por um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectro de massas por impacto de elétrons, equipamento Varian CP 3800. Foi utilizado hélio 99,999% como gás de arraste com fluxo de 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$; coluna capilar (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm) VF-5ms (5% fenil 95% metilsilicone); temperatura do injetor e do detector foi fixada em 270 $^{\circ}\text{C}$; modo de injeção split 1:20. O programa de temperatura foi: temperatura inicial de 40 $^{\circ}\text{C}$, isoterma por 5 min, aumentou de 40 $^{\circ}\text{C}$ para 300 $^{\circ}\text{C}$ a 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e isoterma por 30 min. O MS foi operado no modo de varredura completa entre m/z 40-650. No espectrômetro de massas as temperaturas do manifold, íon trap e da linha de transferência foram de 60, 190 e 200 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Para a injeção da amostras foi utilizado injetor automático CP -3800.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Análises imediatas

A caracterização físico-química do lodo de esgoto doméstico é fundamental para o estudo da rota tecnológica de reaproveitamento de resíduos. A determinação do teor de umidade auxiliará na avaliação do consumo energético durante o processo de pirólise do lodo. Quanto maior o teor de água no material maior será o gasto energético, isto implicará em aumento no custo total de processamento. O teor de umidade implica a diminuição do poder calorífico (COLEN, 2011).

Para o lodo em estudo, o teor de umidade médio foi de 6,5%. Comparando o valor de umidade com dados da literatura observa-se que fatores como condições climáticas, sazonalidade, coleta e processamento do material interferem no teor de umidade (CORREIA, *et al.*, 2012). Os dados das análises imediatas do lodo de esgoto utilizado na presente pesquisa estão descritos na tabela 1, bem como alguns dados encontrados na literatura.

Tabela 1. Resultado das análises imediatas realizadas no lodo de esgoto doméstico.

Umidade (%)	Cinzas (%)	Material Volátil (%)	Literatura
6,5	34,7	58,8	Esta pesquisa
5,1-11,3	28,0-56,3	44,2-59,8	COLEN, 2011
5,2	29,5	60,7	INGUANZO, <i>et al.</i> , 2002
11,5-24,2	45,0-46,2	25,7-40,5	LEAL, 2010
6,7-24,2	31,8-46,2	25,7-57,8	PEDROZA, 2011b
3,7	55,8	40,5	POKORNA, <i>et al.</i> , 2009
6,8	32,4	59,2	SÁNCHEZ, <i>et al.</i> , 2009
3,6	36,7	55,2	SILVA, 2009
6,7	32,0	56,1	MAFRA, 2012
0	64,3	-	VIEIRA, 2004
5,2	32,8	56,7	CARVALHO, 2009
7,5	43,4	52,4	THIPKHUNTHOD, <i>et al.</i> , 2007

Os resultados médios das análises imediatas das amostras do lodo em estudo são fundamentais para avaliação da aplicação desse material na geração de energia. O alto valor de sólidos voláteis indica o alto percentual de substâncias orgânicas agregadas que volatilizam até 550 °C e podem ser transformadas, por processos de craqueamento ou liquefação, em produtos químicos mais nobres e de considerável poder calorífico (VIEIRA, 2004).

O valor de 58,8% para material volátil indica a carga orgânica presente no lodo de esgoto. O teor de material volátil está muito próximo aos encontrados na literatura 60,7% e 59,2% (INGUANZO, *et al.*, 2002; SÁNCHEZ, *et al.*, 2009). O teor de cinzas de 34,7% deve-se à presença de substâncias inorgânicas no lodo de esgoto. Estas análises são relevantes no estudo de pirólise de lodo de esgoto por relacionar-se ao rendimento dos produtos sólido, líquido e gasoso (FONTES, *et al.*, 2009).

Os valores acima mencionados de material volátil e cinzas estão diretamente associados ao rendimento dos produtos da pirólise. Isso nos permite saber se o balanço energético da produção de bio-óleo combustível por pirólise de lodo de esgoto doméstico é positivo ou negativo, pois se espera maior quantidade da fração líquida orgânica quanto maior for o teor de material volátil, em comparação a um lodo doméstico com teor de material volátil baixo. Da mesma forma para o teor de cinzas, quanto maior o teor mais fração sólida será produzida.

pH

O pH do lodo de esgoto doméstico geralmente tem se mostrado de pouco ácido até fracamente alcalino normalmente ocasionado por correções de pH para aumentar a eficiência do tratamento quando microrganismos são utilizados. Alguns dados relatados na literatura estão apresentados na tabela 3.

Tabela 3. Valores de pH do lodo de esgoto doméstico encontrado na literatura.

Ph	Literatura	Ph	Literatura
6,9	Esta pesquisa	5,7	Kejun, <i>et al.</i> , 2010
6-7	Zabaniotoua & Theofilou, 2008	6,5-7,0	Xuejiang, <i>et al.</i> , 2008
5,0-8,0	Pathak, Dastidar & Sreerishnan, 2009	7,2	Liu, <i>et al.</i> , 2007
6,1-6,3	Dhar, <i>et al.</i> , 2011	5,9	Yuan, <i>et al.</i> , 2011
5,8	Torri & Lavado, 2008	6,6	Ji, Chen & Chen, 2010

Determinação do poder calorífico inferior

O poder calorífico está relacionado com o teor de material volátil, i.e., quanto maior quantidade de material orgânico volátil disponível para combustão maior o poder calorífico (DWECK, *et al.*, 2006), porém a umidade representa um fator negativo no valor de aquecimento, ou seja, quanto maior o teor de água menor o poder calorífico superior, pois aumenta o consumo de energia para vaporização da água.

A figura 3 mostra as curvas DTA de dois padrões ultra-puros, índio e zinco utilizados para calcular o fator de conversão de área DTA em entalpia utilizando a entalpia de fusão dos metais. O fator foi utilizado para estimar o poder calorífico inferior do lodo. A entalpia de fusão dos metais utilizados são 28,42 e 111,96 J·g⁻¹ para índio e zinco, respectivamente. Pela curva DTA pode-se verificar que a fusão do índio e do zinco consumiram 0,04190 e 0,1036 °C·min·mg⁻¹, respectivamente.

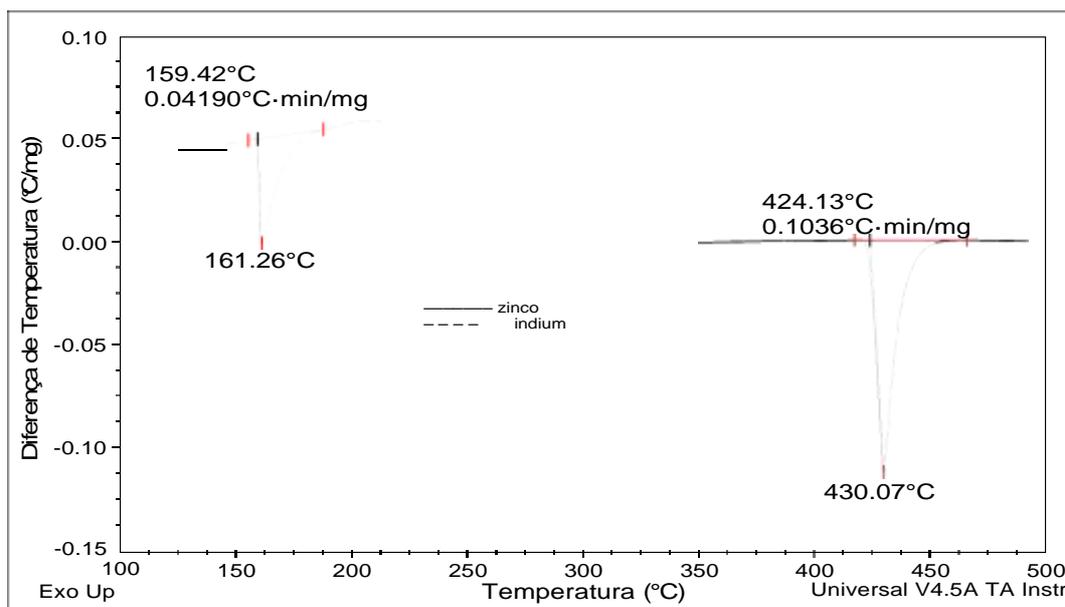


Figura 3. Curva DTA de padrões ultra-puros de índio e zinco.

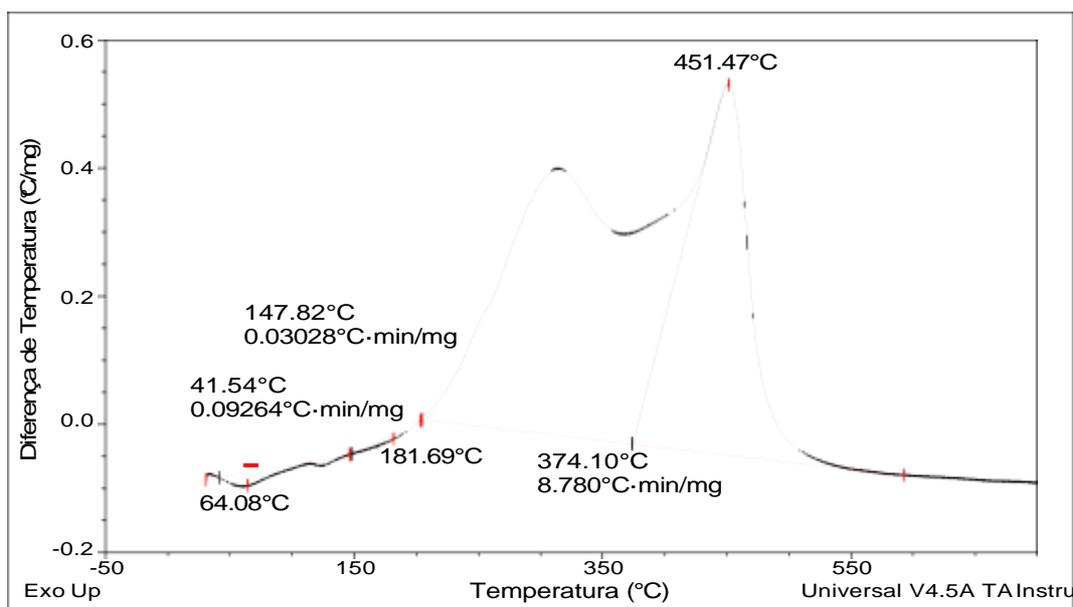


Figura 4. Curva DTA da combustão do lodo de lodo de esgoto doméstico.

A figura 4 mostra a curva DTA da combustão do lodo onde podem ser verificadas as áreas dos eventos endotérmicos de perda de água e de combustão. Para o efeito endotérmico foi utilizado o fator calculado pela área de fusão do índio na temperatura de 161 °C e, para o

efeito exotérmico foi utilizado o fator calculado pela área de fusão do índio na temperatura de 430 °C. Fazendo-se a razão da entalpia pela área obteve-se o fator de conversão 675,7 e 1097,65 J·g⁻¹·mg·°C⁻¹·min⁻¹.

Como a área mostrada pela curva DTA apresenta eventos endotérmicos os mesmos foram subtraídos dos eventos exotérmicos. Os valores de energia para cada evento e do PCI estão detalhados na tabela 2.

Tabela 2. Cálculo do poder calorífico inferior de lodo de esgoto doméstico por DTA.

Na região de fusão do Índio	Perda de água = 0,09264 °C.min.mg ⁻¹ x 675,70 kJ.kg ⁻¹ /°C.min.mg ⁻¹ = 62,60 kJ.kg ⁻¹ . (endo)
	Perda de voláteis = 0,03028 °C.min.mg ⁻¹ x 675,70 J.g ⁻¹ /°C.min.mg ⁻¹ = 20,46 kJ.kg ⁻¹ . (endo)
Na região de fusão do Zinco	Combustão dos craqueados = 8,780 °C.min.mg ⁻¹ x 1097,65 kJ.kg ⁻¹ /°C.min.mg ⁻¹ = 9637,37 kJ.kg ⁻¹ . (exo)
PCI	$\Delta H_{\text{resultante}} = (-9637,37 + 20,46 + 62,60) = -9554,31 \text{ kJ.kg}^{-1}$.

As amostras do lodo tiveram como valores de PCS teórico 12,95, 13,30 e 13,20 MJ.kg⁻¹ para as equações 3, 4 e 5, respectivamente. Os valores de PCS encontrados estão muito próximos aos relatados por OTERO, *et al.*, (2002) e FOLGUERAS, *et al.*, (2003), 13,3 e 12,8 MJ.kg⁻¹, respectivamente. Também é possível encontrar na literatura dados de valores de PCS mais elevados. Por exemplo: 16,5 MJ.kg⁻¹ para lodo de esgoto anaeróbico estabilizado (SÁNCHEZ, *et al.*, 2009); 16,6 MJ.kg⁻¹ para lodo de esgoto anaeróbico (MENÉNDEZ, *et al.*, 2005); 16,7 MJ.kg⁻¹ para lodo de esgoto aeróbico (DOMÍNGUEZ, *et al.*, 2003); 19,04 MJ.kg⁻¹ para lodo de esgoto anaeróbico (PEDROZA, 2011b); 22,2 MJ.kg⁻¹ para lodo de esgoto anaeróbico (COLEN, 2011). Os valores de poder calorífico inferior calculado pela equação 6 utilizando os dados das equações 3, 4 e 5 foram: 12,15; 12,50 e 12,40 MJ.kg⁻¹, respectivamente.

Extração de Soxhlet

Na literatura praticamente não existem dados sobre extração de lodo de esgoto com solvente, porém a caracterização química de extratos pode facilitar a compreensão da composição química do bio-óleo de lodo de esgoto e, deste modo, verificar quais transformações podem ocorrer no processo de pirólise. O rendimento da extração está apresentado na tabela 4.

Em extrações realizadas utilizando a mesma metodologia aplicada neste trabalho Carvalho, (2009) e Colen, (2011), obtiveram rendimento médio de extratos de lodo doméstico em hexano de 5,7 e 6,5, respectivamente. O rendimento médio da extração com partículas de 0,35 mm, neste trabalho, apresentou-se maior mostrando que o aumento da superfície de contato entre as partículas do lodo e o solvente influencia o rendimento de forma positiva. Com partículas maiores que 1 mm o rendimento do extrato alcoólico foi superior ao hexânico.

Tabela 4. Rendimento da extração em Soxhlet (%) de lodo de esgoto doméstico.

	0,350 mm	>1 mm
HEXANO	10,9	3,9
ÁLCOOL	0,9	6,4

O conhecimento prévio da composição química do lodo de esgoto doméstico poderá ajudar a elucidar os mecanismos de formação e composição do bio-óleo. Apesar da complexa composição do lodo de esgoto doméstico e, também, da fração orgânica da pirólise (bio-óleo) é possível compreender o surgimento de ácidos carboxílicos benzênicos que ocorrem naturalmente no lodo doméstico na forma de ácidos fúlvicos (STEVERSON, 1994 *Apud* LEAL, 2010; COLEN, 2011).

Os hidrocarbonetos, predominantes nos combustíveis fósseis, são encontrados em concentrações pequenas no lodo de esgoto doméstico. No entanto, a concentração de hidrocarbonetos no bio-óleo é bem superior à encontrada no lodo de esgoto doméstico, isso mostra que há um mecanismo, embora difícil de ser proposto, de formação destes compostos durante o processo de pirólise.

Os esteróis presentes em grandes quantidades no lodo de esgoto doméstico também fazem parte da composição química do bio-óleo. Outros grupos de compostos como aminas também podem ser encontrados na composição do lodo de esgoto doméstico e do respectivo bio-óleo.

Composição química dos extratos

A elucidação da composição química do extrato polar de lodo de esgoto doméstico determinada pela cromatografia gasosa mostrou um cromatograma de íons totais do extrato polar obtido com etanol é mostrado na figura 5, com várias substâncias identificadas.

Na tabela 5 estão dispostos os compostos identificados pela análise cromatográfica do extrato polar obtido com etanol seguindo a ordem de tempo de retenção. A referida tabela também contempla o nome, a área do pico e o pico base do espectro de massas de cada composto.

No extrato alcoólico 21,58% dos compostos identificados na análise cromatográfica são oxigenados, 2,57% nitrogenados e menos 10% hidrocarbonetos. Muitos destes compostos químicos apresentam funções orgânicas mistas, ou seja, contêm mais de um grupo funcional. O fragmentograma de hexadecanoato de etila é mostrado na figura 6.

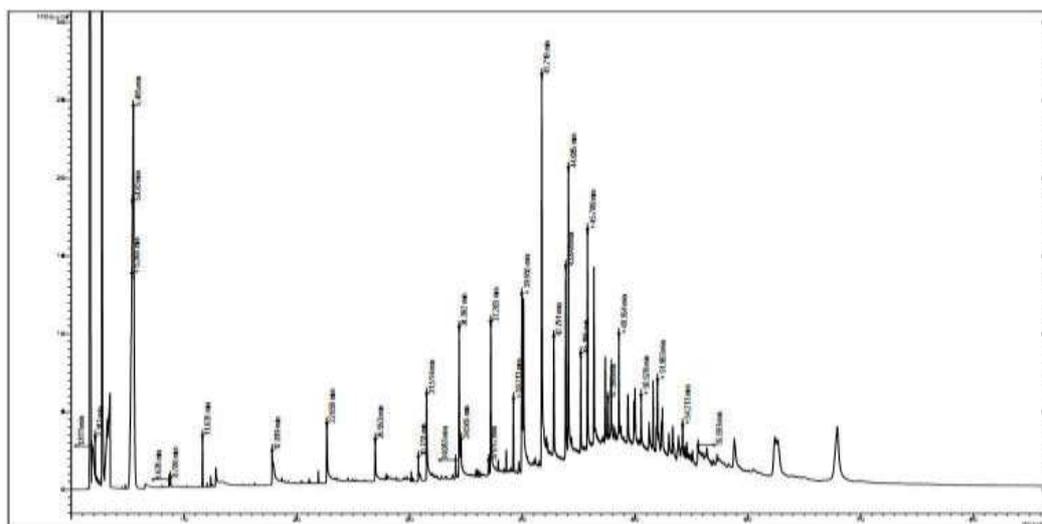


Figura 5. Cromatograma de íons totais do extrato polar de lodo de esgoto doméstico obtido com etanol.

Tabela 5. Compostos identificados no extrato polar de lodo de esgoto doméstico obtido com etanol.

Tempo de Retenção	Nome	Área %	Pico base m/z
1,811	Ácido benzenobutanoico	0,30	104
2,112	Ácido metanoico	0,53	29
5,364	1-Oxido-4-ciano-3-metoxiquinolina	5,59	200
5,397	Diacetato 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-4,5-acridinadiol	2,96	200
5,42	(2alfa,3beta,5alfa,12beta,19alfa,20R)-6,7-didehidro-1,3-dimetil-2,20-ciclospidospermidine	2,38	184
5,485	pi-Ciclopentadienil-triclorogermil-dicarbonil-trimetilfosfan-molibdênio	20,62	198
8,786	Amônia	0,19	17
11,631	Sulfeto de hidrogênio	1,06	34

34,392	6-Amino-8-[p-cloroanilina-2,3-bis[p-clorofenil]pirido[2,3-b]pirazina	4,61	491
34,565	Hidromorfina	0,92	287
38,577	Hexadecanoato de etila	0,43	88
39,955	Nafto[8,1,2-hij]hexafeno	5,00	402
41,719	[[17beta)-2,4-dimetoxiestra-1,3,5(10)-trien-4,17-diil]bis(oxi)bis[trimetil-silano]	10,31	476
42,791	Acetato 2beta,4a-Epoximetilfenantreno-7-metanol,1,1-dimetil-2-metoxi-8-(1,3-ditiin-2-ilideno)metil-1,2,3,4,4a,4b,5,6,7,8,8a,9-dodecahidro	2,74	490
43,848	6,6'-Diacetil-7,7'-dihidroxi-2,2',4,4',5,5'-hexametoxi-1,1'-binaftaleno	4,54	550
44,085	2,3,7,7,12,13,17,18-Octaetil-21H,23H-porfina-8-ona	7,14	550
45,186	(3alfa,5beta)-3,17,21-tris[(trimetililil)oxi] pregnan-20-ona	3,28	435
45,78	3-Forbinapropanoico ácido, 9-acetil-14-etil-13,14-dihidro-21-(metoxicarbonil)-4,8,13,18-tetrametil-20-oxo-,metil ester, [3S-(3alfa,4beta,13beta,14alfa)]	9,20	624
47,359	(sp-4-3)-[1,8-bis(difenilfosfino)-9-antraceniil-C,P,P']cloro-niquel	1,83	638
47,59	[[17beta)-3,4-dimetoxiestra-1,3,5(10)-trien-4,17-diil]bis(oxi)bis[trimetil-silano]	3,25	476
47,881	m-Octfenil	2,60	610
49,363	2,2'-(2,5,8,11-Tetraoxadodecano-1,12-diil)-espiro[9,9']difluoreno	1,23	490
49,898	6,7,8-Tribromo-9-(etoxicarbonil)-N,N'-dietil-1,2,3,4-tetrahidro-5H-Indeno[1,2,b]pirazin-5-ona	3,31	29
51,596	(5.beta)Colest-3-eno	1,47	370
51,983	3-Forbinapropanoico ácido, 9-acetil-14-etil-13,14-dihidro-21-(metoxicarbonil)-4,8,13,18-tetrametil-20-oxo-,metil ester, [3S-(3alfa,4beta,13beta,14alfa)]	2,03	624
53,339	(mo-mo)bis[(1,2,3,4,5-n)-1,3-bis(1,1-dimetiletil)-2,4-ciclopentadien-1-il]di-u-carbonildicarbonildi-molibdênio	1,09	57
54,213	2-Hidroxicolest-4-en-3-ona	0,64	356
54,583	(3alfa,5alfa,11beta,20R)ciclic 20,21-[(1,1-dimetil)borato] pregnano-3,11,20,21-tetrol	0,41	54
55,593	Plectanixantina	0,37	105

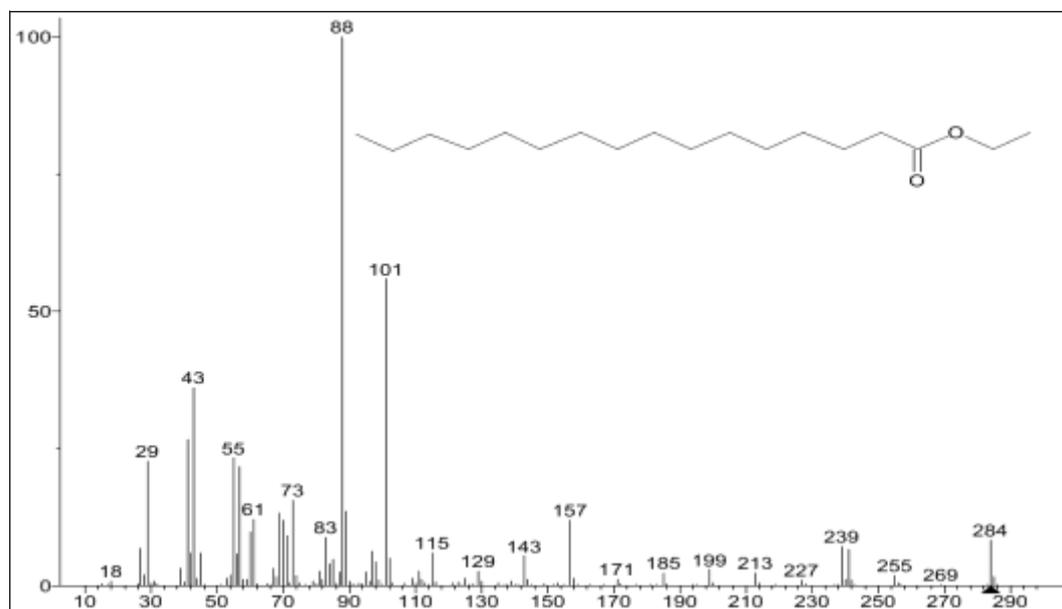


Figura 6. Fragmentograma do hexadecanoato de etila detectado no extrato polar de lodo de esgoto doméstico obtido com etanol.

Na tabela 6 estão dispostos os compostos identificados na análise cromatográfica do extrato apolar seguindo a ordem de tempo de retenção. A referida tabela também contempla o nome, a área e o pico base de cada composto. O Cromatograma de íons totais do extrato apolar obtido com hexano é mostrado na figura 7 e os fragmentogramas do ácido acético e penta-triacontano nas figuras 8 e 9.

Tabela 6. Compostos identificados no extrato de lodo de esgoto doméstico obtido com hexano.

Tempo de Retenção	Nome	Área %	Pico base m/z
1,824	Ácido benzenobutanoico	5,08	104
2,080	Álcool alfa.Etil-benzílico	0,49	107
2,268	2-Mercapto-etanol	0,05	60
2,287	Ácido metanoico	0,12	29
2,459	Ácido acético	0,07	43
3,518	1-[2-Piridil]-2,2-dimetil-2-morfolino etanol	0,17	128
3,545	N-Metoxicarbonil l-prolina de octila	0,36	128
4,817	Dodeciltriétoxi-silano	0,16	163
5,389	4-(1H-Indol-3-ilmetil)-2,2,6-trimetil-3-azabicyclo[3.3.1]non-6-en-9-ol	22,69	180
5,460	12-Hidroxi-3-metil-3,3a,5,6,10b,11,12,12a-octahidro-1H-furo[3',4'.5,6]pirido[2,1-a]isoquinolin-1-ona	10,82	131
5,474	Eddp	3,15	276
5,530	(t-4)-[2-(Aminodimetilestanil)-1-etil-1-propenil-C,N]dietil-boro	14,73	274
5,546	pi-Ciclopentadienil-triclorogermil-dicarbonil-trimetilfosfan-molibdênio	10,51	198
11,629	Sulfeto de hidrogênio	0,14	34
40,089	Ciclo octaatomico enxofre	0,92	64
47,225	B,B-Caroteno-4,4'-diona	0,05	83
47,773	Benzeno-1,2-dioato de diisooctila	1,57	149
50,215	Pentatriacontano	0,13	57
51,608	(5.beta)Coolest-3-eno	3,54	231
51,869	26,27-Dinor-5beta-colestan-24-ona	0,19	217
51,992	Coolest-2-eno	1,86	370
52,325	(5.alfa.)Coolest-2-eno	0,71	231
52,999	Etil-isoalocholate	0,82	43
53,438	(22E)Stigmasta-4,22-dieno	0,30	396
54,214	8.beta.-(1,5-dimetilhexil)-1,5a,5b.alfa.,6,7,7a,8,9,10,10aalfa,11,12,12aalfa-tetradecahidro-5abeta,7abeta-dimetil-ciclopenta[5,6]naft[2,1-c]azepin-3(2H)-ona	1,16	399
54,588	Tosilhidrazona-5-alfa-colestan-3-ona	0,67	91
54,920	5-Cloro-6beta-nitro-5alfa-colestan-3-ona	0,21	383
55,629	Rodopina	0,14	69
56,044	(2alfa,3alfa,5alfa)-2,3-Epoxi-colestan-3-ona	7,64	386
56,201	Colestan-3-ol	0,01	215
56,285	17-(1,5-Dimetilhexil)-10,13-dimetil-3-stirilhexadecahidrociclopenta[a]fenantren-2-ona	0,14	91
56,396	(3beta,5alfa)-3-Etoxi-colestan-3-ona	1,89	215
56,476	Estigmastanol	0,85	233
56,595	(5.alpha.)-Colestan-3-ona	1,64	231
56,715	Colestan-6-ona	0,74	386
57,280	3-beta-Cloro-colest-5-eno	0,42	404
57,603	Colest-5-en-3-ona	0,36	384
58,042	5-Cloro-6beta-nitro-5alfa-colestan-3-ona	0,25	383
58,251	1,2-Dipalmitato glicérol	0,20	43
58,647	2-Fromil-3-benzil-3-colestanol	2,86	415
59,041	Acetato ergostan-3-il	0,55	43
59,346	Colestan-3-ona	0,67	231
59,509	4,4,6a,6b,8a,11,12,14b-Octametil-1,4,4a,5,6,6a,6b,7,8,8a,9,10,11,12,12a,14,14a,14b-octadecahidro-2H-picen-3-ona	0,33	218
59,787	17-(1,5-Dimetilhexil)-10,13-dimetil-3-stirilhexadecahidrociclopenta[a]fenantren-2-ona	0,10	91
60,469	Acetato 4,4,1,4-Trimetil-9,19-ciclo-25,26-epoxiergostan-3-ol	0,27	95
62,280	Acetato 28-oxours-12-en-3-il	0,19	203

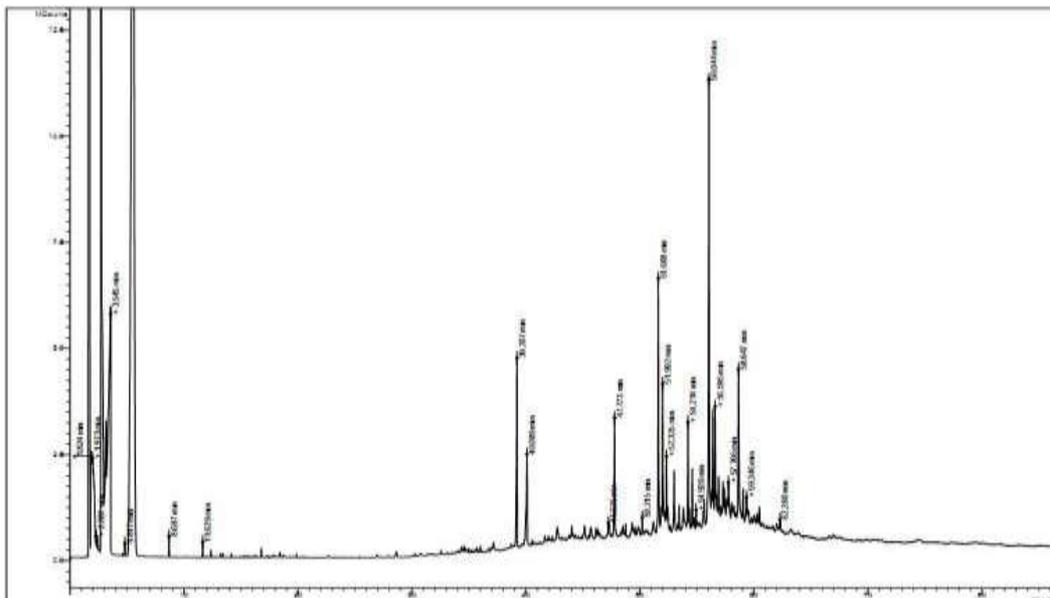


Figura 7. Cromatograma de íons totais do extrato apolar de lodo de esgoto doméstico obtido com hexano.

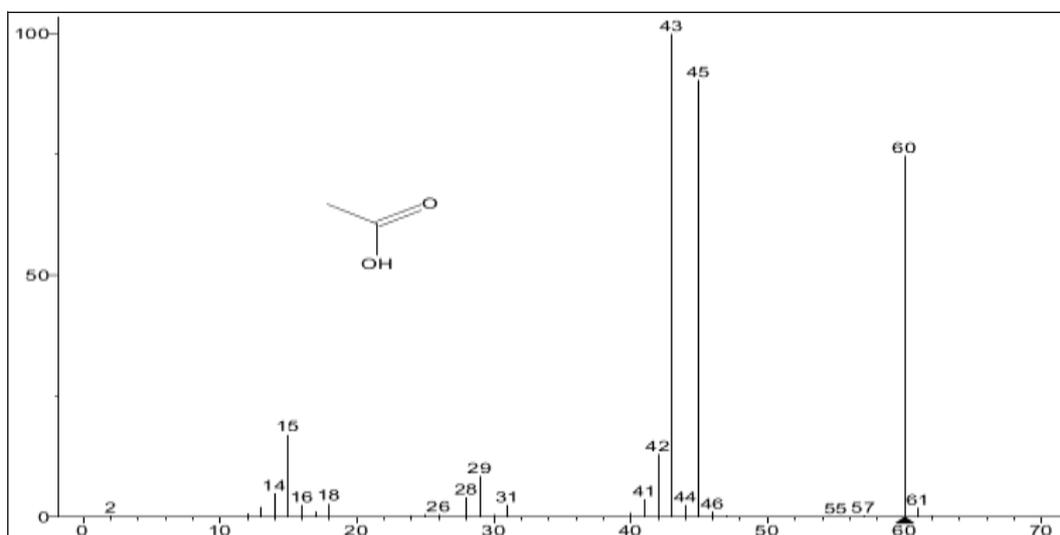


Figura 8. Fragmentograma do ácido acético detectado no extrato apolar de lodo de esgoto doméstico obtido com hexano.

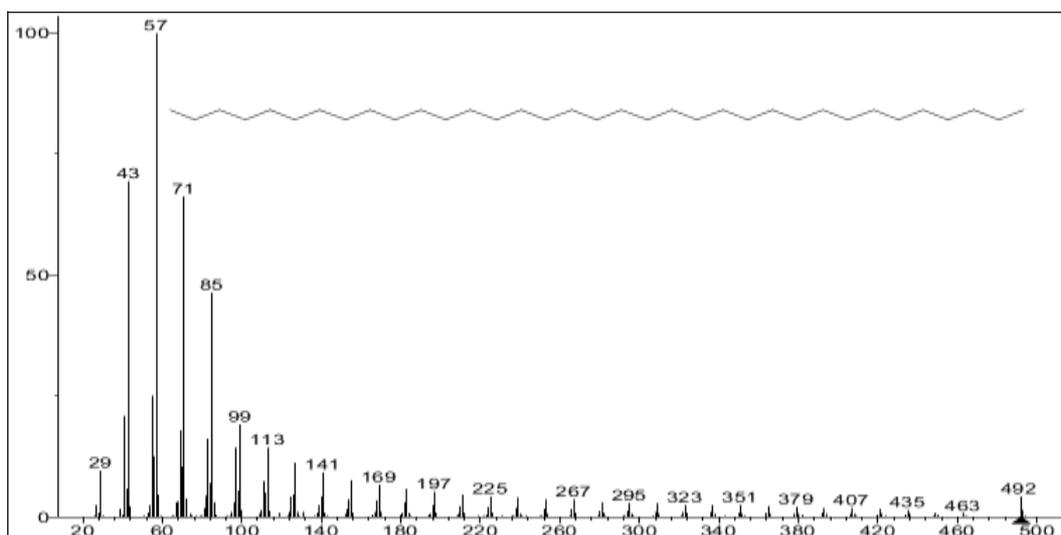


Figura 9. Fragmentograma do pentatriacontano detectado no extrato apolar de lodo de esgoto doméstico obtido com hexano.

A figura 10 mostra que no extrato hexânico mais de 6,54% dos compostos identificados na análise cromatográfica são hidrocarbonetos, 27,06% oxigenados, 3,15% nitrogenados, 35,2% nitrogenados e oxigenados. O elevado percentual de compostos oxigenados e nitrogenados já era esperado e confirma o aparecimento de uma banda larga e intensa de absorção no espectro de FTIR do lodo entre 3.500 e 3300 cm^{-1} correspondente a deformação axial da ligação OH de dímeros de ácidos carboxílicos ligados por ligações de hidrogênio que se encontra conjugada a banda correspondente a deformação axial da ligação N-H de aminas secundárias (LEAL, 2010; SILVA, *et al.*, 2011; COLEN, 2011; PEDROZA, 2011b).

A quantidade elevada de compostos nitrogenados é devida a presença de proteínas e ácidos nucléicos nos lodos de esgotos. Alguns destes compostos nitrogenados são aromáticos, estes podem ser formados de duas maneiras: desidrogenação de grupo amino presentes nas proteínas e ácidos nucléicos, e cianeto de hidrogênio (HCN) e/ou amônia (NH_3), como mostrado nas figuras 11 e 12 (TSAI, *et al.*, 2009).

Os principais compostos de enxofre identificados são o sulfeto de hidrogênio (H_2S) e o enxofre elementar. A produção dos compostos sulfurados voláteis (CSV) é considerada como a principal razão do incômodo odor em lodos anaerobicamente digerido. Sulfeto de hidrogênio (H_2S) em biogás também é indesejável, pois é muito tóxico e corrosivo. A produção de (CSV) está relacionada à degradação de proteínas que contém cisteína e metionina (DHAR, *et al.*, 2011).

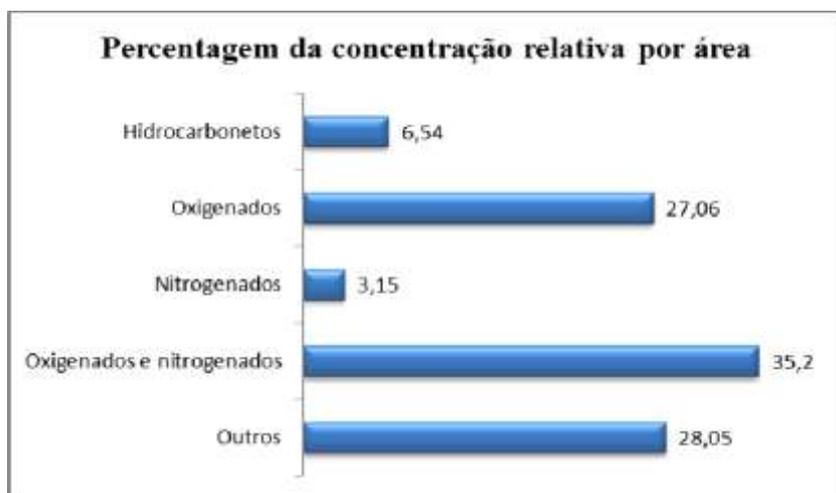


Figura 10. Percentagem da concentração relativa por área dos compostos identificados no extrato de lodo de esgoto doméstico obtido com hexano.

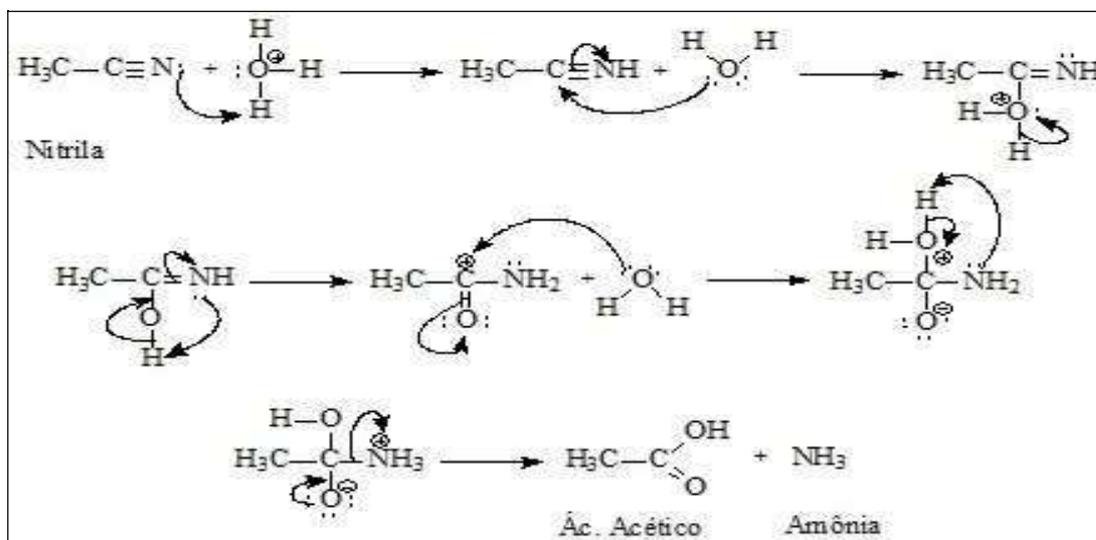


Figura 11. Mecanismo de formação de aminas a partir do cianeto.

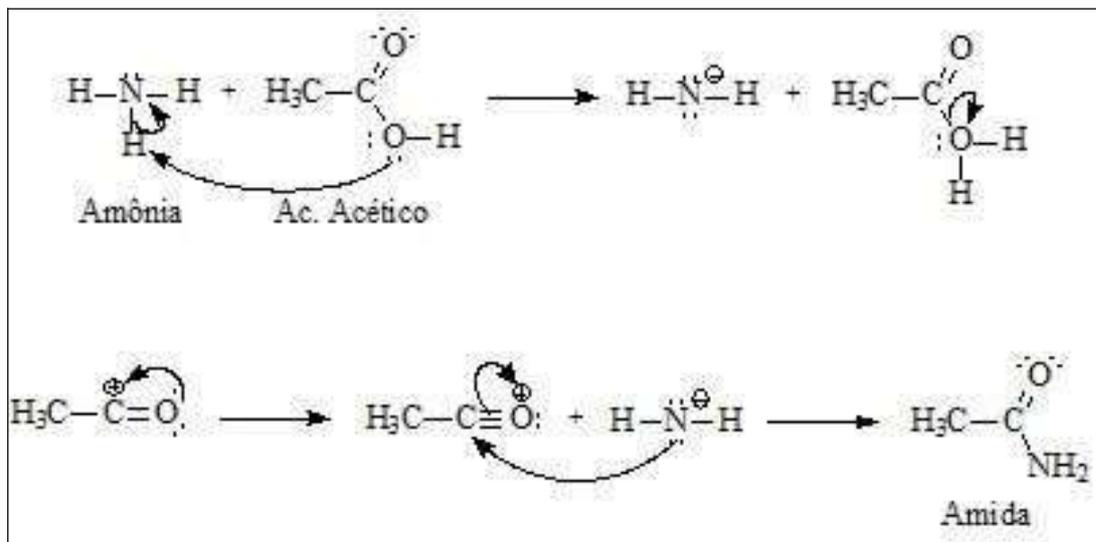
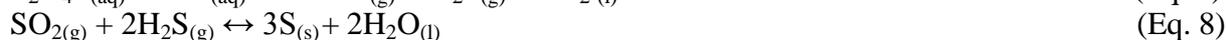


Figura 12. Mecanismo de formação de amidas a partir amônia e ácido acético.

O enxofre (S_8) detectado nas amostras de extrato de lodo de esgoto doméstico também foi detectado em estudo prévio realizado por Leal, 2010; Alexandre & Vieira, 2011. Ele é formado pela oxidação inicial de sulfeto com a transferência de elétrons alterando o estado de oxidação médio do enxofre de -2 a 0. Isto produz enxofre elementar e polissulfetos (S_n^{-2}) como os principais produtos de oxidação inicial descrito nas equações 7, 8 e 9. Em valores de pH próximo ou abaixo de 7 enxofre elementar, principalmente S_8 , podem ser formados (VAN DER ZEE, *et al.*, 2007).



Gascó, *et al.*, (2005) prepararam extratos de quatro lodos que foram nomeados de SL1 – lodo coletado após o tratamento primário sem estabilização biológica; SL2 – lodo coletado após digestão anaeróbia; SL3 – resíduo natural de um lago; e SL4 – lodo coletado após digestão anaeróbia. A extração se deu através de ultra-som utilizando CS_2 como solvente. Na análise cromatográfica dos extratos foram detectado alcanos pesados como pentacosano, ácidos carboxílicos, alcoóis, fenóis e alquilbenzenos.

CONCLUSÃO

Os objetivos propostos para este trabalho foram atingidos. A caracterização físico-química foi realizada e os percentuais de umidade, material volátil e cinzas foram quantificados. O pH, determinado próximo ao neutro 6,9. O valor calculado do poder calorífico teórico teve valor médio de $12,35 \text{ MJ.kg}^{-1}$ de lodo, o poder calorífico inferior pela DTA foi $9,55 \text{ MJ.kg}^{-1}$ de lodo. Estes resultados mostraram que o lodo de esgoto doméstico produzido em Palmas – TO pode ser utilizado como matéria prima na produção de energia, do ponto de vista energético, pois apresenta poder calorífico semelhante ao da biomassa tradicional.

Os extratos de lodo doméstico foram obtidos pela extração em Soxhlet utilizando hexano e etanol como solventes e mostraram-se com grande potencial para utilização como insumo na indústria. Os extratos de lodo doméstico foram submetidos a análises por GC/EM e a composição química mostrou-se bastante heterogênea pela identificação de 46 substâncias no extrato obtido com hexano e 29 substâncias no extrato obtido com etanol.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALEXANDRE, G. P. & VIEIRA, G. E. G. Identificação de compostos orgânicos em extrato apolar de lodo de esgoto. In: SEMINÁRIO DE AGROENERGIA DA UFT, 1., 2011. Palmas. **Anais do 1º Seminário de Agroenergia da UFT**. Palmas, 2011, p.
- APPELS, L. *et al.*, Peracetic acid oxidation as an alternative pre-treatment for the anaerobic digestion of waste activated sludge. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 4124-4130, 2011.
- ASTM D 2415-66. **Standard Test Method for ash Determination**, (1986).
- ASTM D 3173-85. **Standard Test of Humidity**, (1985).
- CAO, W.; MEHRVAR, M. Slaughterhouse wastewater treatment by combined anaerobic baffled reactor and UV/H₂O₂ processes. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, p. 1136-1143, 2011.
- CARVALHO, M. B. **Caracterização físico-química do lodo digerido obtido em um reator UASB localizado na ETE Vila União da cidade de Palmas – TO: Influência no aproveitamento energético em processo de pirólise**. 2009. 50 f. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) Universidade Federal do Tocantins, Palmas.
- COLEN, A. G. N. **Caracterização físico-química e química do lodo de esgoto para aplicação como fonte de energia em processo de pirólise**. 2011. 159 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia) - Universidade Federal do Tocantins, Palmas.
- CORREIA, L. A. R. *et al.*, Caracterização química de extratos de lodo de esgoto anaeróbio – Aplicação na geração de energia alternativa na cidade de Palmas – TO. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 19., 2012, Rio de Janeiro. **Anais do XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**. Rio de Janeiro, 2012.
- DHAR, B. R. *et al.*, Pretreatment of municipal waste activated sludge for volatile sulfur compounds control in anaerobic digestion. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 3776-3782, 2011.
- DOMÍNGUEZ A. *et al.*, Gás chromatographic-mass spectrometric study of the oil fractions produced by microwave-assisted pyrolysis of different sewage sludges. **Journal of Chromatography A**, v. 1012, p. 193-206, 2003.
- DWECK, *et al.*, Thermal analysis of municipal sludge waste combustion. **Materials Science Forum**, v. 530-531, p. 740-746, 2006.
- FOLGUERAS, M. B. *et al.*, Thermogravimetric analysis of the co-combustion of coal and sewage sludge. **Fuel**, v. 82, p. 2051-2055, 2003.
- FONTS, I. *et al.*, Study of the pyrolysis liquids obtained from different sewage sludge. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v. 85, p. 184-191, 2009.
- GASCÓ, G. *et al.*, The influence of organic matter on sewage sludge pyrolysis. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v. 74, p. 413-420, 2005.
- INGUANZO. M. *et al.*, On the pyrolysis of sewage sludge: the influence of pyrolysis conditions on solid, liquid and gas fractions. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 63, p. 209-222, 2002.
- JI, Z.; CHEN, G.; CHEN, Y. Effects of waste activated sludge and surfactant addition on primary sludge hydrolysis and short-chain fatty acids accumulation. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 3457-3462, 2010.
- KEJUN, S. *et al.*, The mechanism of improving the dehydration and viscosity of municipal activated sludge (MAS) with calcined magnesia. **Chemical Engineering Journal**, v. 165, p. 95-101, 2010.

- LEAL, E. R. M. **Aplicação do processo de pirólise lenta ao lodo de esgoto adicionado de óxido de cálcio e ferro para obtenção de bio-óleo combustível.** 2010. 257 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia) - Universidade Federal do Tocantins, Palmas.
- LIU, X. *et al.*, Metal sorption on soils as affected by the dissolved organic matter in sewage sludge and the relative calculation of sewage sludge application. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, p. 399–407, 2007.
- MAFRA, W. A. **Caracterização química por CG/EM do bio-óleo obtido a partir da pirólise de lodo de estação de tratamento de esgoto doméstico.** 2012. 158 f. Monografia (Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2012.
- MENÉNDEZ, J. A., *et al.*, Microwave-induced drying, pyrolysis and gasification (MWDPG) of sewage sludge: Vitrification of the solid residue. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v. 74, p. 406–412, 2005.
- OASMAA, A., PEACOCKE, C. **A guide to physical property characterization of biomass-derived fast pyrolysis liquids.** Technical Research Centre of Finland. 2001. 65 p.
- OTERO, M. *et al.*, Analysis of the co-combustion of sewage sludge and coal by TG-MS. **Biomass and Bioenergy**, v. 22, p. 319-329, 2002.
- PATHAK, A.; DASTIDAR, M. G.; SREEKRISHNAN, T. R. Bioleaching of heavy metals from sewage sludge: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 2343–2353, 2009.
- PEDROZA, M. M. **Bio-óleo e Biogás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo.** 2011b. 237 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.
- POKORNA, E. *et al.*, Study of bio-oils and solids from flash pyrolysis of sewage sludges. **Fuel**, v. 88, p. 1344-1350, 2009.
- SÁNCHEZ, M. E. *et al.*, Effect of pyrolysis temperature on the composition of the oils obtained from sewage sludge. **Biomass and bioenergy**, v. 33, p. 933–940, 2009.
- SILVA, *et al.*, Aproveitamento do Lodo Residual para Fins Energéticos. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE BIOENERGIA, 6., 2011, Curitiba. **Anais do 6º Congresso Internacional de Bioenergia.** Curitiba, 2011.
- SILVA, L. C. A. Estudo do processo de pirólise de lodo de esgoto em reator de leito fixo em escala laboratorial. 2012. 66 f. Dissertação (Mestrado em agroenergia) - Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2012.
- THIPKHUNTHOD, P. *et al.*, Describing sewage sludge pyrolysis kinetics by a combination of biomass fractions decomposition. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v. 79, p. 78–85, 2007.
- THIPKHUNTHOD, P. *et al.*, Predicting the heating value of sewage sludges in Thailand from proximate and ultimate analyses. **Fuel**, v. 84, p. 849-857, 2005.
- TORRI, S. I.; LAVADO, R. Zinc distribution in soils amended with different kinds of sewage sludge. **Journal of Environmental Management**, v. 88, p. 1571–1579, 2008.
- TSAI, W. *et al.*, Characterization of bio-oil from induction-heating pyrolysis of food-processing sewage sludges using chromatographic analysis. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 2650–2654, 2009.
- van der ZEE, F. P. *et al.*, Sulfide removal by moderate oxygenation of anaerobic sludge environments. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 518-524, 2007.

VIEIRA, G. E. G. **Fontes alternativas de energia** – Processo aperfeiçoado de conversão térmica. 2004. 181 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, 2004.

VIEIRA, G. E. G. **Resíduos da produção industrial de borracha (ETRI) e bebida (ETE)** – Uma avaliação pela tecnologia de LTC. 2000. 323 f. Dissertação. (Mestrado em Química Orgânica). Universidade Federal Fluminense. Instituto de Química. Rio de Janeiro.

WERTHER, J.; OGADA, T. Sewage sludge combustion. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 25, p. 55–116, 1999.

XUEJIANG, W. *et al.*, Changes of Cu, Zn, and Ni chemical speciation in sewage sludge co-composted with sodium sulfide and lime. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, p. 156–160, 2008.

YUAN, X. *et al.*, Total concentrations and chemical speciation of heavy metals in liquefaction residues of sewage sludge. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 4104-4110, 2011.

ZABANIOTOUA, A.; THEOFILOU, C. Green energy at cement kiln in Cyprus - Use of sewage sludge as a conventional fuel substitute. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, p. 531–541, 2008.

CAPÍTULO IV

AVALIAÇÃO DO PROCESSO TERMOCATALÍTICO APLICADO AO LODO DO- MÉSTICO DIGERIDO PARA OBTENÇÃO DE BIO-ÓLEO COMBUSTÍVEL

PROCESS EVALIATION THERMOCATALYTIC APPLIED TO DOMESTIC SEW- AGE DIGESTED TO OBTAIN BIO-OIL FUEL

Gerso Pereira Alexandre¹, Jo Dweck² & Glauca Eliza Gama Vieira³ 

Resumo

A produção de biocombustíveis tem gerado o desenvolvimento rápido de novos processos de produção de biocombustíveis. A pirólise é a forma utilizada para converter biomassa e/ou resíduos da biomassa em combustíveis líquido, sólido e gasoso. Neste trabalho realizou-se o processo de pirólise termocatalítico em reator tubular horizontal, óxido de cálcio como catalisador objetivando um combustível rico em hidrocarbonetos. Obteve-se nesta pesquisa 16,3% como melhor rendimento de bio-óleo nas condições de 550 °C, 180 minutos e 10 °C.min⁻¹. A análise estatística mostrou que apenas a temperatura influenciou o rendimento de bio-óleo de forma positiva. A estimativa do custo do processo em escala de laboratório revelou resultados que variaram de um saldo líquido negativo, para baixo rendimento de bio-óleo, ou seja, R\$ - 47,60 ton⁻¹ que ocorreu com rendimento médio de 8,7% em massa a 450 °C, 120 minutos e 10 °C.min⁻¹, e saldo líquido positivo para todos os outros experimentos, atingindo um máximo no experimento 8 com saldo líquido positivo de R\$ 75,03 ton⁻¹.

Palavras Chave

Bio-óleo, Combustível, Pirólise, Lodo de esgoto.

Abstract

The production of biofuels has led to the rapid development of new processes for producing biofuels. Pyrolysis is the form used to convert biomass and/or waste biomass to liquid, solid and gas fuels. In this work the process thermcatalytic in horizontal tubular reactor was used calcium oxide as a catalyst by aiming a fuel rich in hydrocarbon. Was obtained in this investigation the best yield of bio-oil conditions of 550 °C, 180 minutes and 10 °C min⁻¹. Statistical analysis showed that only temperature influenced the yield of bio-oil in a positive way. The estimated cost of the process on a laboratory scale showed results ranging from a net negative to the low yield of bio-oil, or R\$ - 47.60 ton⁻¹ that occurred in experiment 1 with average yield of 8.7 wt%, and positive net balance for all other experiments, peaking in the experiment 8 with positive net balance of R\$ 75.03 ton⁻¹ and yield of 16.3 wt%.

Keywords

Bio-oil, Fuel, Pyrolysis, Sewage sludge.

¹ Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustíveis - Universidade Federal do Tocantins - UFT. E-mail: gersoquimicoalexandre@gmail.com, mestrando em Agroenergia UFT/TO. Fone:+556332328205.

² Laboratório de Análises Térmicas – Departamento de Processos Inorgânicos – Escola de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ. E-mail: jodweck@yahoo.com.br. Professor Titular e pesquisador da UFRJ.

³ Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustíveis - Universidade Federal do Tocantins - UFT. E-mail: glauca.vieira@pq.cnpq.br, coordenadora do LEDBIO UFT/TO – Professora adjunto e pesquisadora da UFT – TO. Avenida NS 15, ALCNO 14, 109 NORTE s/n. Área experimental. Bloco de Agroenergia. Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustíveis. Palmas-TO. CEP 77001-090. Fone:+556332328205.

INTRODUÇÃO

O estudo sobre a utilização do lodo de esgoto para produção de energia já é realizado há anos em várias partes do mundo, por diversos pesquisadores que procuram encontrar no produto sólido do tratamento de efluentes líquidos residenciais (PEDROZA, 2011a), ou industriais (VIEIRA, 2004), uma aplicação nobre para evitar que este seja eliminado ou utilizado de forma inadequada e cause doenças e/ou degradação do meio ambiente.

Os pioneiros na pesquisa com utilização do lodo de esgoto para produção de bio-óleo foram o alemão Dr. Bayer e o indiano Dr. Kuttubudin que desenvolveram a tecnologia de pirólise conhecida como LTC ou conversão à baixa temperatura na década de 80 (VIEIRA, *et al.*, 2009). Esta técnica produz uma fração líquida escura (bio-óleo), um sólido (fração sólida) e uma fração gasosa. As três frações juntas apresentam poder calorífico maior que a matéria prima original.

Após anos de pesquisa muitos tipos de reatores de pirólise foram desenvolvidos e estão em operação, quer para pesquisa de outras matérias primas, quer em escala piloto ou na produção em escala industrial (BRIDGWATER, 2012). Apesar disso ainda são realizadas muitas pesquisas na busca de compreender a composição e as características físico-químicas tanto do lodo de esgoto como das frações produzidas por pirólise (SHEN & ZHANG, 2003).

O lodo de esgoto, quando tratado como resíduo, apresenta diversos problemas de disposição final. No entanto, nos últimos anos, a disposição em aterros sanitários, despejo no oceano e utilização em terras agrícolas tornaram-se menos aceitáveis devido à presença de metais pesados. Por isto, soluções alternativas para o problema de descarte de lodo é uma necessidade urgente não devida somente à poluição, mas também, a necessidade de geração de energia (VIEIRA, *et al.*, 2009; CARVALHO & VIEIRA, 2011).

Como alternativa a essas vias de eliminação de resíduos há um crescente interesse na pirólise de lodo de esgoto. Os materiais orgânicos quando aquecidos em atmosfera inerte (pirólise) se decompõem em gás, líquido e sólido (VIEIRA, 2004). O gás pode ser utilizado como gás de síntese para reações de Fischer-Tropsch; o sólido pode ser ativado e utilizado como adsorvente e o bio-óleo como combustível ou matéria prima para indústria química (CARVALHO, 2012; VIEIRA, 2004).

Uma das técnicas bastante utilizada para compreensão dos mecanismos da pirólise e atividade de catalisadores impregnados é o uso de análise termogravimétrica (TG), análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria derivada (DTG). Estas análises podem ser realizadas acopladas com espectrometria de massas (TG-MS) (OTERO, *et al.*, 2002), ou espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (TG-FTIR) (LI, *et al.*, 2009).

Mais recentemente passou-se a utilizar uma técnica de análises térmicas para determinar a formação da fração sólida durante a pirólise de lodo de esgoto. Esta técnica pode, ainda, mostrar através de curvas em um gráfico o momento que um determinado catalisador inicia a atividade catalítica (DWECK, *et al.*, 2006).

Nesta pesquisa foram realizadas: A pirólise de lodo de esgoto em reator tubular horizontal com adição de 5% de óxido de cálcio, para avaliar o rendimento das frações sólida, líquida e gasosa, e desta forma determinar as melhores condições do processo de pirólise objetivando um maior rendimento de bio-óleo; Análises térmicas para verificar a atividade catalítica do óxido de cálcio e estimar a formação da fração sólida e o estudo empírico do balanço energético em escala laboratorial para produção de bio-óleo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Coleta e tratamento das amostras

O lodo de esgoto utilizado neste trabalho foi coletado na empresa Companhia de Saneamento do Tocantins (FOZ/SANEATINS) com sede no município de Palmas. As amostras

foram coletadas na estação de tratamento de águas residuais urbanas, situada no setor Vila União na cidade de Palmas no Estado do Tocantins. O lodo foi disposto em leito de secagem exposto ao sol. Após o processo de secagem solar o lodo foi triturado em triturador elétrico, em partículas de 350 µm, armazenados em sacos plásticos e identificados. As seguintes análises físico-químicas foram realizadas: Teor de umidade (ASTM-D 3173,85), material volátil (ASTM-D 2415-66) e cinzas (ASTM-D 2415-66). Os experimentos foram realizados no LE-DBIO/UFT – Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustíveis – TO.

Planejamento experimental e pirólise

O planejamento fatorial 2^3 foi adotado para realização dos experimentos de pirólise catalítica para produção de bio-óleo de lodo de esgoto. Os fatores utilizados no processo de produção de bio-óleo foram: temperatura, tempo e taxa de aquecimento. Os níveis utilizados para cada fator estão descritos na tabela 1 o planejamento fatorial 2^3 na tabela 2.

Tabela 1. Níveis dos fatores do planejamento fatorial 2^3 para a pirólise do lodo de esgoto doméstico.

Fatores	Nível inferior (-)	Ponto central (0)	Nível superior (+)
Temperatura (°C)	450° C	500° C	550° C
Tempo (min.)	120	150	180
Taxa (°C.min ⁻¹)	10	20	30

Tabela 2. Planejamento fatorial 2^3 para a pirólise do lodo de esgoto doméstico.

Experimentos	Temperatura (°C)	Tempo (min.)	Taxa (°C.min ⁻¹)
01	(-)	(-)	(-)
02	(+)	(-)	(-)
03	(+)	(+)	(-)
04	(-)	(+)	(-)
05	(+)	(-)	(+)
06	(-)	(-)	(+)
07	(-)	(+)	(+)
08	(+)	(+)	(+)
09	0	0	0

O lodo doméstico utilizado nas pirólises é resultante da mistura de 20 amostras coletadas no período de abril e setembro de 2010. A preparação da amostra composta se deu pela mistura de 61,75 g de cada uma das 20 amostras de lodo doméstico pesadas em balança somando 1235 g, então 65 g de óxido de cálcio foi adicionado ao lodo misturado para que estivesse na proporção de 5% em massa. Com utilização de uma espátula foi realizada a homogeneização, em seguida a amostra foi seca em uma estufa a 105 °C por 12 horas.

A pirólise catalítica do lodo doméstico foi realizada conforme planejamento fatorial em atmosfera de N₂. O sistema reator utilizado é composto por um tubo de quartzo com 3 cm de diâmetro x 100 cm de comprimento do tipo leito fixo, conexões, um condensador de bolas, um funil de decantação e três lavadores de gases (ver figura 1). Foram introduzidas no tubo de quartzo 40 g da amostra composta e imobilizadas com lã de quartzo nas extremidades, conforme figura 2. O modelo foi desenvolvido para trabalhar no modo batelada. O sistema completo montado é mostrado na figura 3. O reator foi aquecido com um forno elétrico da marca EDG.



Figura 1. Tubo de quartzo e vidrarias que compõem o sistema de pirólise.



Figura 2. Tubo reator de quartzo com amostra antes da pirólise.



Figura 3. Sistema de pirólise completo em funcionamento.

Análises Térmicas

Foram realizadas as análises por termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) do lodo de esgoto em atmosfera inerte e atmosfera oxidante. O equipamento utilizado foi um analisador simultâneo TG/DTA da TA Instruments, modelo SDT 2960 do Laboratório de Análises Térmicas do DPI/EQ/UFRJ, acoplado a uma bomba de vácuo. A bomba de vácuo foi utilizada para captar e tratar os gases de saída do forno do equipamento em frasco lavador com solução de NaOH, dirigindo-os para frasco lavador vazio, para a retenção de qualquer particulado ou líquido que pudesse ser arrastado do lavador para a bomba de vácuo.

As programações das análises para as caracterizações iniciais e estimativas de resíduo de carbono formado durante a pirólise em função da temperatura foram análises dinâmicas de 30 até 1000 °C com aquecimento à taxa de 10 °C·min⁻¹ em ar e em nitrogênio. As corridas em ar permitem analisar o que ocorre durante a combustão do lodo e as corridas em nitrogênio o que ocorre durante a pirólise do lodo. Em qualquer ambiente a vazão do gás de arraste foi fixada em 100 mL·min⁻¹. Usaram-se amostras da ordem de 5 mg em todos os casos, em cadinhos de alumina. Como referência para as análises por DTA, utilizou-se o próprio cadinho alumina vazio, visto que o mesmo não sofre transformações físicas ou químicas durante as análises.

As curvas TG possibilitam o monitoramento e cálculo da perda de massa em função da temperatura. As curvas DTG, que são obtidas derivando as curvas TG em função do tempo, com utilização do software Universal Analysis do equipamento, possibilitam medir a taxa de perda de massa em cada ponto da curva, a qual na verdade representa a velocidade das diversas transformações físicas e/ou químicas que ocorrem durante a análise (DWECK, 2008).

Avaliação do consumo de energia na pirólise

O gasto energético no processo de pirólise em escala de laboratório foi calculado pelas equações 1, 2 e 3 onde o consumo de energia se dá em três etapas: Desidratação do lodo (Q_{sec}), elevação de temperatura na pirólise (Q_{temp}) e quebras de ligações (Q_{pir}), conforme equação 3. O calor necessário para a secagem do lodo (Q_{sec}) pode ser calculado através da equação 2. A etapa de secagem é a de maior gasto energético do processo, por isso, é importante que o lodo contenha baixo teor de umidade (KIM & PARKER, 2008). A segunda parcela da equação 1, o calor necessário para elevação de temperatura de pirólise, pode ser calculado através da equação 3. O calor necessário para a pirólise, Q_{pir} , representa a energia adicionada ao reator para as reações endotérmicas. Caballero, *et al.*, (1997) refere-se a um valor de 300 kJ.kg⁻¹ cedido para o sistema durante a pirólise de lodo de esgoto.

$$Q_{Tot} = Q_{sec} + Q_{temp} + Q_{pir} \quad (\text{Eq. 1})$$

$$Q_{sec} = M_l \cdot W \cdot [(C_{\text{água}} \cdot \Delta T) + \Delta H_{vap}] + [M_l \cdot (1 - W)] \cdot C_{lodo} \cdot \Delta T \quad (\text{Eq.2})$$

$$Q_{temp} = M_{ls} \cdot C_{lodo} \cdot \Delta T_{temp} \quad (\text{Eq.3})$$

Onde, M_l é a massa de lodo em kg; W é teor de água no lodo; $C_{\text{água}}$ é o calor específico da água 4,186 kJ.kg⁻¹.°C⁻¹; ΔT a diferença de temperatura entre temperatura de secagem 105 °C e a temperatura inicial do lodo 25 °C; ΔH_{vap} é o calor de vaporização da água 2.260 kJ.kg⁻¹; C_{lodo} é o calor específico dos sólidos no lodo 1,95 kJ.kg⁻¹.°C⁻¹; M_{ls} é a massa de lodo seco em kg e ΔT_{temp} é a diferença de temperatura entre a temperatura do processo de pirólise e a temperatura de secagem 105 °C (LEAL, 2010; ANNADURAI, *et al.*, 2003 *Apud* PEDROZA, 2010b).

Para o cálculo do valor comercial do bio-óleo foi utilizado dado do mercado de commodities (tabela 3), onde o barril de petróleo foi comercializado a US\$ 109.060 (AGÊNCIA FINANCEIRA, 2011). Como é adotado para o bio-óleo 70% do valor do óleo bruto convencional comercializado (GARY & HANDWERK, 1984; KIM & PARKER, 2008), então o barril de bio-óleo tem um valor de mercado de US\$ 76.342. Perry & Chiltons (1984) atribuí-

ram um valor de densidade de $0,9 \text{ kg.dm}^{-3}$ para o bio-óleo obtido através de pirólise de lodo, sendo assim, foi adotado nesse trabalho um valor de 0.53 US\$/kg bio-óleo.

Tabela 3. Dados do mercado de commodities para cálculo do custo de produção de bio-óleo por pirólise em escala laboratorial.

Dados do petróleo		Dados do bio-óleo	
Valor do barril	US\$ 109,06	Valor do barril	US\$ 76,34
Volume do barril	158,99	Volume do barril	158,99
Massa do barril	141,18	Massa do barril	143,09
Preço por litro petróleo	US\$ 0,69	Preço por litro bio-óleo	US\$ 0,48
Preço por kg petróleo	US\$ 0,77	Preço por kg bio-óleo	US\$ 0,53
Cotação do dólar	US\$ 2,27	Cotação do dólar	US\$ 2,27
Preço do kWh	US\$ 14,49	Preço do kWh	US\$ 0,14

O custo energético total foi calculado pela equação 4 descrita por KIM & PARKER, (2008). Onde, Q_{total} é a quantidade total de calor em kJ.kg^{-1} de lodo utilizada no processo. O custo operacional em escala de laboratório é 0.14 US\$/kWh. O fator 3.600 na equação representa a conversão de kJ em kWh.

$$\text{CET} = Q_{\text{total}} * (0.14/3600) \quad (\text{Eq. 4})$$

O custo energético total pode ser calculado, também, a partir do valor do custo de eletricidade no Brasil. Para os cálculos foram utilizados os valores de US\$ 2,271 para a cotação do dólar, US\$ 109,320 para o barril de petróleo no dia 10/07/2013 de acordo com (AGÊNCIA-FINANÇEIRA). O valor do MWh varia de um estado para outro e, portanto, o valor médio nacional de US\$ 144,87 foi utilizado FIRJAN, (2011).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A pirólise termocatalítica em escala laboratorial e o rendimento das frações

A avaliação do rendimento das frações aquosa, bio-óleo, sólido e gás variando a temperatura em 450, 500 e 550 °C; o tempo de residência do lodo em 120, 150 e 180 min e a taxa de aquecimento em 10, 20 e 30 °C.min⁻¹. Os resultados experimentais obtidos no planejamento fatorial 2³ estão apresentados na tabela 4. O lodo de esgoto utilizado neste processo de pirólise continha 6,5% de umidade, 34,7 de cinzas e 58,8% de material volátil.

Os diagramas de Pareto gerados a partir do planejamento fatorial 2³, mostrados nas figuras 4, 5 e 6, indicam que a temperatura teve efeito significativo positivo para bio-óleo (+3,35), observou-se que o aumento da temperatura de 450 para 550 °C favoreceu o aumento da produção de bio-óleo, as demais frações não foram afetadas de forma significativa com a alteração da temperatura. Os dados fornecidos mostram que a produção de bio-óleo pode ser realizada de forma a utilizar os parâmetros que ocasionem o menor gasto energético possível, como maior temperatura, maior tempo e menor taxa de aquecimento.

Tabela 4. Rendimento das frações da pirólise do lodo de esgoto doméstico em laboratório.

Exp	Temp (°C)	Tempo (min.)	Taxa (°C.min ⁻¹)	Fração aquosa (%)	Bio-óleo (%)	Fração sólida (%)	Fração gasosa (%)
01	450	120	10	15,6%	8,7%	55,9%	19,8%*
02	450	120	30	14,9%	9,9%	55,7%	19,4%*
03	450	180	10	12,6%	13,4%	56,8%	17,2%*
04	450	180	30	16,7%	10,0%	59,0%	14,3%*

05	500	150	20	16,3%	15,4%	52,5%	15,9%*
06	550	120	10	14,5%	13,9%	58,7%	12,8%*
07	550	120	30	11,5%	15,2%	53,3%	20,0%*
08	550	180	10	18,3%	16,3%	52,0%	13,4%*
09	550	180	30	16,4%	14,5%	54,4%	14,8%*

*Cálculo feito por diferença.

O rendimento da fração líquida orgânica obtida com adição de 5% de óxido de cálcio foi superior ao obtido por LEAL, 2010; PEDROZA, 2011; MAFRA, 2012; SILVA, 2012; CORREIA, 2012, quando utilizaram a pirólise de lodo de esgoto doméstico sem adição de óxido de cálcio. O tempo teve efeito positivo na fração aquosa (+4,95) e negativo na fração gasosa (-3,96). Isto indica que há um aumento da fração aquosa e redução da fração gasosa com o aumento do tempo de pirólise de 120 para 180 minutos. O aumento da temperatura de 450 para 550°C favorece a produção da fração líquida, ou seja, fração aquosa mais fração orgânica. INGUANZO, *et al.*, (2002), também relataram sobre aumento da frações líquidas aquosa e orgânica com o aumento da temperatura de pirólise de 450 até 650 °C, onde a partir desta temperatura o rendimento decresce. A variação da taxa de aquecimento de 10 até 30 °C·min⁻¹, neste modelo de reator, não apresentou efeito significativo em nenhuma das frações como pode ser observada pelos diagramas de Pareto mostrados nas figuras 4, 5 e 6. As interações entre (1) temperatura, (2) tempo e (3) taxa foram significativas apenas na produção da fração aquosa, de modo que a interação 1by2, 2by3 e 1by3 foram (+6,1), (+4,2) e (-2,8), respectivamente.

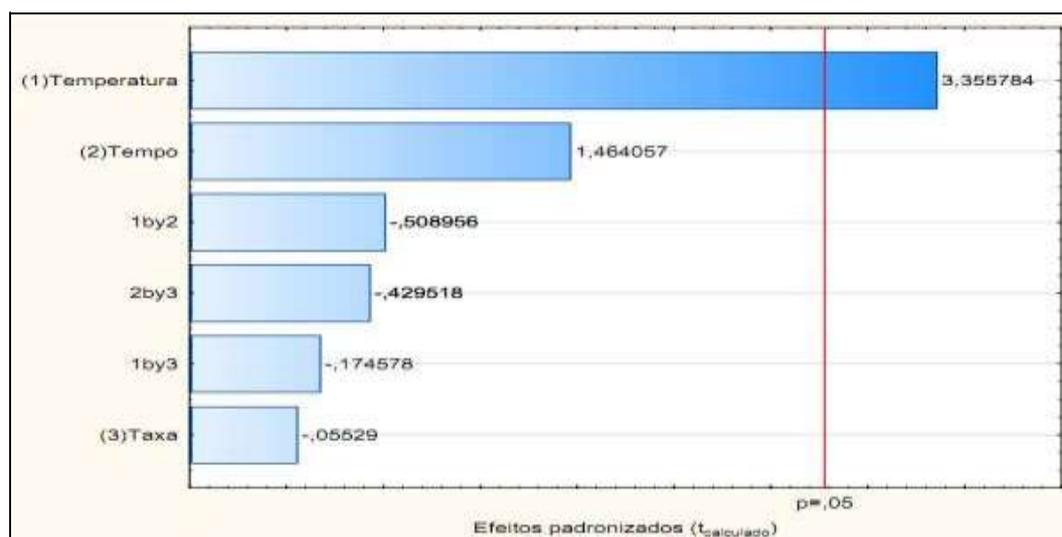


Figura 4. Diagrama de Pareto obtido do planejamento fatorial 2³ para a obtenção de fração líquida orgânica a partir da pirólise do lodo de esgoto doméstico.

Os respectivos gráficos de superfície de resposta da fração líquida orgânica, fração sólida e fração gasosa são mostrados nas figuras 7, 8 e 9. A figura 7 aponta o aumento do rendimento da fração líquida orgânica quando a temperatura aumenta e atingindo um máximo de 17%. O gráfico expõe que ajustando os dois parâmetros nos valores mínimos de 450 °C e 120 minutos o rendimento da fração líquida orgânica diminui ao menor rendimento. Este menor rendimento foi obtido nos experimento 1 e 2. A figura 8 indica que quando a temperatura e o tempo de residência aumentam o rendimento de fração sólida diminui. A figura 9 mostra que quando a temperatura e o tempo aumentam o rendimento de gás diminui. Considerando que este comportamento seja válido para este modelo de pirólise.

A presença de óxido de cálcio no lodo doméstico aumentou o rendimento de bio-óleo comparado a pirólise de lodo doméstico sem adição de catalisador. O experimento de n° 8 gerou o

maior rendimento de bio-óleo 16,3%, este valor é 17,7% superior ao rendimento obtido nas mesmas condições, mas sem catalisador 13,4% (CORREIA, *et al.*, 2012). Comparando o experimento de n° 7 com rendimento de 15,2%, a diferença no rendimento de bio-óleo foi 6,5% superior ao rendimento de bio-óleo obtido nas mesmas condições, mas sem catalisador (14,35%). O óxido de cálcio promover a degradação térmica da matéria orgânica presente no lodo de esgoto (SHAO, *et al.*, 2010). O óxido de cálcio atuou como catalisador durante a decomposição da matéria orgânica do lodo doméstico aumentando o rendimento fração líquida orgânica.

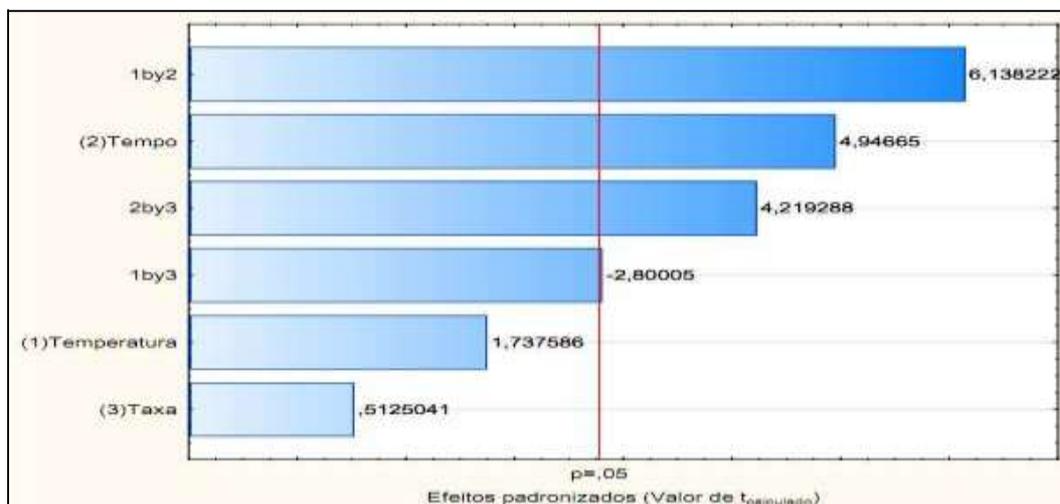


Figura 5. Diagrama de Pareto obtido do planejamento fatorial 2^3 para a obtenção da fração aquosa a partir da pirólise do lodo de esgoto doméstico.

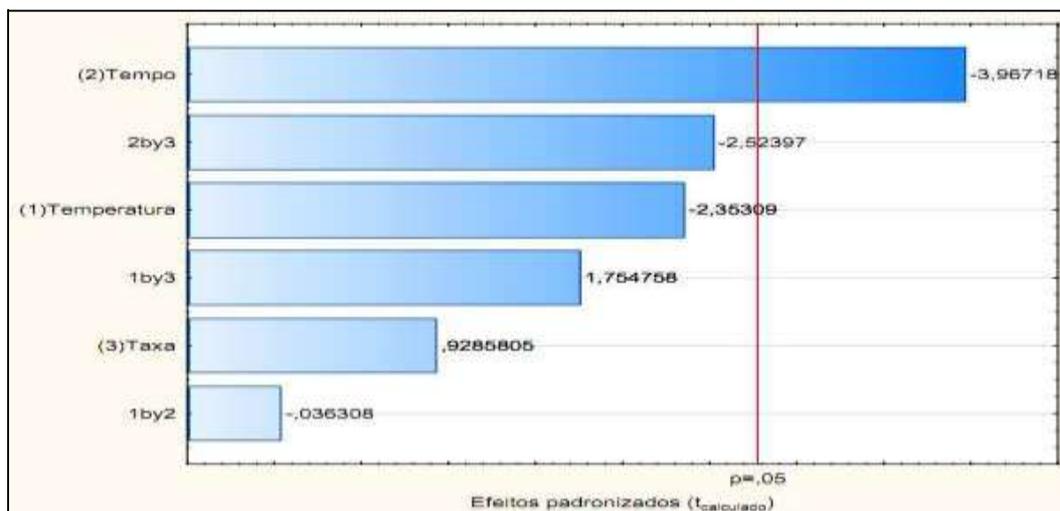


Figura 6. Diagrama de Pareto obtido do planejamento fatorial 2^3 para a obtenção da fração gasosa a partir da pirólise do lodo de esgoto doméstico.

A tabela 5 mostra o efeito das variáveis estudadas na obtenção de água durante a pirólise do lodo doméstico. A tabela 6 mostra o efeito das variáveis estudadas na obtenção de fração líquida orgânica durante a pirólise do lodo mostrando que não há diferenças significativas entre o rendimento dos tratamentos. O coeficiente de regressão R^2 explica 77% dos dados observados no planejamento fatorial utilizado neste trabalho.

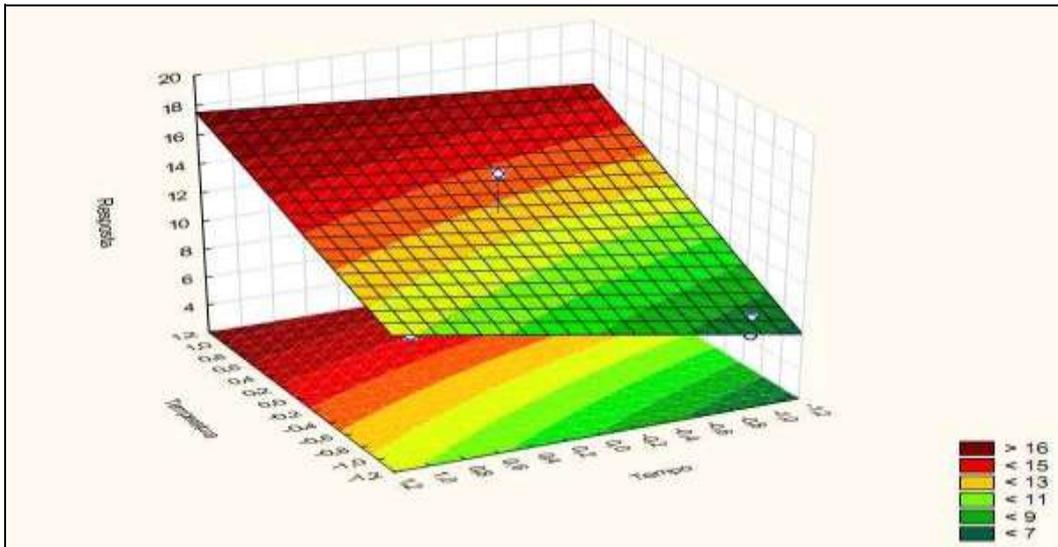


Figura 7. Gráfico, temperatura x tempo para produção de fração líquida orgânica na pirólise do lodo de esgoto doméstico.

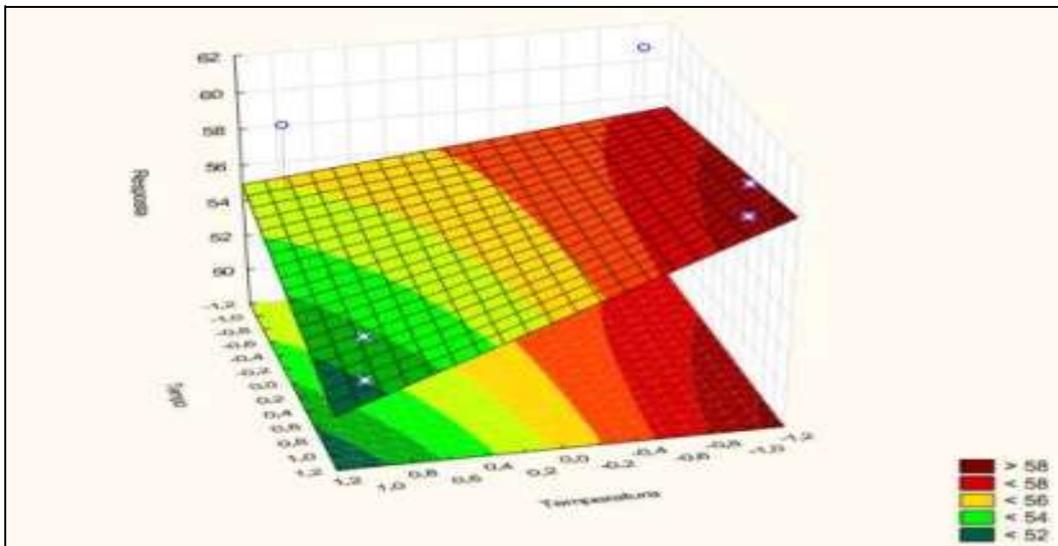


Figura 8. Gráfico, temperatura x tempo para produção de fração sólida na pirólise do lodo de esgoto doméstico.

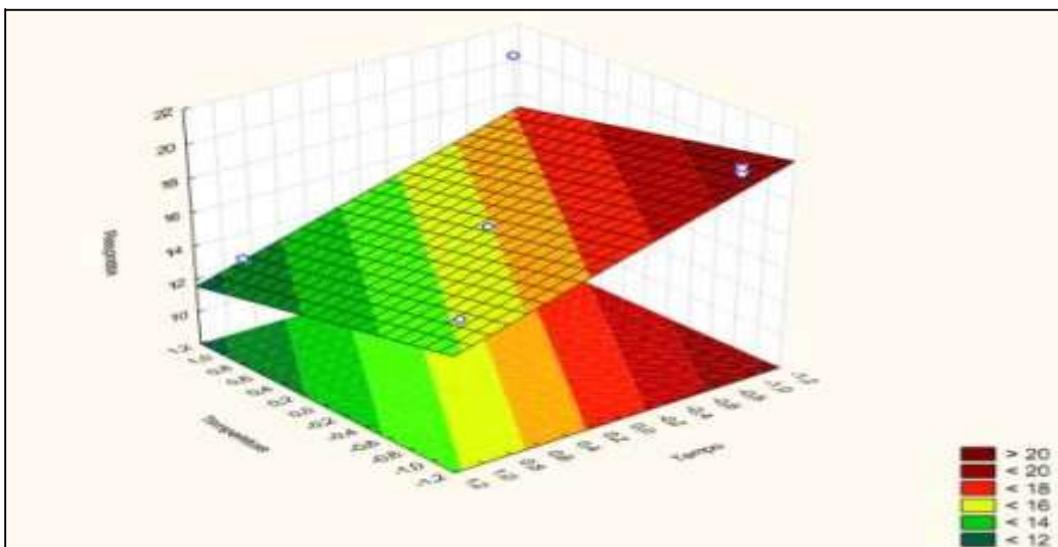


Figura 9. Gráfico, temperatura x tempo para produção de fração gasosa na pirólise do lodo de esgoto doméstico.

Tabela 5. ANOVA para a produção da fração aquosa no processo de pirólise do lodo de esgoto doméstico digerido.

Fatores de variação	S. Q.	G. L.	Q. M.	F _{calc}
Regressão	46,87757	6	7,81293	15,17869
Erro	2,05893	4	0,51473	
Total	48,93651	10		

$$R^2 = 0,86591; F_{\text{tab}(6;4)} = 6,16$$

Tabela 6. ANOVA para a produção da fração líquida orgânica em processo de pirólise do lodo de esgoto doméstico digerido.

Fatores de variação	S. Q.	G. L.	Q. M.	F _{calc}
Regressão	99,6541	6	16,60902	2,3136
Erro	28,7150	4	7,17875	
Total	128,3690	10		

$$R^2 = 0,77631; F_{\text{tab}(6;4)} = 6,16$$

O efeito das variáveis estudadas no rendimento da fração gasosa durante a pirólise do lodo doméstico, como o teste F, mostra que o efeito da regressão não foi significativo ao nível de 95% de significância, pois $F_{\text{cal}} < F_{\text{tab}}$. A produção da fração gasosa variou de 12,8 a 20%, isto representa grande variação quando comparada à pirólise de lodo de esgoto sem adição de CaO 13,7 a 14,8% (SILVA, 2012).

O fator mais importante a ser considerado na fração gasosa quanto à presença de CaO misturado ao lodo doméstico é a capacidade de redução nas emissões de CO₂, isto ocorre pela reação do CO_{2(g)} com o CaO_(s) para formação de CaCO_{3(s)}. Quando há redução na emissão de CO₂ há o aumento significativo do rendimento de H₂ e CO, gases que podem ser aproveitados em reações de Fischer-Tropsch. Com o aumento da temperatura também há formação de hidrocarbonetos C₂-C₅. No entanto, o hidrocarboneto majoritário acima de 450 °C é o metano (TINGYU, *et al.*, 2000).

O rendimento de fração sólida foi 52 a 59% de fração sólida. O efeito das variáveis estudadas na obtenção de fração sólida durante a pirólise do lodo mostra pelo teste F realizado que o efeito da regressão não foi significativo ao nível de 95% de significância, pois $F_{\text{cal}} < F_{\text{tab}}$.

O maior teor de fração sólida 59% a 450 °C pode estar relacionado com a reação de CO₂ liberado a baixa temperatura e CaO presente. Ocorrem conversões em temperaturas abaixo de 180 °C (SHAO, *et al.*, 2010). O CO₂ liberado em baixas temperaturas pode reagir com CaO por um mecanismo termodinamicamente favorecido (Equação 5), para formar carbonato de cálcio, aumentando a fração sólida e reduzindo o gás (MA, *et al.*, 2009; TINGYU, *et al.*, 2000).



Com a elevação da temperatura do leito, porém, o carbonato pode sofrer decomposição liberando CaO e CO₂. Estas reações ocorrem em temperaturas acima de 550 °C até próximo de 850 °C (MA, *et al.*, 2009; PEREIRA, *et al.*, 2009).

Estimativa da formação da fração sólida

Através das curvas TG, DTG e DTA (figura 10), obtidas na análise do lodo de esgoto em ar se pode observar que há dois picos DTG de perda de massa entre 34 e 150 °C. O primeiro pico de perda de massa por volta dos 34 a 107 °C está relacionado a perda de água livre presente nos poros do lodo de esgoto. Um segundo pico DTG de perda de massa aparece por volta de 107 a 145 °C e está relacionado com a perda de água de desidratação da gipsita pre-

sente no lodo segundo equação 6 (DWECK, 2008). Conforme visto na curva DTA, ambos os picos são endotérmicos, ou seja, ocorre consumo de energia.

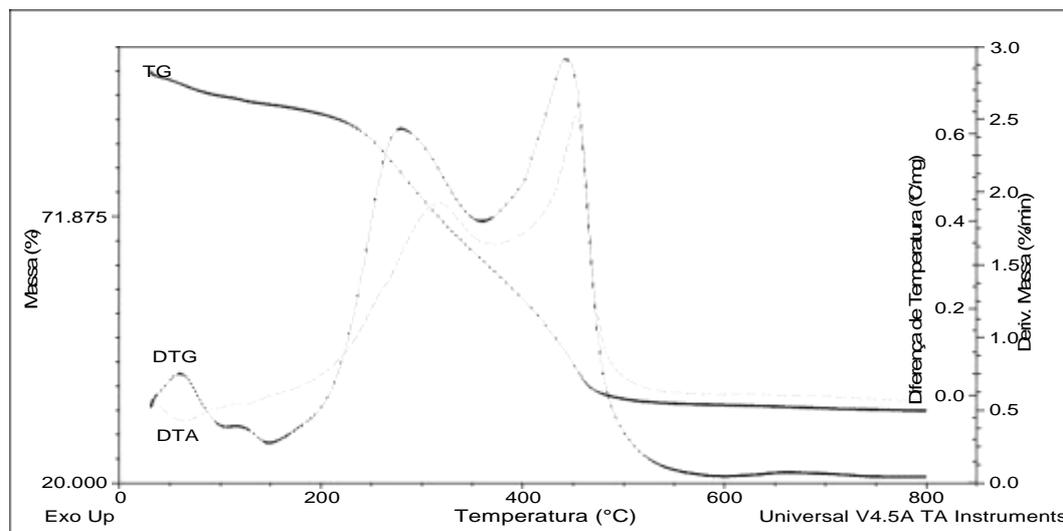


Figura 10. Curvas TG, DTG e DTA do lodo em ar.

Após a segunda etapa de perda da água pode-se observar um pico DTG de perda de massa que vai de 145 a 358 °C e logo em seguida outro pico DTG que vai de 358 a 576 °C. Estes dois picos são responsáveis pela maior perda de massa da amostra e, também, liberam grande quantidade de energia que é confirmada pelos respectivos picos exotérmicos mostrados na curva DTA. Após 590 °C há uma perda de massa menor que 2% por um mecanismo endotérmico, identificado pelo respectivo pico DTA, que pode ser decorrente de alguma decomposição de material inorgânico.

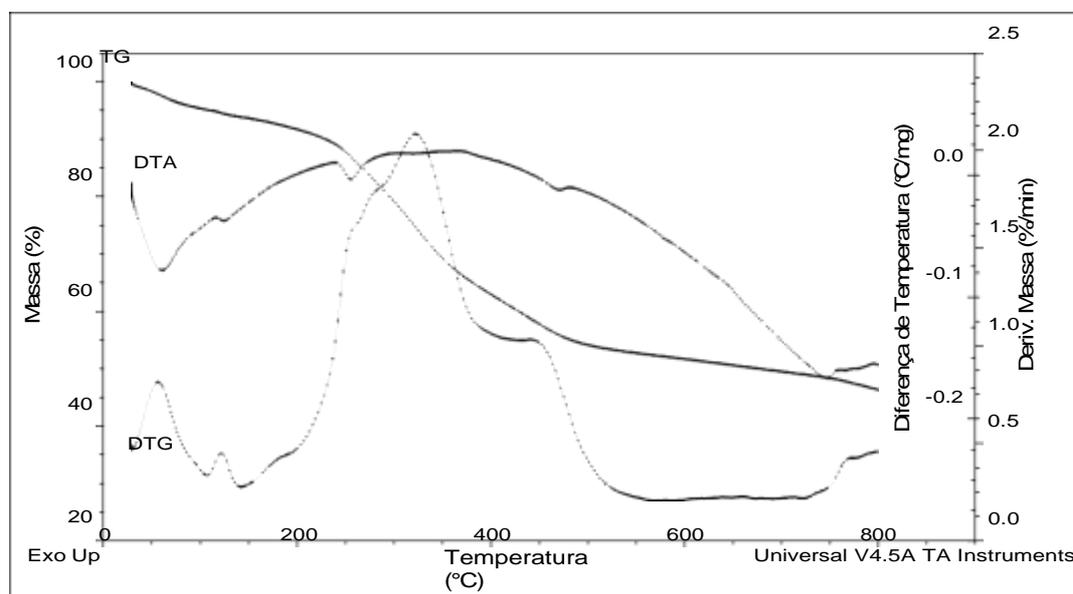


Figura 11. Curvas TG, DTG e DTA do lodo em N₂.

As curvas TG, DTG e DTA observadas na figura 11 mostram que na análise em nitrogênio há dois picos DTG de perda de massa entre 34 e 150 °C. O primeiro pico de perda de massa por volta dos 34 a 107 °C está relacionado à perda de água presente nos poros do lodo de esgoto; o segundo pico DTG que ocorre entre 107 a 145 °C está relacionado com a perda de água de desidratação da gipsita presente no lodo (PEDROZA, 2011b; DWECK, 2008),

conforme ocorre na análise em ar. Ambos os picos DTA correspondentes são endotérmicos, ou seja, há consumo de energia, como ocorre no caso da análise em ar nessa faixa de temperatura.

Entre 150 e 580 °C ocorrem às perdas de massa pela liberação de materiais orgânicos presentes no lodo por craqueamento. Neste intervalo de temperatura há dois eventos importantes de 150 a 450 °C e de 450 a 580 °C. Esta etapa corresponde à perda de massa de 42% da massa total da amostra. Comportamento semelhante foi verificado por outros autores (MORAIS, *et al.*, 2010; VIANA, *et al.*, 2011).

Quando se observa a curva TG em N₂ e ar, do lodo de esgoto com óxido de cálcio, pode-se ver claramente a diferença entre as massas finais. A subtração dessas massas finais foi realizada e, então, estimou-se quantitativamente a formação de resíduo carbonoso (VIANA, *et al.*, 2011). Com estes dados foi possível verificar que 17,21% do material volátil inicial estão presentes na fração sólida da pirólise (figura 12).

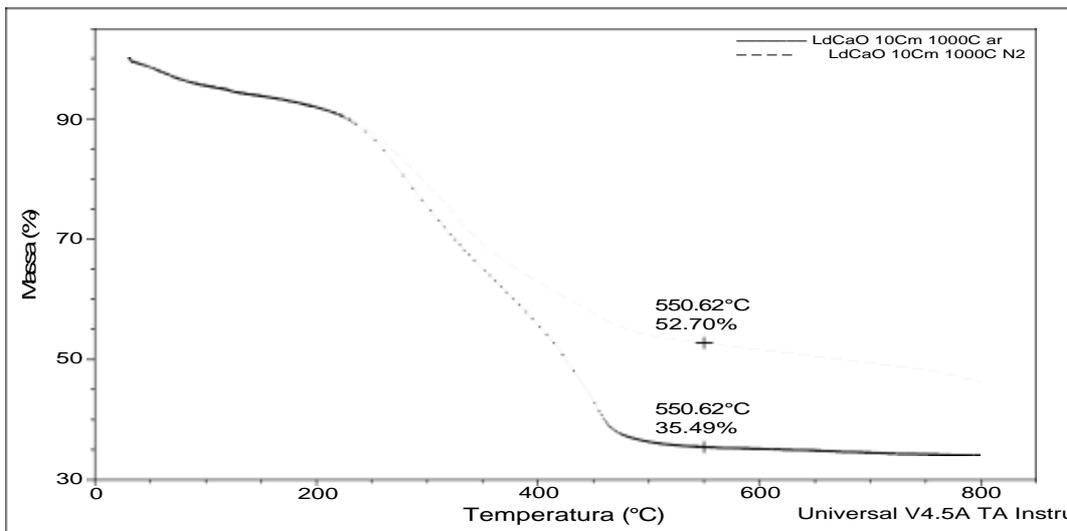


Figura 12. Curvas TG do lodo com CaO em ar e N₂.

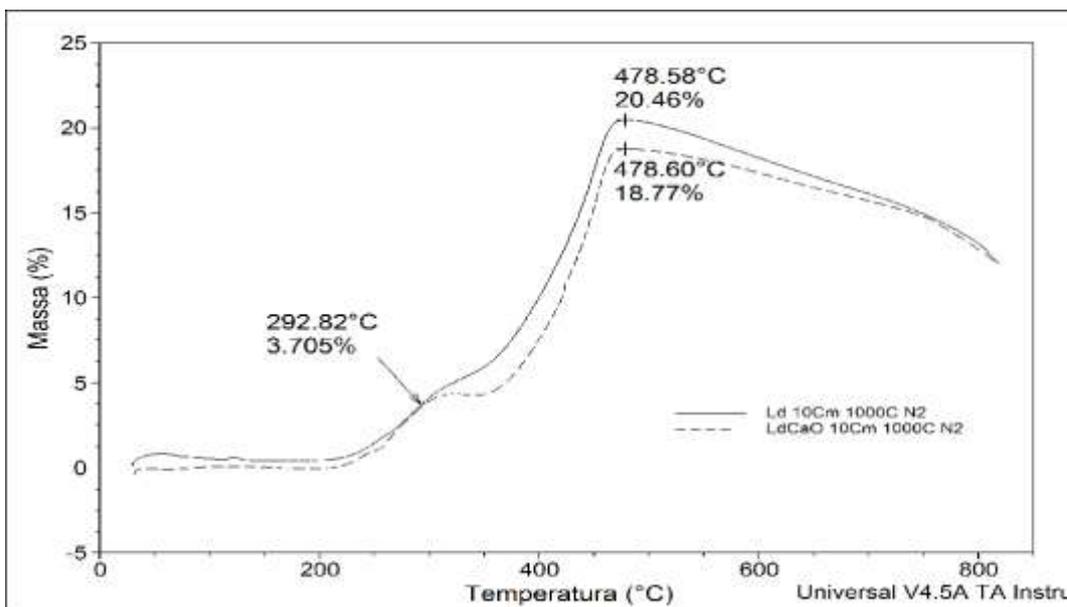


Figura 13. Início da atividade catalítica do CaO em N₂.

O momento exato onde o catalisador inicia sua atuação no craqueamento pode ser visualizado pelas curvas de formação da fração sólida (figura 13). Neste procedimento observa-se também que as perdas de água não afetam o resultado, pois ambos os eventos não são in-

fluenciados pela atmosfera da análise, sendo, portanto, detectados da mesma forma e nas

mesmas faixas de temperatura tanto na pirólise quanto na combustão do lodo. Quando a temperatura atinge 290 °C pode-se observar que a perda de massa do lodo com óxido de CaO passa a ser maior que a do lodo sem CaO. A 478 °C a diferença entre as curvas atinge o ponto máximo da produção da fração sólida.

Custo de produção de bio-óleo em escala laboratorial

A resolução da equação 1 utilizando a pirólise a 550 °C se deu da seguinte forma:

$$Q_{\text{sec}} = 1000 \times 0,065 \times [(4,186 \times 80) + 2260] + [1000 \times (1 - 0,065)] \times 1,95 \times 80 \quad (\text{Eq. 2})$$

$$Q_{\text{temp}} = (935 \times 1,95 \times 445) \quad (\text{Eq. 3})$$

$$Q_T = 314,53 + 811,35 + 300 = 1.126,17 \text{ kJ.kg}^{-1} \quad (\text{Eq. 1})$$

A energia necessária para a secagem do lodo utilizado neste trabalho calculada pela equação 2 teve como valor 314,53 kJ.kg⁻¹ lodo. Os calores de desidratação dos lodos pesquisados na literatura foram 321,84 SÁNCHEZ, *et al.*, (2009), 192,58-285,26 POKORNA, *et al.*, (2009), 435,74 LEAL, (2010) e 319,89-448,66 PEDROZA (2011b).

O valor do termo Q_{temp} em kJ.kg⁻¹ de lodo foi de 629,02 a 450 °C, 720,18 a 500 °C e 811,35 a 550 °C, determinado pela equação 3. Os valores encontrados na literatura para os lodos foram 445,26-153,57 SÁNCHEZ, *et al.*, (2009), 109,75-1142,85 POKORNA, *et al.*, (2009), 854,54 LEAL, (2010), 677,82-718,49 PEDROZA (2011b).

O último termo da equação 1 corresponde ao calor necessário para as reações endotérmicas da pirólise. Pode-se adotar um valor de 300 kJ.kg⁻¹ para reatores com gradientes de temperatura variando entre 100 e 500 °C (CABALLERO, *et al.*, 1997). O calor total (Q_T) necessário para o processo de pirólise, calculado pela equação 1, teve como valor 943,85 kJ a 450 °C, 1.035,01 kJ a 500 °C e 1.126,17 kJ a 550 °C.

Utilizando os valores do mercado de commodities foi possível verificar através da equação 4 que o custo efetivo total (CET) do processo de pirólise pode ser menor que valor de mercado do bio-óleo. Quanto maior for o rendimento de bio-óleo na pirólise maior será o saldo líquido entre custo e valor de mercado.

Deste modo o custo efetivo total (CET) para o bio-óleo do experimento 8 foi: $\text{CET} = 1126,17 \times (0,14/3600) = \text{US\$ } 45,12$. O valor de mercado do bio-óleo calculado pelo rendimento do bio-óleo do experimento 8 em relação a cada tonelada de lodo processada e preço do barril de bio-óleo foi: $\text{Valor de mercado} = \{[(16,35\% \times 1000)/143,09] \times 76,34\} = \text{US\$ } 87,21$. Subtraindo o CET do valor de mercado foi obtido o saldo líquido.

O CET para o processamento do lodo estudado nesta pesquisa esta detalhado na figura 15. O custo energético total para o processamento dos lodos pesquisados por POKORNA, *et al.*, (2009), LEAL (2010), PEDROZA (2011b) e SÁNCHEZ, *et al.*, (2009), estão na figura 16.

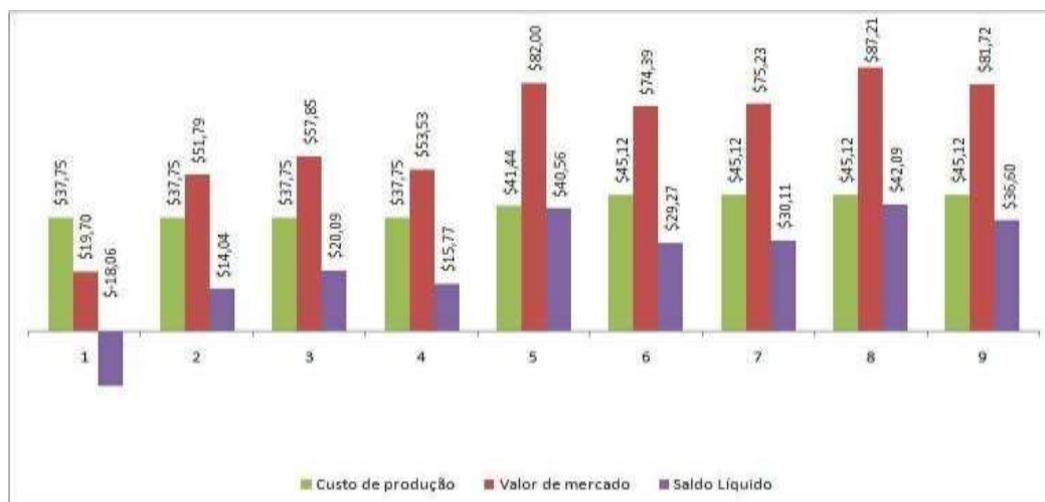


Figura 15. Custo efetivo do processo de pirólise de lodo de esgoto doméstico deste trabalho.



Figura 16. Custo efetivo do processo de pirólise de lodo de esgoto em dados da literatura ton^{-1} .

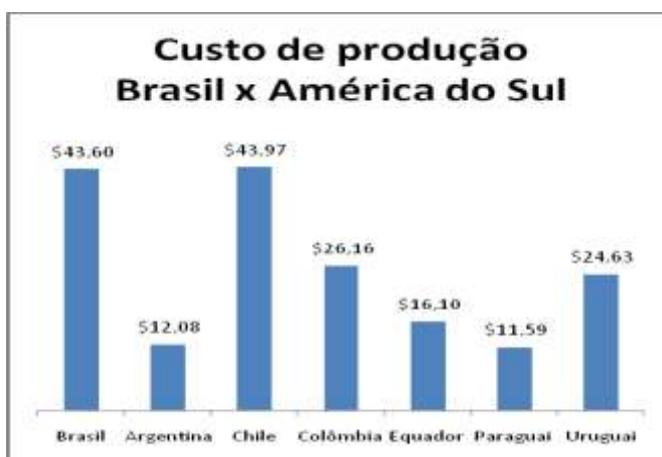


Figura 17. Comparativo do custo de produção de bio-óleo de lodo de esgoto doméstico no Brasil e na América do Sul.

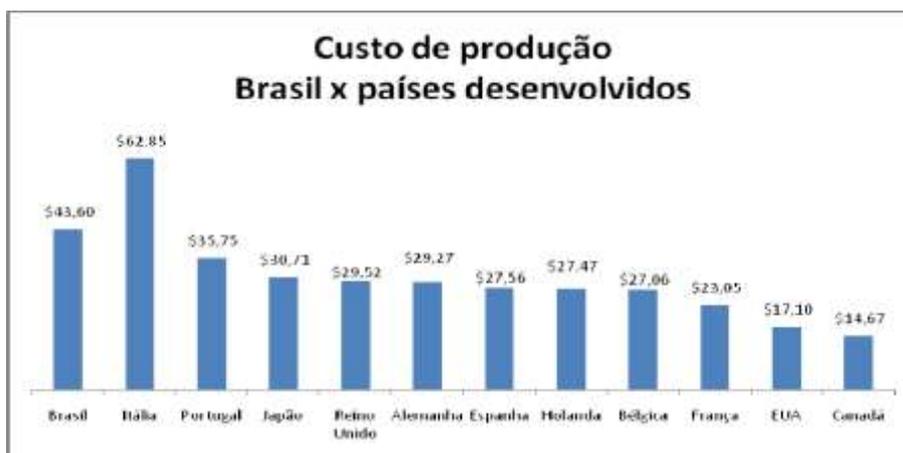


Figura 18. Comparativo do custo de produção de bio-óleo de lodo de esgoto doméstico no Brasil e nos países desenvolvidos.

O que se pode verificar na figura 15, é que o tratamento 1 apresentou um saldo líquido negativo de US\$ 18.06 ton^{-1} de lodo processada. O valor negativo do tratamento 1 se deu principalmente pelo baixo rendimento de fração líquida orgânica. O ponto central do planejamento, ou seja, o tratamento 5 apresentou o segundo melhor saldo líquido na produção de fração líquida orgânica US\$ 40.56 ton^{-1} . O tratamento 8 apresentou o melhor resultado em relação ao valor econômico US\$ 42.09 ton^{-1} de lodo processada.

Os valores líquidos foram melhores que boa parte dos dados obtidos na literatura (figura 16). O que diminui o saldo líquido são principalmente o teor de umidade e o baixo rendimento, se, no entanto, estes dois parâmetros puderem ser aprimorados, conseqüentemente o saldo energético será bem melhor. O bom resultado do balanço energético poderá ser melhor se o lodo doméstico for pirolisado com 0% de umidade, isso diminuiria bastante o consumo de energia do processo. Neste contexto uma análise preliminar de teor de umidade e material volátil passa a ser considerada, do ponto de vista energético, como parâmetros de qualidade do lodo doméstico.

Outro fator importante que encarece o processo é o preço da eletricidade praticado pelas empresas do setor elétrico no Brasil. Nas figuras 17 e 18 pode-se verificar um comparativo do custo de produção de bio-óleo quando produzido no Brasil, em países da América do Sul e em países desenvolvidos. Para efeito de resumir os dados foram utilizados somente o rendimento do tratamento 8.

Como pode ser visto nas figuras 17, e 18 o Brasil é segundo país onde o custo do processo de pirólise é mais caro e o Paraguai é o país onde o custo de processo é mais barato. Para as condições utilizadas no cálculo, rendimentos a partir de 3% já fornecem valores líquidos positivos se produzido no Paraguai. Se, porém, uma diferença de valores for calculada, entre o custo de produção no Brasil e custo de produção no Paraguai o saldo líquido do processo será de US\$ 75.76 ton⁻¹.

CONCLUSÃO

Após as investigações experimentais pode-se concluir que as melhores condições do processo de pirólise termocatalítica, utilizando a proporção de 5% de óxido de cálcio para 95% de lodo de esgoto doméstico objetivando a máxima produção de fração líquida orgânica, é o planejamento que utiliza a maior temperatura (550 °C), o maior tempo (180 min.) e a menor taxa de aquecimento (10 °C.min⁻¹).

Foi possível verificar a atividade catalítica do óxido de cálcio pela TG/DTG/DTA simultânea com o aumento da volatilização e craqueamento das substâncias orgânicas presentes no lodo de esgoto, e desta forma a redução da fração sólida quando comparado à pirólise de lodo de esgoto sem adição de óxido de cálcio.

O balanço energético em escala laboratorial mostrou que a produção da fração líquida orgânica (bio-óleo) apresenta-se economicamente viável apresentando saldo líquido positivo máximo de R\$ 75,03. Rendimentos a partir de 7,98, 8,78 e 9,59% para 450, 500 e 550 °C, respectivamente, nas condições do estudo, apresentam saldo energético positivo.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIAFINANCEIRA. http://www.agenciafinanceira.iol.pt/economia/crude-petroleobrent/128880440_58.html. Acesso em: 10.7.2013.
- ASTM D 2415-66. **Standard Test Method for ash Determination**, (1986).
- ASTM D 3173-85. **Standard Test of Humity**, (1985).
- BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and bioenergy**, v. 38, p. 68-94, 2012.
- CABALLERO, J. A. *et al.*, Characterization of sewage sludge by primary and secondary pyrolysis. **J. Anal. App. Pyrolysis**, v. 40-41, p. 433-450, 1997.
- CARVALHO, M. B.; VIEIRA, G. E. G. Características e utilização de adsorvente carbonoso obtido em processo de pirólise a partir de lodo de ETE – uma revisão. **Biomassa & Energia**, v. 4. n. 2. 113-120 p. 2011.
- CORREIA, *et al.*, caracterização química do bio-óleo obtido a partir da pirólise do lodo de esgoto da ete vila união. In.: SIMPÓSIO NACIONAL DE AGROENERGIA, 1., 2012, Palmas. **Anais do I Simpósio Nacional em Agroenergia**. Palmas: UFT, 2012.

DWECK, *et al.*, Thermal analysis of municipal sludge waste combustion. **Materials Science Forum**, v. 530-531, p. 740-746, 2006.

DWECK, J. Qualitative and quantitative characterization of brazilian natural and organophilic clays by thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 92, p. 129–135, 2008.

FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO. Estudo para o desenvolvimento do estado do Rio de Janeiro. Quanto Custa a energia elétrica para a indústria no Brasil? n°. 8, agosto, 2011. Disponível em: http://www.firjan.org.br/data/pages/2C908CE9215B0DC40121636950932_05F.htm. acesso em: 15.08.2012.

GARY, J. H.; HANDWERK, G. E. **Petroleum refining technology and economics**. Marcel Dekker Inc. NY. 1984.

INGUANZO, M. *et al.*, On the pyrolysis of sewage sludge: the influence of pyrolysis conditions on solid, liquid and gas fractions. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 63, p. 209–222, 2002.

KARAYILDIRIM, T. *et al.*, Characterisation of products from pyrolysis of waste sludges. **Fuel**, v. 85, p. 1498–1508, 2006.

KIM, Y.; PARKER, W. A technical and economic evaluation of the pyrolysis of sewage sludge for the production of bio-oil. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 1409–1416, 2008.

LEAL, E. R. M. **Aplicação do processo de pirólise lenta ao lodo de esgoto adicionado de óxido de cálcio e ferro para obtenção de bio-óleo combustível**. 2010. 257 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia) - Universidade Federal do Tocantins, Palmas.

LI, R. *et al.*, Research on combustion characteristics of bio-oil from sewage sludge. **Front. Chem. Eng.**, v. 3, n. 2, p. 161–166, 2009.

MA, Q. *et al.*, TG-FTIR Analysis on Sawdust Catalytic Pyrolysis with CaO. INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENERGY AND ENVIRONMENT TECHNOLOGY. 2009.

MAFRA, W. A. **Caracterização química por CG/EM do bio-óleo obtido a partir da pirólise de lodo de estação de tratamento de esgoto doméstico**. Monografia (Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2012. 158 p.

MORAIS, L. C. *et al.*, Combustion and pyrolysis of a sludge from wastewater treatment plant. **Materials Science Forum**. v. 660-661. 1009-1014 p. 2010.

OTERO, M. *et al.*, Analysis of the co-combustion of sewage sludge and coal by TG-MS. **Biomass and Bioenergy**, v. 22, p. 319-329, 2002.

PEDROZA, M. M. **Bio-óleo e Biogás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo**. 2011b. 237 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

PEDROZA, M. M. *et al.*, Balanço energético da pirólise de lodo de esgoto: uma abordagem das propriedades termodinâmicas do processo. In. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 18., 2010, Foz do Iguaçu. **Anais do XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química**. Foz do Iguaçu: 2010b.

PEDROZA, M. M. *et al.*, Características Químicas de lodos de esgotos produzidos no Brasil. **Revista AIDS**. v. 4. n. 2. 35-47 p. 2011a.

PEREIRA, J. G. *et al.*, Termogravimetria: um novo enfoque para a clássica determinação de cálcio em cascas de ovos. **Quím. Nova**, v. 32, 2009.

PERRY, R. H.; CHILTON, C. H. **Chemical Engineering Handbook**. McGraw-Hill, New York, NY. 1984.

POKORNA, E. *et al.*, Study of bio-oils and solids from flash pyrolysis of sewage sludges. **Fuel**, v. 88, p. 1344-1350, 2009.

SÁNCHEZ, M. E. *et al.*, Effect of pyrolysis temperature on the composition of the oils obtained from sewage sludge. **Biomass and bioenergy**, v. 33, p. 933–940, 2009.

SHAO, J. *et al.*, Catalytic effect of metal oxides on pyrolysis of sewage sludge. **Fuel Processing Technology**, v. 91, p. 1113–1118, 2010.

- SHEN, L. & ZHANG, D. An experimental study of oil recovery from sewage sludge by low-temperature pyrolysis in a fluidised-bed. **Fuel**, v. 82, p. 465-472, 2003.
- SILVA, L. C. A. **Estudo do processo de pirólise de lodo de esgoto em reator de leito fixo em escala laboratorial**. 2012. 66 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia) – Universidade Federal do Tocantins, Palmas.
- TINGYU, Z. *et al.*, Effect of calcium oxide on pyrolysis of coal in a fluidized bed. **Fuel Processing Technology**, v. 64, p. 271–284, 2000.
- VIANA, M. M. *et al.*, Sewage sludge coke estimation using thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v. 106. 437-443 p. 2011.
- VIEIRA, G. E. G. *et al.*, Low temperature conversion (LTC) – An alternative method to treat sludge generated in an industrial wastewater treatment station – Batch and continuous process comparison. **Bioresource Technology**. v. 100. 1544–1547 p. 2009.
- VIEIRA, G. E. G. *et al.*, O processo de pirólise como alternativa para o aproveitamento do potencial energético de lodo de esgoto – uma revisão. **Revista Liberato**. v. 12. 81-95 p. 2011.
- VIEIRA, G. E. G. **Fontes alternativas de energia** – Processo aperfeiçoado de conversão térmica. 2004. 181 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, 2004.

CAPÍTULO V

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICO-QUÍMICA DE BIO-ÓLEO OBTIDO POR PIRÓLISE TERMOCATALÍTICA DE LODO DE ESGOTO DIGERIDO

CHARACTERIZATION CHEMICAL AND PHYSICO-CHEMISTRY OF BIO-OIL OBTAINED BY THERMOCATALYTIC PYROLYSIS OF DIGESTED SEWAGE SLUDGE

Gerso Pereira Alexandre¹, Jo Dweck², & Glauca Eliza Gama Vieira³ 

Resumo

A tecnologia de pirólise é uma técnica conhecida há muito tempo para produção de bio-óleo de lodo de esgoto. No entanto, a composição química do bio-óleo pirolítico de lodo de esgoto tem apresentado uma composição bastante complexa e não tem apresentado uma homogeneidade na composição, ocasionado por diversos fatores, como formas de tratamento dos efluentes domésticos e o tipo de processamento pirolítico aplicado ao lodo de esgoto doméstico. O estudo da composição e também das propriedades físico-químicas apresenta relevante importância a respeito da forma de utilização, a forma de manipulação e armazenagem do mesmo. Apesar desta importância muitas análises consideradas cruciais pouco são analisadas. No presente estudo foi realizada a análise da composição química do bio-óleo por CG/EM que identificou hidrocarbonetos, ácidos graxos, ésteres de ácidos graxos, álcoois, fenóis, aminas, esteróis e muitos compostos com funções mistas totalizando 280 compostos químicos diferentes. As seguintes características físico-químicas também foram determinadas: pH 7,5, densidade média de 9,5 g.cm⁻³, corrosividade 3a e viscosidade variando entre 10,1 a 13,3 mm²/s.

Palavras Chave: Bio-óleo, Composição Química e Cromatograma

Abstract

The pyrolysis technology is a technique known for a long time to produce bio-oil from sewage sludge. However, the chemical composition of pyrolytic bio-oil from sewage sludge has presented a composition rather complex and has not shown a homogeneous composition, caused by several factors, such as forms of treatment of effluents and the type of pyrolytic processing applied to the domestic sewage sludge. The study of the chemical composition and also the physico-chemical has primary importance in how to use a form of manipulation and storage. Despite this importance many analyzes considered crucial are analyzed. The present study was performed to analyze the chemical composition of the bio-oil by GC/MS to identify hydrocarbons, fatty acids, fatty acid esters, alcohols, phenols, amines, sterols and many compounds with mixed functions totaling 280 different chemical compounds. The following physicochemical properties were measured: pH 7.5, average density of 9.5 g.cm⁻³, corrosivity 3a and viscosity ranging from 10.1 to 13.3 mm²/s.

Keywords: Bio-oil, Chemical Composition and Chromatograms

¹ Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustíveis - Universidade Federal do Tocantins - UFT. E-mail: gersoquimicoalexandre@gmail.com, mestrando em Agroenergia UFT/TO. Fone:+556332328205.

² Laboratório de Análises Térmicas – Departamento de Processos Inorgânicos – Escola de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ. E-mail: jodweck@yahoo.com.br. Professor Titular e pesquisador da UFRJ.

³ Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustíveis - Universidade Federal do Tocantins - UFT. E-mail: glauca.vieira@pq.cnpq.br, coordenadora do LEDBIO UFT/TO – Professora adjunta e pesquisadora da UFT – TO. Avenida NS 15, ALCNO 14, 109 NORTE s/n. Área experimental. Bloco de Agroenergia. Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustíveis. Palmas-TO. CEP 77001-090. Fone:+556332328205.

INTRODUÇÃO

A crescente produção nacional de lodo de esgoto doméstico tem possibilitado ao Brasil a capacidade de gerar quantidade suficiente de matéria prima para a indústria de pirólise. A tecnologia de pirólise não é nova, no entanto, somente a partir da década de 80 tomou notoriedade e despertou a atenção de pesquisadores interessados na possibilidade de reproduzir, em laboratório e posteriormente em escala industrial, o efeito realizado, durante muitos anos, pela natureza na transformação da matéria orgânica, em poucas horas em condições de temperatura e pressão não tão extremas (SILVA, 2012).

A produção de bio-óleo a partir da pirólise de lodo de esgoto, tem se mostrado como uma excelente alternativa a destinação final do lodo de esgoto, que não é as anteriormente empregadas que causavam grandes impactos ambientais (WERTHER & OGADA, 1999), mas barata, viável e de grande benefício ao meio ambiente.

O processo de pirólise, em qualquer modelo de reator, produz uma fração líquida heterogênea formada por uma fase aquosa e outra orgânica, uma fração sólida formada pelo material inorgânico e carbono e uma fração gasosa formada por gases de baixa massa molecular como amônia, nitrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio, metano, etano, entre outros (VIEIRA, 2004; VIEIRA, *et al.*, 2009; PEDROZA, 2011b).

A fração líquida orgânica (bio-óleo) de lodo de esgoto ainda carece de parâmetros de qualidade para efetivamente ser utilizada como combustível, e assim, seja armazenada, transportada e manipulada com segurança. Dispomos de muitos dados na literatura, mas ainda falta uma regulamentação que limite estes parâmetros, assim como existe para gasolina e diesel por exemplo. Neste sentido, na literatura há dois trabalhos que devem ser mencionado: o desenvolvido por Oasmaa & Peacocke, (2001) baseado em bio-óleo de biomassa vegetal e, outro desenvolvido por Vieira, (2004) baseado em bio-óleo de lodo residual de petroquímica

Os objetivos deste trabalho foi realizar a caracterização química como a composição química e o pH e caracterização físico-química como corrosividade, densidade e viscosidade do bio-óleo de lodo de esgoto doméstico.

MATERIAIS E MÉTODOS

Coleta e tratamento das amostras

O lodo de esgoto utilizado neste trabalho foi cedido pela empresa Companhia de Saneamento do Tocantins (FOZSANEATINS) com sede no município de Palmas. As amostras foram coletadas na estação de tratamento de águas residuais urbanas, situada no setor Vila União na cidade de Palmas no Estado do Tocantins. O lodo foi disposto em leito de secagem exposto ao sol. Após seco o lodo foi triturado em triturador elétrico, em partículas de 350 μm , armazenados em sacos plásticos e identificados. Os experimentos deste trabalho foram realizados no LEDBIO/UFT – Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustíveis – TO, LEMA/UFRJ – Laboratório de Ensaos e Metodologias Aplicadas e no Laboratório de Análises Térmicas - DPI/EQ/UFRJ.

Caracterização físico-química do bio-óleo

A análise da densidade do bio-óleo foi realizada com o auxílio de um picnômetro de vidro de 10 mL a uma temperatura de 20 °C.

O teste de viscosidade foi realizado de acordo com o método padrão ASTM D446. Para o teste foi utilizado um banho termostático com temperatura constante de 40 °C.

A determinação do pH foi realizada utilizando-se um pHmetro modelo MB10 da marca marte com eletrodo combinado Ag/AgCl e precisão relativa de 0,01% (fe).

O teste de corrosividade foi realizado de acordo com a metodologia padrão ASTM D 130 com adaptações. Aproximadamente 10 cm^3 de bio-óleo foram transferidos para um tubo

de ensaio onde parte da tira de cobre ficou submersa. Selou-se a boca do tubo e este foi envolvido em papel alumínio e mergulhado em um banho termostático a 50 °C por 3 h.

Análise por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa - CG/EM

As amostras de bio-óleo foram preparadas da seguinte maneira: 20 mg foram pesados e 40 µ L de MSTFA (*N*-metil-*N*-(trimetilsilil)trifluoroacetamida) foram adicionados em frascos de 15 cm³, após agitados permaneceram em repouso por 15 minutos em temperatura ambiente e diluídos a 5 cm³ com diclorometano. Em seguida foram analisadas por um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectro de massas por impacto de elétrons, equipamento Varian CP 3800. Foi utilizado hélio 99,999% como gás de arraste com fluxo de 1 mL.min⁻¹; coluna capilar (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) VF-5ms (5% fenil 95% metilsilicone); temperatura do injetor e do detector foi fixada em 270 °C; modo de injeção split 1:20. O programa de temperatura foi: temperatura inicial de 40 °C, isoterma por 5 min, aumentou de 40 °C para 300 °C a 5 °C.min⁻¹ e isoterma por 30 min. O MS foi operado no modo de varredura completa entre m/z 40-650. No espectrômetro de massas as temperaturas do manifold, íon trap e da linha de transferência foram de 60, 190 e 200 °C, respectivamente. Para a injeção da amostras foi utilizado injetor automático CP -3800.

CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO

Corrosividade, pH, densidade e viscosidade

As amostras de bio-óleo estudadas apresentaram pela tabela padrão da ASTM D 130 manchas escuras na tira de cobre, classificada como 3a (figura 1). Isto significa que o bio-óleo de lodo de esgoto doméstico não é corrosivo.

Este resultado mostra que o bio-óleo de lodo de esgoto catalisado com óxido de cálcio, em termos de corrosão, é melhor que o bio-óleo de biomassa vegetal, pois materiais de níquel ou a base de níquel não resiste a corrosão pelo bio-óleo oriundo de biomassa vegetal (OASMAA & PEACOCKE, 2001).

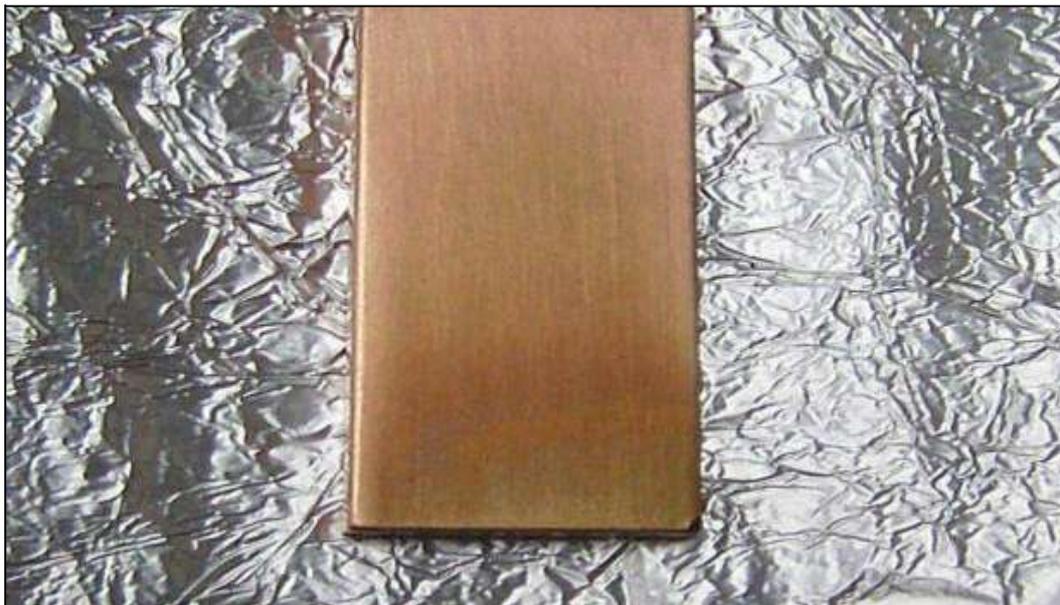


Figura 1. Corrosividade da tira de cobre.

Testes de corrosão de Fe, Al, Zn e Cu em bio-óleo de casca de arroz e emulsões de bio-óleo/diesel mostraram que houve corrosão dos metais e seus óxidos. A oxidação do cobre não ocorre em ácidos pelo seu alto potencial elétrico padrão ($E^\circ -0,52$ V). No entanto, o cobre

é oxidado a Cu_2O na presença de bio-óleo. Somente Ferro foi resistente à corrosão quando na forma de aço inoxidável (QIANG, ZHANG & ZHU, 2008).

A corrosão é devida principalmente a presença de ácido acético, ácido fórmico e compostos sulfurosos. As razões de corrosão são ocasionadas principalmente quando os ácidos entram em contato com a água, pois produzem a espécie química H_3O^+ muito ácida e esta reagem com os metais (OASMAA & PEACOCKE, 2001).

O valor de pH está intimamente ligado a corrosividade de modo que os compostos ácidos o influenciam para baixo, enquanto as aminas, compostos orgânicos básicos, influenciaram o pH para valores alcalinos. As amostras do bio-óleo em estudo apresentaram valor médio de pH de 7,5, valor bem acima dos 2-3 encontrados nos bio-óleos originados da biomassa vegetal (OASMAA & PEACOCKE, 2001; QIANG, ZHANG & ZHU, 2008). Como foram poucos os compostos de enxofre detectados no bio-óleo é possível que não exerçam o efeito corrosivo e não influenciem na acidez. O pH próximo de neutro se deve a composição heterogênea e rica em compostos nitrogenados. Pedroza, *et al.*, (2011a) encontrou valores de pH entre 5,09 e 6,81 para bio-óleos de três lodos anaeróbios estudados.

A densidade média encontrada para o bio-óleo de lodo de esgoto obtido nesta pesquisa foi $0,98 \text{ g.cm}^{-3}$. Valor bem próximo ao encontrado em bio-óleo de lodo da indústria petroquímica por Vieira (2004) $0,96\text{-}0,97 \text{ g.cm}^{-3}$ e inferior ao determinado por Pedroza, *et al.*, (2011b) $1,05\text{-}1,09 \text{ g.cm}^{-3}$ em bio-óleo de lodo doméstico anaeróbio. A diferença na composição química pode ser a causa das diferentes densidades, no caso de bio-óleo de lodo petroquímico é de se esperar uma densidade menor, pois os hidrocarbonetos são maioria na composição do bio-óleo. Já no bio-óleo de lodo de esgoto doméstico há muitos ácidos graxos e um percentual pequeno de organoclorados que influenciam no aumento da densidade. A tabela 1 mostra os valores de densidade, viscosidade, pH, e corrosividade do bio-óleo.

A tendência do bio-óleo sofrer reações de polimerização tem sido um problema de difícil resolução, pois pode ocasionar modificação na composição química e aumenta a viscosidade (PEDROZA, *et al.*, 2011b). O valor de viscosidade calculado para o bio-óleo desta pesquisa variou de $10,1$ a $13,3 \text{ mm}^2/\text{s}$ bem superior aos $2,5$ a $3,1 \text{ mm}^2/\text{s}$ em bio-óleo de lodo de esgoto anaeróbio Pedroza, *et al.*, (2011b); $4,2$ em bio-óleo de lodo petroquímico (VIEIRA, 2004); dentro da faixa de $7,9$ a $16,9 \text{ mm}^2/\text{s}$ em bio-óleo de lodo de esgoto anaeróbio determinada por FONTS, *et al.*, (2009) e inferior aos dados apresentados por KARAYILDIRIM, *et al.*, (2006) de $30,1 \text{ mm}^2/\text{s}$ em bio-óleo de lodo petroquímico. Isto pode estar associado ao tempo entre a produção do bio-óleo e a realização da análise (90 dias). Durante este período pode ter ocorrido reações de polimerização e oxidação que causaram alterações na viscosidade (FIGUEIREDO *Apud* PEDROZA, *et al.*, 2011b).

Tabela 1. Valores de densidade, viscosidade, pH e corrosividade do bio-óleo de lodo de esgoto doméstico.

Amostra	Densidade g.cm^{-3}	Viscosidade mm^2/s	pH	Corrosividade
1	0,972	10,1	7,5	3 ^a
2	0,974	11,8	7,5	3 ^a
3	0,973	11,8	7,5	3 ^a
4	0,972	13,1	7,5	3 ^a
5	0,995	13,3	7,5	3 ^a
6	0,995	12,0	7,5	3 ^a
7	0,997	12,2	7,5	3 ^a
8	0,997	12,6	7,5	3 ^a
9	0,997	12,9	7,5	3 ^a

Composição química do bio-óleo

Cada tratamento apresentou quantidades e concentrações diferentes para os compostos químicos. Por exemplo, há algumas espécies químicas que foram detectadas em todos os tratamentos como: benzeno-1,2-diol, fenol, hexadecan-1-ol e heptadecano.

O (5.β)Colest-3-eno foi detectado tanto no extrato de lodo, anteriormente estudado, como no bio-óleo. A concentração relativa foi de 1,47 e 3,54% nos extratos em álcool e hexano, respectivamente. No bio-óleo a concentração relativa variou de 1,81 a 17,27%. A figura 2 mostra o cromatograma de íons totais do bio-óleo.

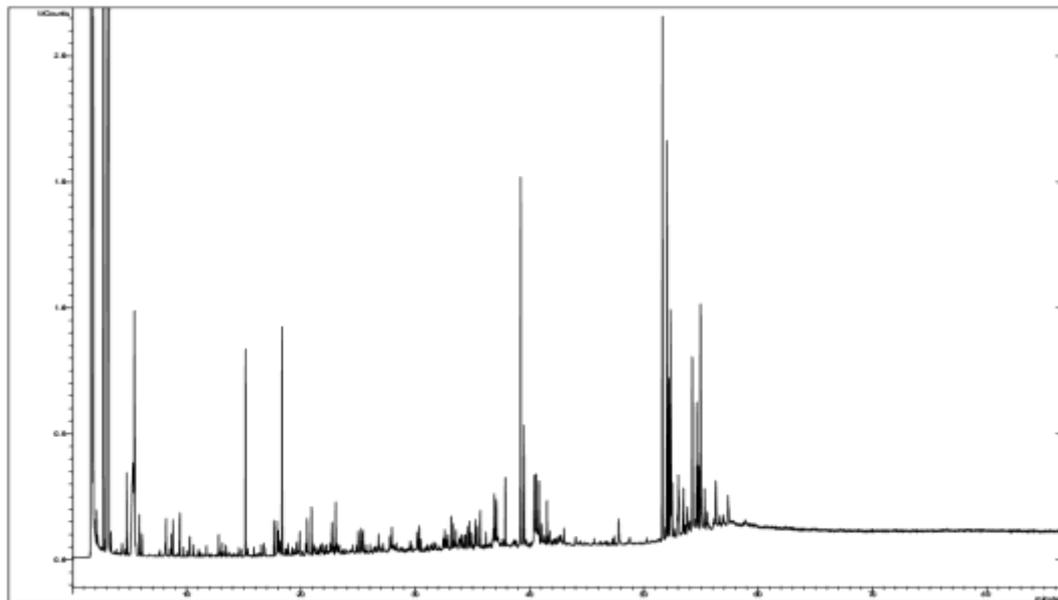


Figura 2. Cromatograma de íons totais do bio-óleo de lodo de esgoto doméstico.

Diversas substâncias derivadas dos esteróis foram identificadas em todas as amostras de bio-óleo. Portanto, pode-se dizer que a presença de esteróis é uma característica de bio-óleo de lodo de esgoto, pois foram identificados em vários trabalhos anteriores (DOMÍNGUEZ, *et al.*, 2005; FONTS, *et al.*, 2009; SÁNCHEZ, *et al.*, 2009; LEAL, 2010; COLEN, 2011; PEDROZA, 2011b e MAFRA, 2012).

Vários hidrocarbonetos parafínicos e olefinas também foram formados no processo de pirólise, dentre eles estão: (E)dodec-3-eno, (E)dodec-6-eno, 2-Metil-tricosano, 3,5,24-Trimetil-tetracontano, 3,7-Dimetil-oct-1-eno, 4-Metil-undec-1-eno, Docosa-1-eno, Docosano, Dodecano, Heptadecano, Nonadec-1-eno, Pentatriacont-17-eno, Tetradec-7-eno, Tetratetracontano, Tridecano, Undec-5-eno e Undecano. Estes hidrocarbonetos foram identificados e analisados com base em Silverstein, Francis & David, (2007).

Nos hidrocarbonetos parafínicos ou alcanos os picos mais intensos são os correspondentes a C_3 e C_4 . Verifica-se no espectro de massas agrupamentos de picos separados por 14 unidades de massa como mostrado na figura 3. O maior pico corresponde a C_nH_{2n+1} e é acompanhado por C_nH_{2n} e C_nH_{2n-1} característico dos alcanos.

Vários alcoóis foram identificados nas amostras de bio-óleo como o 2-Butil-octan-1-ol, 2-Etil-hexan-1-ol, 2-Hexil-decan-1-ol, 2-Metil-hexadecan-1-ol, 3-(Tetradeciloxi)propan-1,2-diol, 4-Metil-pentan-1-ol, Butan-1-ol, Decan-1-ol, Eicosan-1-ol, Heptadecan-1-ol, Hexadecan-2-ol, Hexadecan-1-ol, Octan-1-ol, Pentadecan-1-ol, Pentan-1,5-diol, Tetradecan-1-ol.

Os alcoóis apresentam um tipo de fragmentação onde ocorre a cisão da ligação C-C logo após o heteroátomo. A carga positiva acompanha o heteroátomo onde é estabilizada por ressonância como mostrada na figura 4. Nos alcoóis primários de cadeia longa após a fragmentação da ligação C-C adjacente ao heteroátomo tem sequência de fragmentação semelhante a do alqueno correspondente. No espectro pode aparecer também o pico M-18 correspondente a perda de água. O espectro de massa do octadecan-1-ol na figura 5 representa todos os alcoóis primários. Quando ocorre a cisão heterolítica entre os carbonos C_5 e C_6 forma-se o íon m/z 43 e libera o fragmento C_5H_{11} que sofre nova cisão heterolítica entre os carbonos C_1 e C_2 liberando o íon m/z 56 que é o pico base do octan-1-ol.

Muitos ácidos e ésteres também foram identificados e como apresentam mecanismos de fragmentação muito parecidos pelo rearranjo de McLafferty (figura 6), foram agrupados juntos. Os ácidos identificados foram: Ácido (Z)-11-hexadecenoico, Ácido (E)-3-(3,4-dimetoxifenil)-2-propenoico, Ácido 2-hidroxi-3-nitro-benzoico, Ácido 2-hidroxi-5-nitro-benzoico, Ácido 2-hidroxi-benzoico, Ácido 3-hidroxibenzoico, Ácido 3-metil-butanoico, Ácido 4-metil-pentanoico, Ácido 4-feni-butanóico, Ácido benzóico, Ácido caprílico, Ácido capróico, Ácido cis-octadec-11-enoico, Ácido esteárico, Ácido laúrico, Ácido metanóico, Ácido mirístico, Ácido palmítico, Ácido pentadecanoico; Os ésteres foram: (E)-2-Butenodioato de bis(2-etilhexil), (Z)-9-Octenoato de etila, (Z)Estearato de 2-(9-octadeceniloxi)etila, (Z)Etanoato de 7-metil-8-tetradecenoila, Hexanoato de hexadecila, Hexanoato de pentadecila, Octadec-11-enoato de metila, Octadec-7,10-dienoato de metila, Octadec-8,11-dienoato de metila, Octadec-9-enoato de metila, Octadecanoato de eicosila, Octadecanoato de metila.

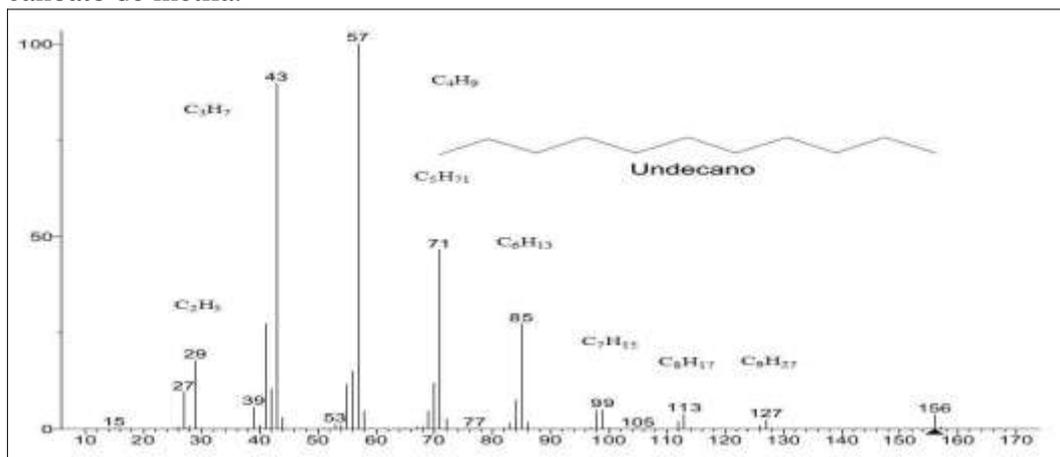


Figura 3. Espectro de massa do undecano.

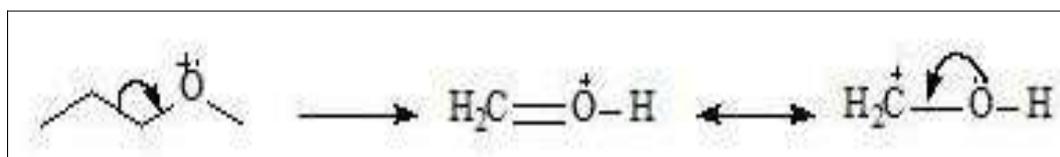


Figura 4. Mecanismo de fragmentação dos alcoóis (SILVERSTEIN, *et al.*, 2007).

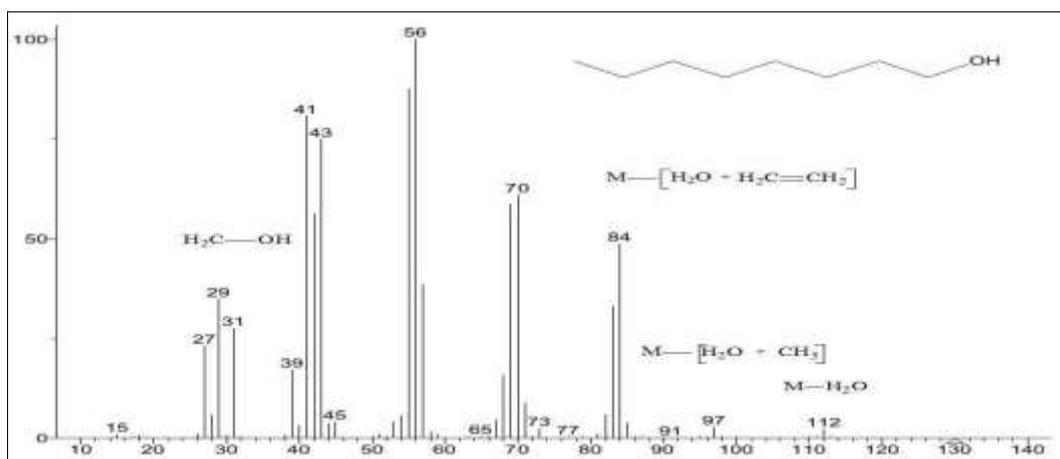


Figura 5. Espectro de massa do octadecan-1-ol.

O octadecanoato de metila foi utilizado para mostrar como é o mecanismo de fragmentação dos ésteres e ácidos carboxílicos mostrado na figura 7. O pico do íon molecular do éster de metila de um ácido alifático de cadeia linear pode ser observado em m/z 298. Quando a massa m/z é superior a 200 o pico torna-se mais intenso. O pico característico dos ésteres de metila m/z 74 surge pela quebra da ligação β em relação ao grupo $C=O$ explicado pelo rear-

ranjo de McLafferty. Íon formado é estabilizado por ressonância. Assim, o éster de metila não ramificado no carbono α dá um pico intenso em m/z 74, que é o pico característico dos ésteres metílicos de cadeia linear na faixa de C6 a C26. A partir do alqueno formado ($C_{16}H_{32}$), pode ocorrer uma série de fragmentações que geram picos detectáveis. Tais fragmentações ocorrem a partir da cisão heterolítica das ligações C–C.

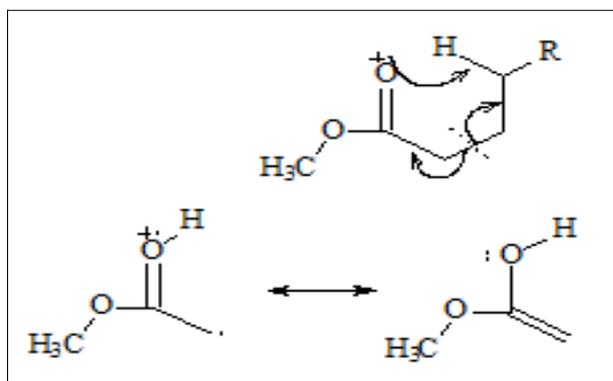


Figura 6. Rearranjo de McLafferty.

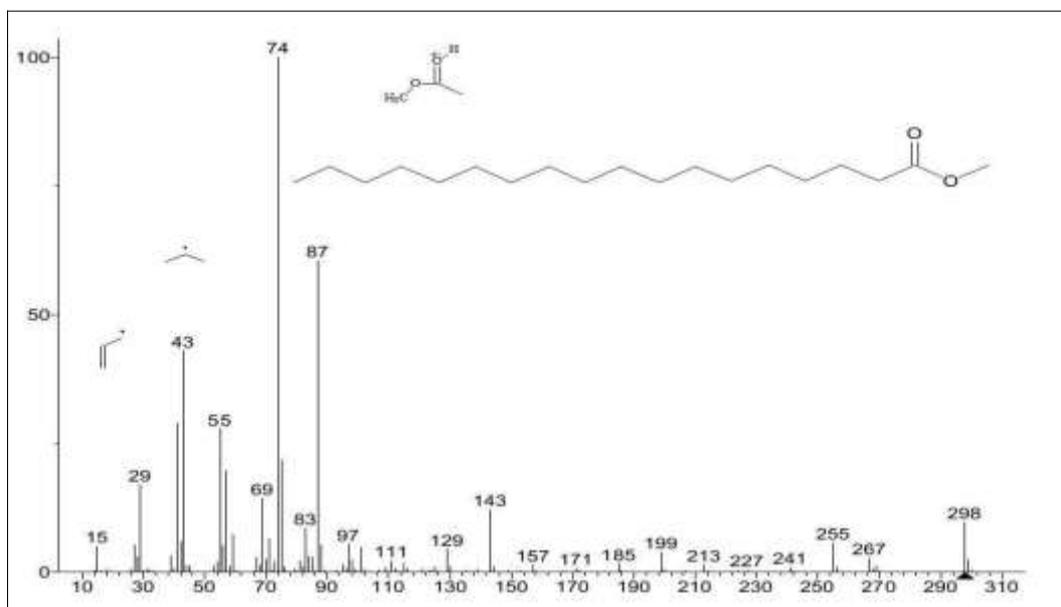


Figura 7. Espectro de massa do octadecanoato de metila.

Os compostos identificados no bio-óleo foram divididos em cinco grupos principais (figura 8), de acordo com a composição química e não em funções devido a grande quantidade de compostos com funções mistas. Os grupos foram hidrocarbonetos, oxigenados, nitrogenados, oxigenados e nitrogenados e outros. Dentre os compostos oxigenados estão alcoóis, cetonas, ácidos graxos, fenóis e esteróis; os nitrogenados apresentam amônia, nitrilas, nitratos e aromáticos. A composição média de cada grupo de substâncias em percentagem por área mostram os grupos hidrocarbonetos 34,94%, oxigenados 37,13%, nitrogenados 3,51%, oxigenados e nitrogenados 9,51% e outro 14,90%.

Na composição química do bio-óleo deste estudo não foram identificados HPA's como no bio-óleo analisado por Dominguéz, *et al.*, (2005) onde hidrocarbonetos policíclicos aromáticos de até 7 anéis foram identificados. A percentagem de compostos aromáticos no bio-óleo é muito superior a dos extratos de lodo. Isto pode ocorrer devido à fragmentação de moléculas de cadeia longa seguida de ciclização e desidrogenação.

As reações de ciclização ou reações Diels-Alder (figura 9) são a base para a explicação do aumento significativo da percentagem de aromáticos. Segundo o mecanismo da reação, qualquer substância com ligação dupla, ou seja, dienófilo e um dieno conjugado podem rea-

gir. O resultado da reação é um composto chamado de aduto composto por um anel de seis carbonos com uma dupla ligação. Após a perda de 2 mols de H_2 obtém-se o aromático.



Figura 8. Percentagem da concentração relativa por área dos compostos identificados no bio-óleo de lodo de esgoto doméstico.

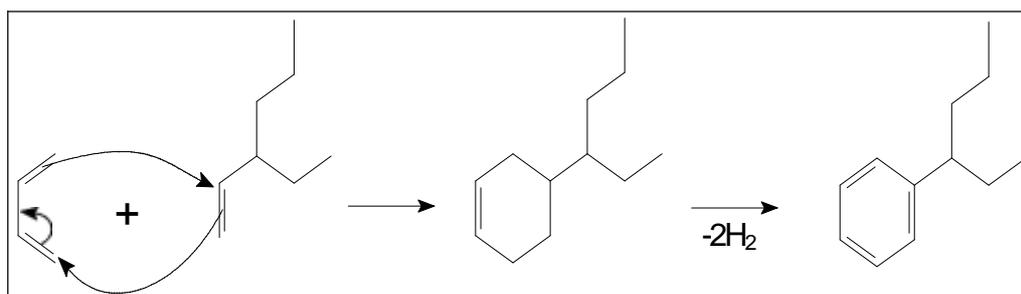


Figura 9. Mecanismo da reação Diels-Alder.

CONCLUSÃO

A realização da caracterização química e físico-química do bio-óleo mostrou a densidade média de $0,98 \text{ g.cm}^{-3}$, a viscosidade média de $12,2 \text{ mm}^2/\text{s}$, pH de 7,5 e a corrosividade foi 3a mostrando que o bio-óleo de lodo de esgoto doméstico apresenta densidade de semelhante ao petróleo pesado, viscosidade superior ao diesel de petróleo, pH próximo ao neutro e não é corrosivo, isto lhe confere características melhores do que o bio-óleo de biomassa vegetal.

A composição química do bio-óleo do presente trabalho foi determinada e 280 compostos químicos de diversas funções químicas foram identificados, como: ácidos, ésteres, cetonas, aldeídos, fenóis, sulfurados, nitrilas, aminas, amidas, hidrocarbonetos e halogenetos e esteróis foram identificados na composição. Portanto, o bio-óleo é um importante insumo para a indústria química pela sua vasta composição química, podendo ser matéria prima em diversos processos.

O bio-óleo de lodo de esgoto doméstico poderá ter diversas aplicações na indústria como fonte de ácidos graxos que podem ser utilizados para formulações em indústrias cosméticas, de tintas e resinas, de fenóis que tem diversas aplicações na indústria para preparação de desinfetantes, preparação de resinas e polímeros e preparação do ácido pícrico, de indole que pode ser utilizado como aroma de flores para perfumes e como fonte de energia pela composição rica em hidrocarbonetos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASTM D130 – 12. **Standard Test Method for Corrosiveness to Copper from Petroleum Products by Copper Strip Test.**
- ASTM D446 – 97. **Standard Specifications and Operating Instructions for Glass Capillary Kinematic Viscometers.**
- COLEN, A. G. N. **Caracterização físico-química e química do lodo de esgoto para aplicação como fonte de energia em processo de pirólise.** 2011. 159 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia) - Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2011.
- DOMÍNGUEZ, A.; MENÉNDEZ, J. A.; INGUANZO, M.; PIS, J. J. Investigations into the characteristics of oils produced from microwave pyrolysis of sewage sludge. **Fuel Processing Technology.** v. 86. 1007–1020 p. 2005.
- FONTS, I. *et al.*, Study of the pyrolysis liquids obtained from different sewage sludge. **J. Anal. Appl. Pyrolysis.** v. 85. 184–191 p. 2009.
- KARAYILDIRIM, T. *et al.*, Characterisation of products from pyrolysis of waste sludges. **Fuel.** v. 85. 1498–1508 p. 2006.
- LEAL, E. R. M. **Aplicação do processo de pirólise lenta ao lodo de esgoto adicionado de óxido de cálcio e ferro para obtenção de bio-óleo combustível.** 2010. 257 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia) - Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2010.
- MAFRA, W. A. **Caracterização química por CG/EM do bio-óleo obtido a partir da pirólise de lodo de estação de tratamento de esgoto doméstico.** 2012. 158 f. Monografia (Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2012.
- OASMAA, A., PEACOCKE, C. **A guide to physical property characterization of biomass-derived fast pyrolysis liquids.** Technical Research Centre of Finland. 2001. 65 p.
- PEDROZA, M. M. **Bio-óleo e Biogás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo.** 2011b. 237 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011b.
- PEDROZA, M. M. *et al.*, Características Químicas de lodos de esgotos produzidos no Brasil. **Revista AIDS.** v. 4. n. 2. 35-47 p. 2011a.
- QIANG, L.; ZHANG, J. ZHU, X. Corrosion properties of bio-oil and its emulsions with diesel. **Chinese Science Bulletin.** v. 53. n. 23. 3726-3734 p. 2008.
- SÁNCHEZ, M. E. *et al.*, Effect of pyrolysis temperature on the composition of the oils obtained from sewage sludge. **Biomass and bioenergy.** v. 33. 933–940 p. 2009.
- SILVA, L. C. A. **Estudo do processo de pirólise de lodo de esgoto em reator de leito fixo em escala laboratorial.** 2012. 66 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia) - Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2012.
- SILVERSTEIN, R. M.; FRANCIS, X.; DAVID, J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos.** Editora LTC, 7º Ed., 2007. 490 p.
- VIEIRA, G. E. G. *et al.*, Low temperature conversion (LTC) – An alternative method to treat sludge generated in an industrial wastewater treatment station – Batch and continuous process comparison. **Bioresource Technology.** v. 100. 1544–1547 p. 2009.
- VIEIRA, G. E. G. **Fontes alternativas de energia – Processo aperfeiçoado de conversão térmica.** 2004. 181 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, 2004.
- WERTHER, J.; OGADA, T. Sewage sludge combustion. **Progress in Energy and Combustion Science.** v. 25. 55–116 p. 1999.

ANEXO

ANEXO A - Tabelas e gráficos da análise estatística de superfície de resposta

Tabela. Coeficientes de regressão do planejamento 2^3 obtidos da produção de água na pirólise de lodo de esgoto, em intervalo de 95% de confiança

Fatores	Coeficientes de Regressão	Erro Padrão	$T_{\text{calculado}}$	p-valor	Estimativas	
					L. inferior	L. Superior
Média/interação	15,61973	0,216319	72,20691	0,000000	15,01913	16,22033
(1) Temperatura	0,44075	0,253657	1,73759	0,157281	-0,26351	1,14501
(2) Tempo	1,25475	0,253657	4,94665	0,007780	0,55049	1,95901
(3) Taxa	0,13000	0,253657	0,51250	0,635301	-0,57426	0,83426
1 x 2	1,55700	0,253657	6,13822	0,003571	0,85274	2,26126
1 x 3	-0,71025	0,253657	-2,80005	0,048809	-1,41451	-0,00599
2 x 3	1,07025	0,253657	4,21929	0,013485	0,36599	1,77451

Tabela. Coeficientes de regressão do planejamento 2^3 obtidos da produção de bio-óleo na pirólise de lodo de esgoto, em intervalo de 95% de confiança

Fatores	Coeficientes de Regressão	Erro Padrão	$T_{\text{calculado}}$	p-valor	Estimativas	
					L. inferior	L. Superior
Média/interação	12,73509	0,807845	15,76428	0,000095	10,49215	14,97803
(1) Temperatura	3,17888	0,947282	3,35578	0,028416	0,54880	5,80895
(2) Tempo	1,38687	0,947282	1,46406	0,217026	-1,24320	4,01695
(3) Taxa	-0,05237	0,947282	-0,05529	0,958559	-2,68245	2,57770
1 x 2	-0,48213	0,947282	-0,50896	0,637573	-3,11220	2,14795
1 x 3	-0,16537	0,947282	-0,17458	0,869891	-2,79545	2,46470
2 x 3	-0,40688	0,947282	-0,42952	0,689671	-3,03695	2,22320

Tabela. Coeficientes de regressão do planejamento 2^3 obtidos da produção de sólido na pirólise de lodo de esgoto, em intervalo de 95% de confiança

Fatores	Coeficientes de Regressão	Erro Padrão	$T_{\text{calculado}}$	p-valor	Estimativas	
					L. inferior	L. Superior
Média/interação	55,68200	1,103391	50,46442	0,000001	52,61849	58,74551
(1) Temperatura	-2,26688	1,293841	-1,75205	0,154645	-5,85915	1,32540
(2) Tempo	-0,36088	1,293841	-0,27892	0,794134	-3,95315	3,23140
(3) Taxa	-0,61137	1,293841	-0,47253	0,661178	-4,20365	2,98090
1 x 2	-1,05413	1,293841	-0,81473	0,460955	-4,64640	2,53815
1 x 3	-0,13313	1,293841	-0,10289	0,923001	-3,72540	3,45915
2 x 3	0,78787	1,293841	0,60894	0,575451	-2,80440	4,38015

Tabela. Coeficientes de regressão do planejamento 2^3 obtidos da produção de gás na pirólise de lodo de esgoto, em intervalo de 95% de confiança

Fatores	Coeficientes de Regressão	Erro Padrão	$T_{\text{calculado}}$	p-valor	Estimativas	
					L. inferior	L. Superior
Média/interação	15,96309	0,490308	32,55730	0,000005	14,60178	17,32440
(1) Temperatura	-1,35288	0,574937	-2,35309	0,078251	-2,94916	0,24341
(2) Tempo	-2,28087	0,574937	-3,96718	0,016578	-3,87716	-0,68459
(3) Taxa	0,53388	0,574937	0,92858	0,405668	-1,06241	2,13016
1 x 2	-0,02088	0,574937	-0,03631	0,972776	-1,61716	1,57541
1 x 3	1,00888	0,574937	1,75476	0,154157	-0,58741	2,60516
2 x 3	-1,45113	0,574937	-2,52397	0,065081	-3,04741	0,14516

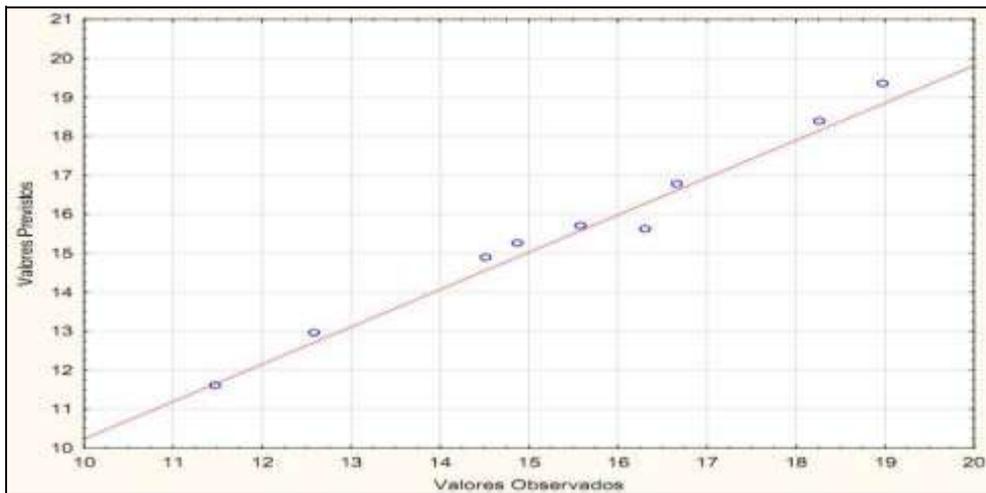


Figura. Correlação da fração aquosa

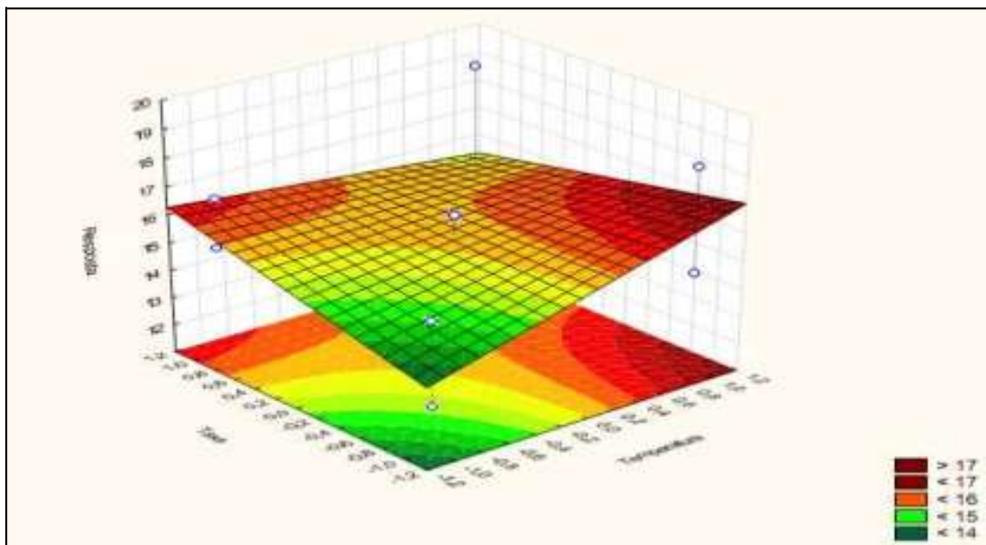


Figura. Gráfico de superfície de resposta para produção de água de pirólise temperatura x taxa

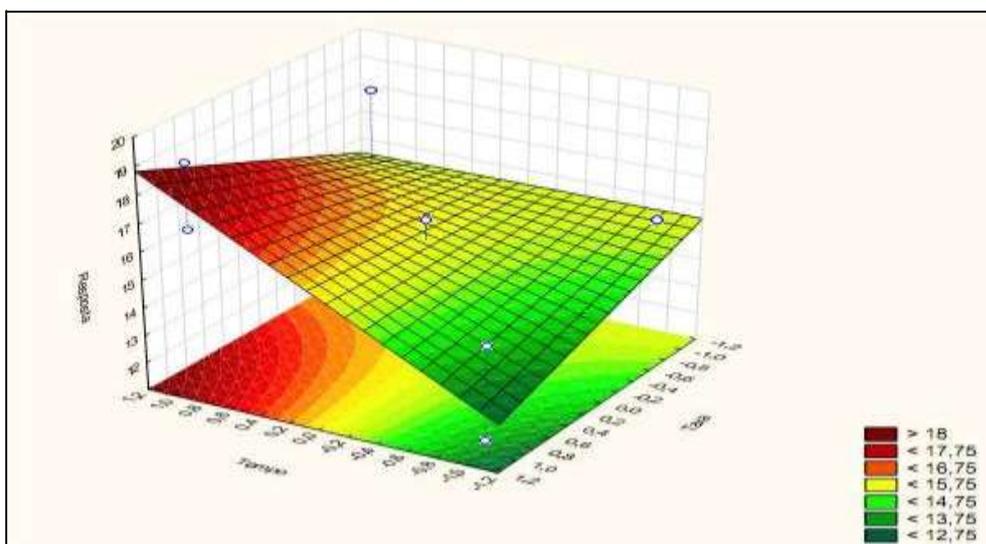


Figura. Gráfico de superfície de resposta para produção de água de pirólise tempo x taxa

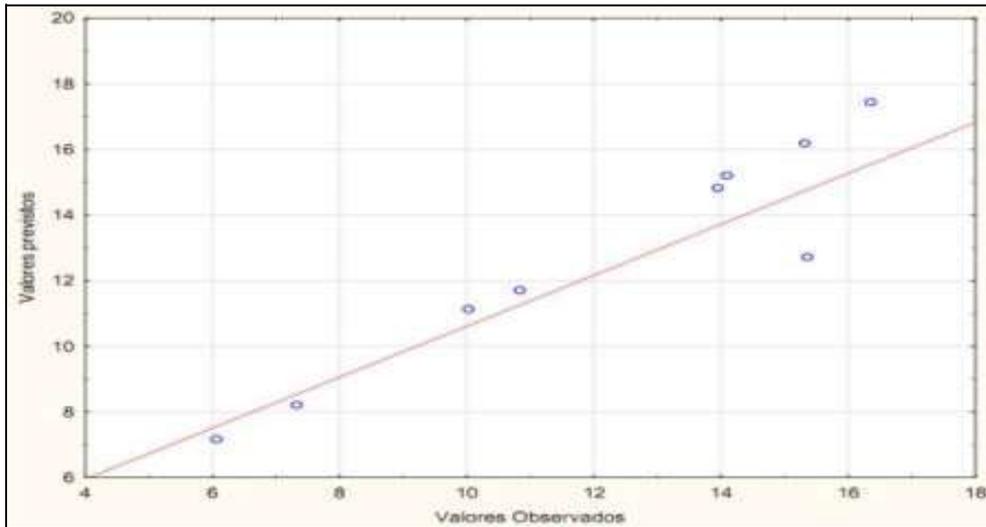


Figura. Correlação da fração de bio-óleo

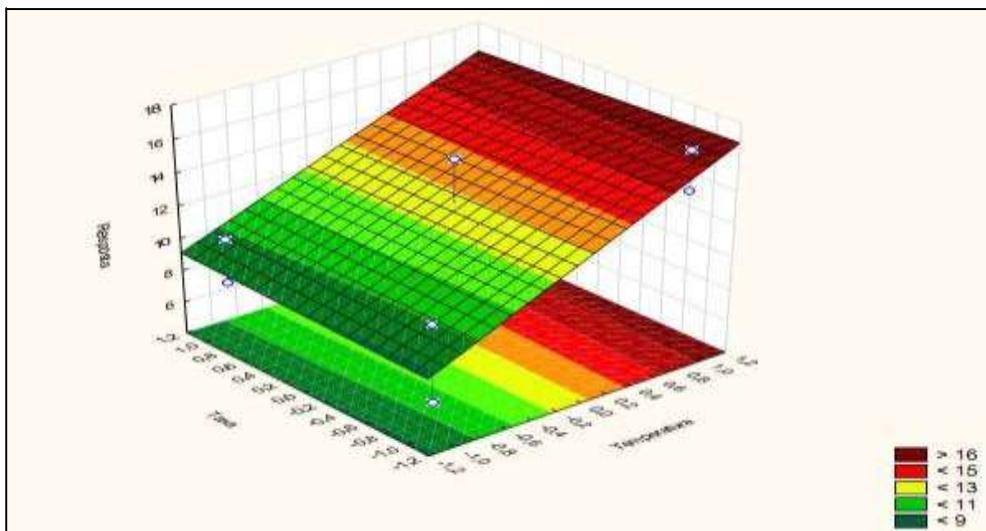


Figura. Gráfico de superfície temperatura x taxa

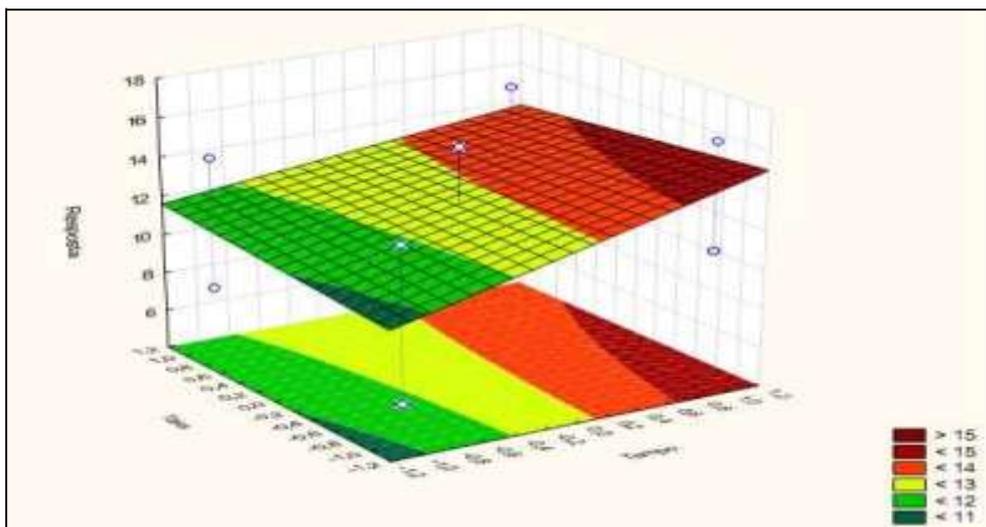


Figura. Gráfico de superfície taxa x tempo

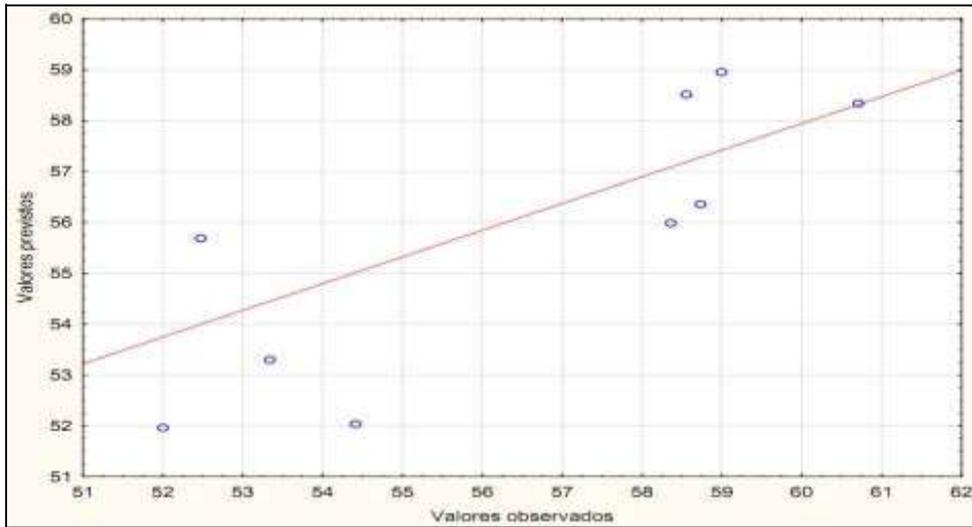


Figura. Correlação da fração sólida

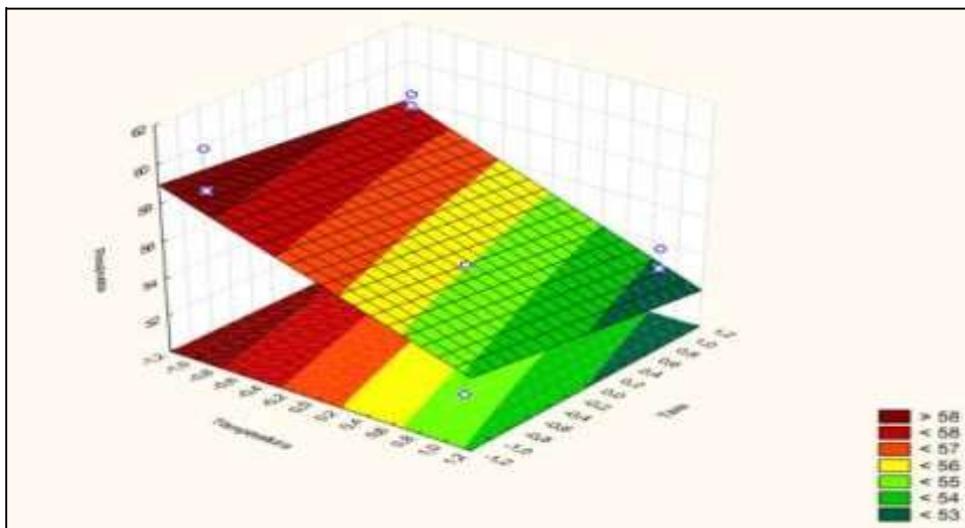


Figura. Gráfico de superfície temperatura x taxa

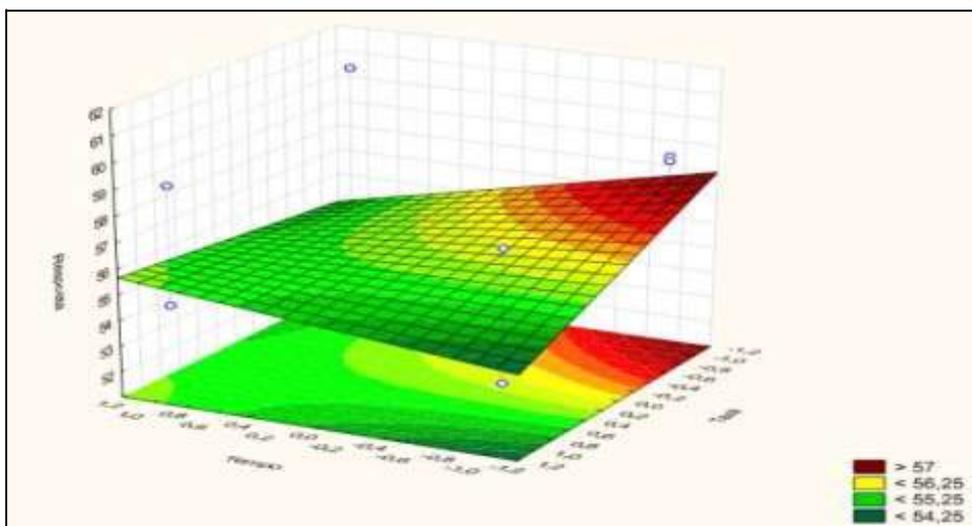


Figura 42. Gráfico de superfície taxa x tempo

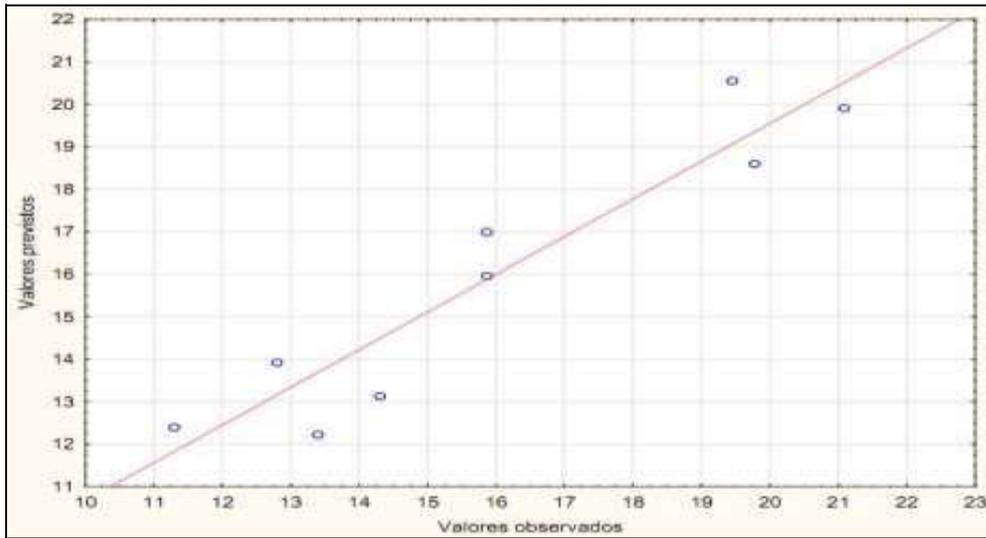


Figura. Correlação fração gasosa

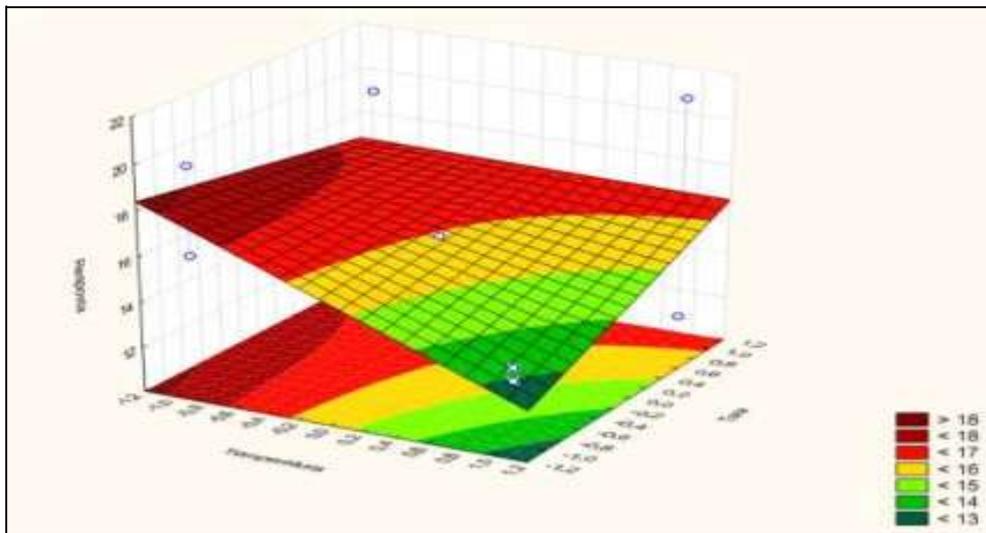


Figura. Gráfico de superfície temperatura x taxa

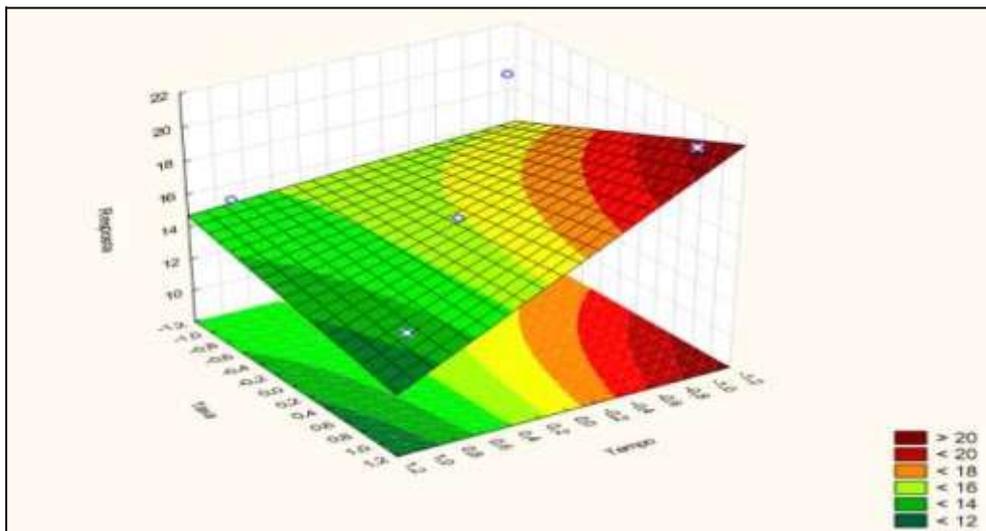


Figura. Gráfico de superfície taxa x tempo

ANEXO B - Cromatogramas de íons totais das amostras de bio-óleo

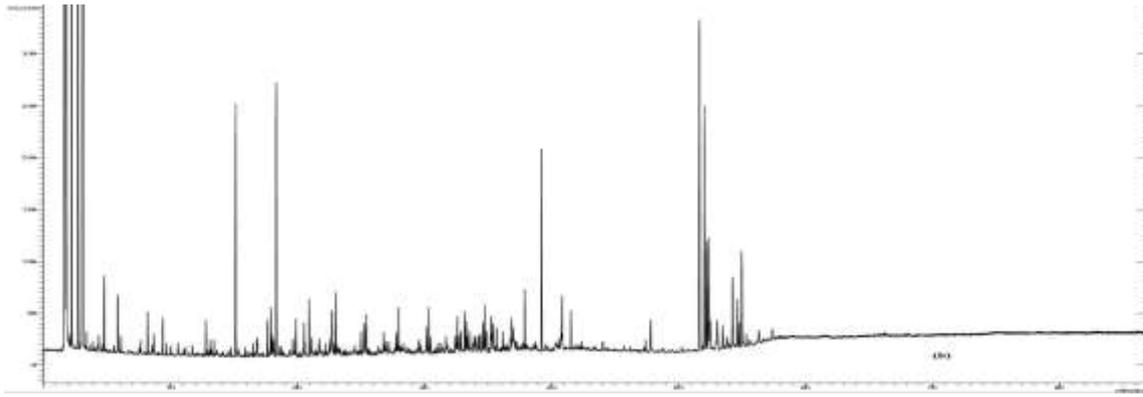


Figura. Cromatograma de íons totais do bio-óleo do experimento 2.

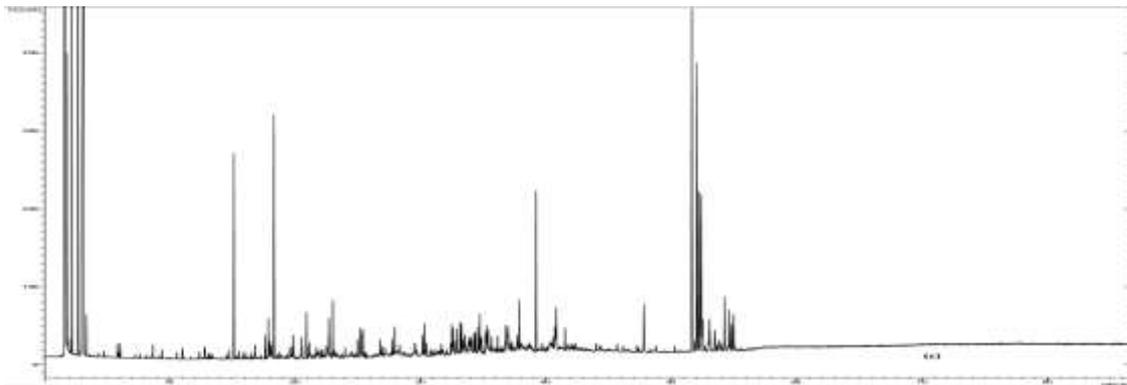


Figura. Cromatograma de íons totais do bio-óleo do experimento 3.

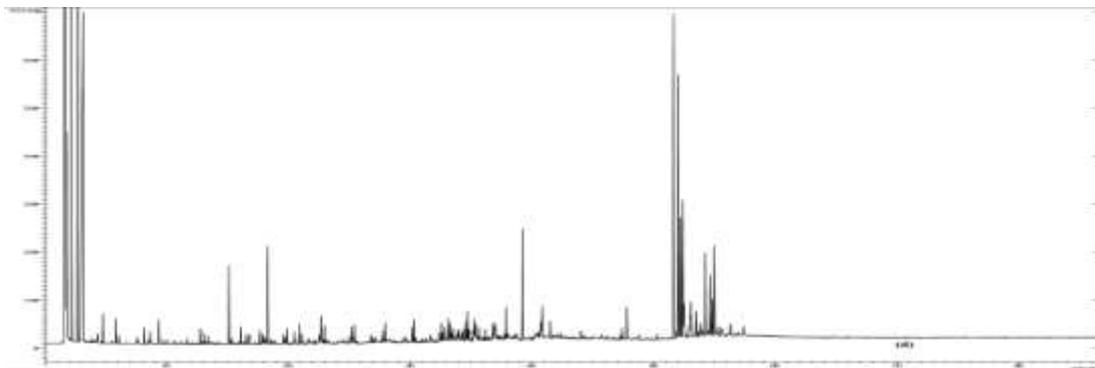


Figura. Cromatograma de íons totais do bio-óleo do experimento 4.

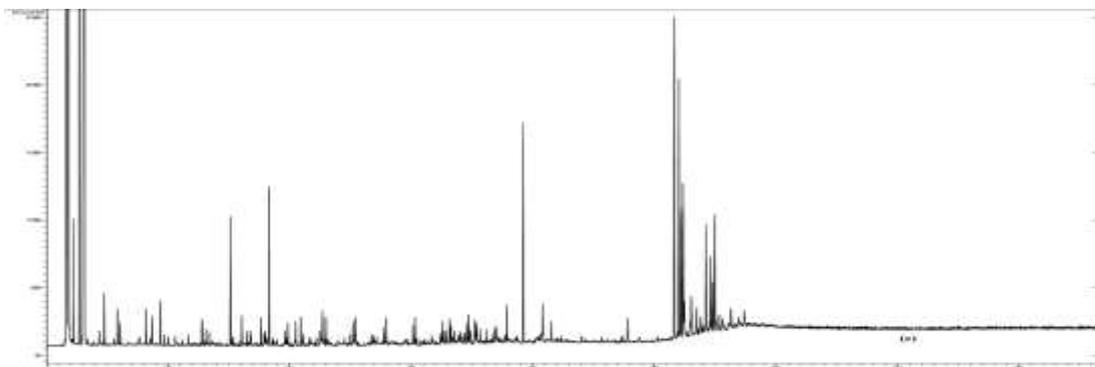


Figura. Cromatograma de íons totais do bio-óleo do experimento 5.

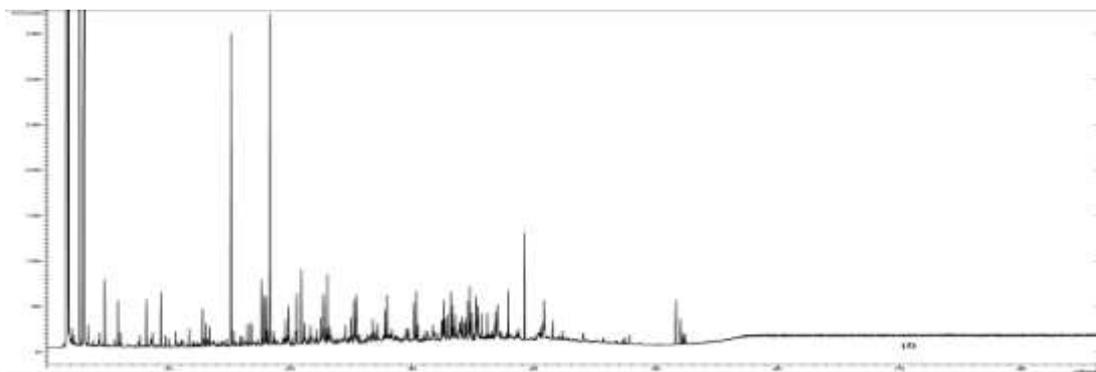


Figura. Cromatograma de íons totais do bio-óleo do experimento 6.

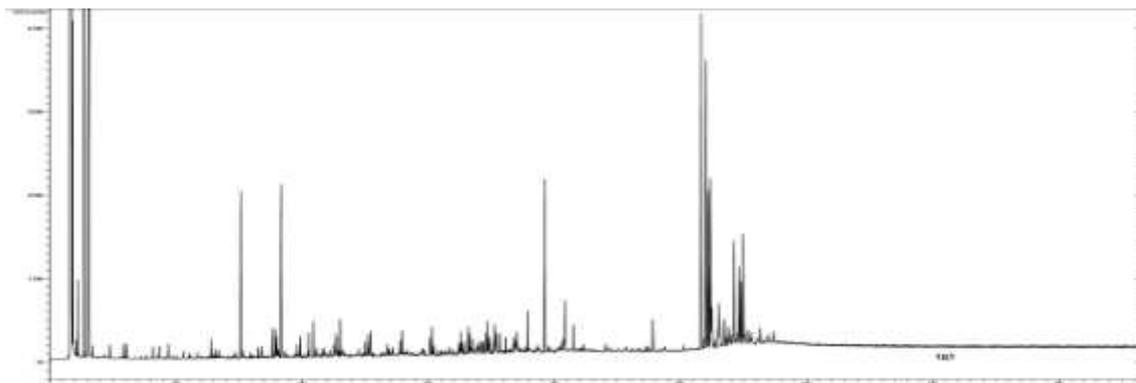


Figura. Cromatograma de íons totais do bio-óleo do experimento 7.

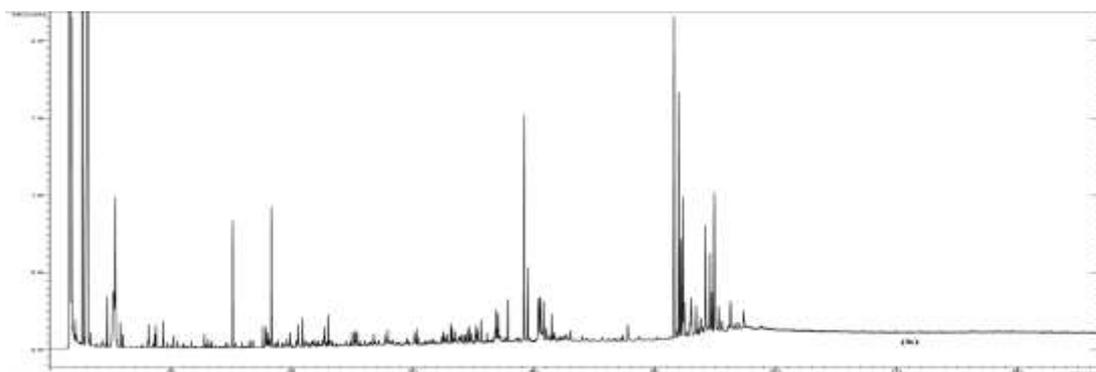


Figura. Cromatograma de íons totais do bio-óleo do experimento 8.

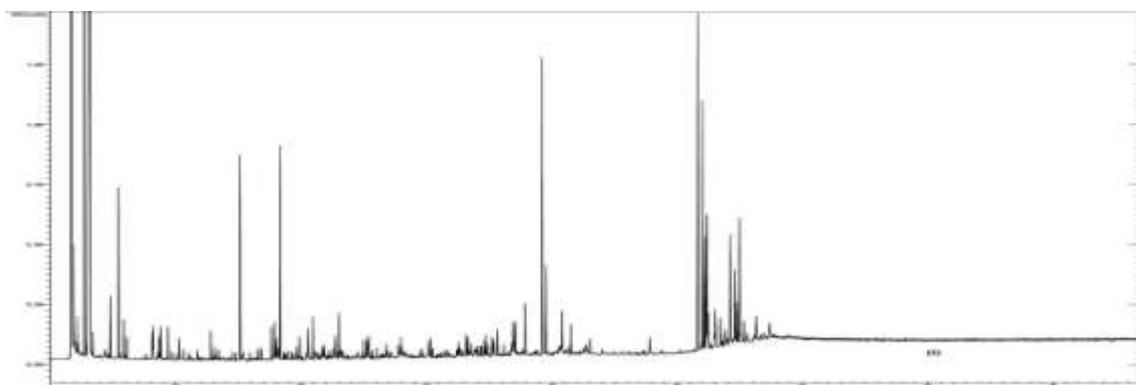


Figura. Cromatograma de íons totais do bio-óleo do experimento 9.

ANEXO C - Compostos identificados no bio-óleo

	450°C				500°C	550°C			
	120 min.		180 min.		150 min.	120 min.		180 min.	
	10°Cmin ₁	30°Cmin ₁	10°Cmin ₁	30°Cmin ₁	20°Cmin ₁	10°Cmin ₁	30°Cmin ₁	10°Cmin ₁	30°Cmin ₁
(1-Butilheptil)benzeno	-	-	-	-	-	-	-	-	x
(1-butilnonil)benzeno	-	X	-	X	x	X	X	x	x
(1-etildecil)benzeno	-	-	-	X	-	-	-	-	-
(1-etildecil)benzeno	-	X	x	-	x	X	X	x	X
(1-Etilundecil)benzeno	-	-	-	X	x	X	X	x	X
(1-etilundecil)benzeno	-	-	x	-	-	-	-	-	-
(1-Hexilheptil)benzeno	-	-	-	-	x	-	-	-	-
(1-Metildecil)benzeno	-	-	-	-	-	X	-	X	-
(1-Metildodecil)benzeno	-	X	X	-	X	X	X	X	X
(1-Metiletil)benzeno	-	-	-	-	-	-	-	X	X
(1-Metilnonadecil)benzeno	-	-	-	-	-	-	-	-	X
(1-Metilundecil)benzeno	-	-	-	-	-	X	X	X	X
(1-Pentilheptil)benzeno	X	-	-	X	-	-	-	-	-
(1-Pentilheptil)benzeno	-	-	-	-	-	-	-	X	X
(1-pentiloctil)benzeno	X	-	-	X	-	-	-	-	-
(1-Pentiloctil)benzeno	-	X	X	-	-	X	X	X	X
(1-propildecil)benzeno	X	-	-	-	-	-	-	-	-
(1-Propildecil)benzeno	-	X	X	X	X	X	X	-	-
(1-Propilnonil)benzeno	-	-	-	-	-	X	X	X	X
(1-Propiloctil)-benzeno	-	-	-	-	-	-	-	-	X
(1R-trans)-Ciclopropanoato de 3-(2,2-diclorovinil)-2,2-dimetil-(3-fenoxifenil)metila	-	-	x	-	-	-	-	-	-
(22S)-21-Acetoxi-6.alfa.,11	-	-	-	-	-	-	-	-	X
(3.beta.,5.alfa.)Metil carbonoditioato- colestan-3-ol	-	-	-	-	-	-	-	-	X
(3.beta.)Tetradecanoato de colest-5- en-3-ol	-	-	-	-	-	-	-	-	X
(3E)-3-(2-Propenilideno)-ciclobut-1- eno	-	-	-	-	X	-	-	-	-
(5.alfa.)colest-2-eno	X	-	-	-	-	-	-	-	X
(5.alfa.)colest-8(14)-en-3-ona	X	-	-	-	X	-	X	-	-
(5.Beta.)colest-3-eno	X	X	X	X	X	-	X	X	X
(E)-2-butenodioato de bis(2-etilhexil)	-	-	-	-	-	-	-	-	X
(E)-5-(hexadeciloxi)-2-pentadecil-1,3-	-	X	X	-	X	X	X	X	X

Dioxano									
(E)dodec-3-eno	-	-	-	-	-	X	X	X	X
(E)-Dodec-6-eno	-	-	-	-	X	-	-	-	-
(Z)- Ácido 11-hexadecenoico	-	-	-	-	-	X	X	-	-
(Z)-(3.beta.)-9-octadecenoato-colest-5-en-3-ol	-	X	-	X	X	-	X	X	-
(Z)-1,2,4-trimetoxi-5-(1-propenil)-benzeno	-	-	-	-	-	-	-	X	X
(Z)-1,3-Dicloro-ciclopentano	-	-	-	-	-	-	-	-	X
(Z)-5-(hexadeciloxi)-2-pentadecil-1,3-dioxano	-	-	-	-	-	-	-	X	-
(Z)-9-Octenoato de etila	-	-	-	-	-	-	-	X	-
(Z)-Estearato de 2-(9-octadeceniloxi)etila	-	-	-	-	-	-	-	-	X
(Z)-Etanoato de 7-metil-8-tetradecenoila	-	X	x	-	-	-	-	x	X
.beta.-([1,1'-bifenil]-4-iloxi)-.alfa.-(1,1-dimetiletil)-1H-1,2,4-triazolo-1-etanol	-	-	-	-	X	-	-	-	-
.beta.-D-Galactopiranoside, metil 2,6-bis-O-(trimetilsilil)-, ciclico metilboronato	-	-	-	-	-	-	-	-	X
1-(2-Hidroxifenil)butan-1-ona	-	-	X	X	-	-	-	X	X
1-(4,6-Dimetoxi-2,3-dimetilfenil)etanol	-	-	-	-	-	-	-	X	-
1-(4-Metileno-ciclopenten-1-il)metanol	-	-	-	-	-	-	-	-	X
1-(Metilsulfinil)dodecano	-	-	-	-	-	-	-	-	X
1,1-bis(dodeciloxi)-hexadecano	-	X	-	-	-	-	-	-	-
1,1'-Diclorodimetil éter	-	-	-	-	-	-	-	X	-
1,1'-Difenil-etan-1-ol	-	X	-	-	-	-	-	-	-
1,1'-Tiobis-dodecano	-	-	-	-	-	-	-	-	X
1,2-Benzoato de diisooctila	-	X	-	X	-	-	-	-	-
1,3-Difenilpropano	-	X	X	-	-	X	-	X	X
10-(4-Alilamino-6-cloro-[1,3,5]triazin-2-il)-2,10-diazatriciclo[6.3.1.02,7]dodeca-4,6-dien-3-ona	-	-	-	-	-	-	-	X	-
11,17,21-tris[(trimetilsilil)oxi]-bis(O-metiloxime)(5.alfa.,11.beta.)-pregnan-3,20-diona	X	-	-	-	-	-	-	-	-
14-Metil-pentadecanoato de metila	X	-	-	-	-	-	-	-	-
17-(1,5-Dimetilhexil)-10,13-dimetil-3-estirilhexadecahidrociclopenta[a]fenantren-2-ona	-	X	-	-	-	-	-	X	X
17-(2(5H)-Oxofuran-4il)-3-(t-butildimetilsililoxi)-14-trimetilsililoxi-androstano	-	-	-	-	-	-	-	X	X

17.beta.-Acetoxi-1',1'-dicarboetoxi-1.beta.,2.beta.-dihidro-17.alfa.-metil-3'H-cicloprop[1,2]-5.alfa	X	-	-	-	-	-	-	-	-
17-Cloro-heptadec-7-eno	-	-	-	-	-	-	X	-	-
17-Hidroxi-O-metiloxi-(17.alfa.)-19-Norpregn-4-en-20-in-3-ona	-	-	-	-	X	-	-	-	-
1-Decilhexadecahidro-pireno	-	-	-	-	-	-	-	X	X
1-Etil-2,2,4a,7,7-pentametil-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahidro[1,8]naftiridina	-	X	-	-	-	-	-	-	-
1-Etilideno-1H-Indeno	-	-	-	-	-	X	-	-	-
1H-Ciclopropa[3,4]benz[1,2-e]azuleno-4a,5,7b,9,9a(1aH)-pentol, 3-[(acetiloxi)metil]-1b,4,5,7a,8,9	X	-	-	-	-	-	-	-	-
1H-Ciclopropa[3,4]benz[1,2-e]azuleno-5,7b,9,9a-tetrol, 3-[(acetiloxi)metil]-1a,1b,4,4a,5,7a,8,9-octah	-	-	-	-	X	-	-	-	-
1-Hidroxi-2-(2,3,4,6-tetra-O-acetil-beta-d-glucopiranosil)-9H-xanteno-3,6,7-triil triacetate	X	-	-	-	-	-	-	-	-
1-Isociano-4-metil-benzeno	-	-	-	-	-	X	-	-	-
1-mono-Linoleina	-	-	-	-	-	-	-	X	-
2-(Fenilmetil)benzenamina	-	-	-	-	-	-	X	-	-
2,2,2-Trifluoro-N-metil-acetamida	-	-	-	-	-	-	-	X	-
2,3-dihidro-5,6-dimetoxi-3-metil-1H-Inden-1-ona	-	-	-	-	-	-	-	X	-
2,4-Dimetil-fenol	X	-	-	-	-	-	-	-	-
2,5,6-Trimetil-decano	-	-	-	-	X	X	-	-	X
2,5-bis(trimetilsiloxi)-pirazina	-	-	-	-	-	-	-	-	X
2,6-Dimetil-fenol	-	-	X	-	X	-	-	-	-
2-Amino-4,5,6,7-tetrahidro-benzo[b]tiofeno-3-carboxamida	-	-	-	-	-	-	-	-	X
2-Butil-octan-1-ol	-	-	X	-	-	-	-	-	X
2-Etil-hexan-1-ol	-	-	-	-	-	-	-	-	X
2-Fenil-2H-tetrazole-5-metanoico	-	-	-	-	-	X	-	-	-
2-Fenil-etan-1-ol	-	-	-	-	-	-	-	X	-
2-Hexil-decan-1-ol	-	X	-	X	-	-	X	X	-
2-Metil-1,4-bis(trimetilsiloxi)butano	-	-	-	-	-	-	-	-	X
2-Metil-fenol	X	X	-	X	X	X	X	X	X
2-Metil-hexadecan-1-ol	-	-	X	-	-	-	-	X	-
2-Metil-tricosano	-	-	-	-	-	-	-	X	-
2-Metoxi-4-(1-propenil)fenol	-	-	-	-	-	-	-	X	X
2-Metoxifenol	-	X	X	-	-	X	-	-	-

3-(2-Ciclohex-1-eniletilamino)-1-(4-fluorfenil)-pirrolidina-2,5-diona	-	X	-	-	-	X	-	-	-
3-(4-Hidroxifenil)-N-(2-feniletil)propanamida	-	-	-	-	-	-	-	-	X
3-(acetiloxi)-(3.alfa.,5.alfa.)-colestano-6-ona	-	-	X	-	-	-	-	-	-
3-(Tetradeciloxi)-propano-1,2-diol	-	-	-	-	-	-	-	X	-
3,4,5,6,7,8,9,10-octahidro-3,5-dihidroxi-3,3,7,7,9-pentametil-5,9-metanobenzocicloocten-1(2H)-ona	-	-	-	X	-	-	-	X	X
3',4'-dihidro-colest-1-eno[2,1-a]naftaleno	-	X	-	-	X	-	-	-	-
3,5,24-Trimetil-tetracontano	-	-	-	X	-	-	-	-	-
3,5-bis(1,1-dimetiletil)-benzeno-1,2-diol	-	X	-	-	-	-	-	-	-
3,5-Dimetil-fenol	-	X	-	X	-	X	X	X	X
3,7-Dimetil-oct-1-eno	-	-	-	-	X	-	-	-	-
3,8,12-Tri-O-acetoxi-7-desoxiingol-7-ona	-	-	-	-	-	-	-	-	X
3-Beta-tosiloxi-5-alfa-colestano	-	X	X	-	X	-	-	-	-
3-Desoxo-3,16-dihidroxi-12-desoxiforbol 3,13,16,20-tetraacetato	-	-	-	-	-	-	-	-	X
3-Fenoxi-fenol	-	-	-	X	-	X	-	-	-
3-hidroxi-2-(1-oxotetradecil)-octadecanoato de metila	-	-	-	-	-	-	-	X	-
3-Metil-butanonitrila	-	-	-	-	-	-	-	X	-
3-Metoxi-colest-7-en-6-ol	-	-	-	-	X	-	-	-	-
3-Metoxiestra-1,3,5(10),8-tetraen-17.beta.-ol	-	-	-	-	-	-	-	-	X
3-Metoximetoxi-26,27-Di(nor)-colest-5,7,23-trien-22-ol	-	-	-	-	-	-	X	-	-
3-Piridinol	-	X	X	X	-	X	X	X	X
4-(1,1,3,3-tetrametil-butil)-fenol	-	X	X	-	-	X	X	X	X
4-(Metiltio)-6-(hidroximetil)-o-cresol	-	X	-	-	-	-	-	-	-
4-(Tertbutil)fenoxi etanoato de metila	X	-	-	X	-	X	X	-	X
4,14-dimetil-3-acetato-9,19-ciclocolestene-3,7-diol	-	-	-	-	-	-	-	X	-
4,4,6a,6b,8a,11,11,14b-Octametildocosahidropiceno-3-ol	-	-	-	-	X	-	-	-	-
4,4-difenil-3-Buten-2-ona	-	-	-	-	-	-	-	X	X
4-[n-Propilamino]-2,5-dimetoxianilina	-	-	-	-	-	-	-	X	X
4-Cianobenzoato de 4-hexadecila	X	-	-	X	X	X	X	X	X
4-Cianobenzoato de undec-2-enila	-	-	X	-	-	-	-	-	-
4-Hidróxi-benzaldeído	-	X	-	-	-	-	-	-	-

4-Hidroxifeniletanol	-	-	-	-	-	-	-	X	X
4-Metil-fenol	X	-	X	X	X	-	-	X	X
4-Metil-pentan-1-ol	-	X	-	-	-	-	-	-	-
4-Metil-pentanonitrila	-	X	-	X	X	X	-	-	X
4-Metil-undec-1-eno	-	-	-	-	-	-	X	-	-
4-Trifluoroacetoxipentadecano	-	-	-	-	-	-	-	-	X
5,5-Dimetil-imidazolidin-2,4-diona	-	-	-	-	-	-	-	X	X
5,9,9-Trimetil-5-oxo-5-fosfatricilo[6.1.1.0E2,6]dec-2(6)-eno	-	-	-	-	-	-	-	-	X
5.alfa.-Ergost-8(14)-eno	-	-	-	-	-	-	-	X	-
5-Cloro-6beta-nitro-5alfa-colestan-3-ona	-	-	-	-	X	-	-	X	X
5-Metil-benzeno-1,3-diol	-	X	X	-	-	X	X	X	X
6-(Metilamina)-4,4-difenil-heptan-3-ol	-	-	-	-	X	-	-	-	-
6-Bromohexanoato de octadecila	-	-	-	-	-	-	-	X	-
6-Bromohexanoato de tetradecila	-	-	-	-	X	X	-	-	-
6-Etoxi-9-tia-biciclo[3.3.1]non-2-eno	-	-	-	-	-	-	-	X	-
6-Metil-piridin-3-ol	-	-	-	-	-	-	-	-	X
6-Nitro-colest-5-en-3-ol	-	-	-	-	-	-	X	-	-
7-(.beta.-D-glucopiranosiloxi)-5-hidroxi-2-(3-hidroxi-4-metoxifenil)-4H-1-benzopiran-4-ona	-	-	-	-	-	-	-	X	X
7-(Acetiloxi)-21,23-epoxi-4,4,8-trimetil-D-Homo-24-nor-17-oxacola-1,14,20,22-tetraene-3,16-diona	-	-	-	-	-	-	-	-	X
7-(acetiloxi)decahidro-2,9,10-trihidroxi-3,6,8,8,10a-pentametil-1b,4a-epoxi-2H-ciclopenta[3,4]ciclopropa[8,9]cicloundec[1,2-b]oxiren-5(6H)-ona	-	-	-	-	-	-	-	-	X
7-Amino-3-(2-butilsulfaniletilsulfanil)-[1,2,4]triazolo[4,3-b][1,2,4]triazolo	-	-	-	-	-	-	-	X	-
7,11-diacetoxi-3-metoxi-3,9-Epoxipregnan-16-en-14,18-diol-20-ona	-	-	-	-	-	-	-	-	X
7-[1-(dimetilamino)metilidene-16-Oxapentaclo[13.2.2.0(1,13),0(2,10),0(5,9)]nonadec-12-en-6-one	-	-	-	X	-	-	X	X	-
7-hidroxi-4-metil-8-nitrocumarina	-	X	-	-	-	-	-	-	-
7-Metileno-biciclo[3.3.0]octan-2-ona	-	-	-	-	-	-	-	X	X
8-(6-tricosil-2-metil-1,3-dioxan-4-il)-4-methyl-octa-3-ona	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8,2'-Anidroguanosina	X	-	-	-	-	-	-	-	-
8.beta.-(1,5-dimetilhexil)-1,5a,5b.alfa.,6,7,7a,8,9,10,10aalfa,11,12,12aalfa-tetradecahidro-	X	X	-	-	X	-	X	X	X

5beta,7beta-dimetil-ciclopenta[5,6]naft[2,1-c]azepin-3(2H)-ona									
9-Desoxo-9-xi-hidroxi-3,7,8,9,12-pentaacetato ingol	-	-	-	-	-	-	-	X	X
9-hexil-heptadecano	-	-	-	-	-	-	X	-	-
Acetato (20S)-3.beta.-hidroxi-24-Nor-5.alfa.-colan-22-ona	-	-	-	-	-	-	-	X	-
Acetato (3.beta.,5.alfa)coleston-3-ol	-	-	-	X	-	-	-	-	-
Acetato .beta.-Sitosterol	-	-	-	-	X	-	-	-	-
Acetato 2.beta.,4a-epoximetilfenantreno-7-metanol, 1,1-dimetil-2-metoxi-8-(1,3-ditiin-2-ilideno)metil-1,2,3,4,4a,4b,5,6,7,8,8a,9-dodecahidro	-	-	-	-	-	-	-	-	X
Acetato metil-3-bromo-1-adamantano	-	-	-	-	X	-	-	X	-
Acido (E)-3-(3,4-dimetoxifenil)-2-propenoico	-	-	-	-	-	X	-	-	-
Acido (p-hidroxifenil)-fosfónico	X	-	-	-	-	-	-	-	-
Acido 2-(2-Carboxietil)-6,6-dimetil-3-oxociclohex-1-enoico	-	-	-	-	-	-	-	-	X
Acido 2-(3-acetoxi-4,4,14-trimetilandrosta-8-en-17-il)-propanoico	-	-	-	-	X	-	-	-	-
Acido 2-hidroxi-3-nitro benzoico	X	-	-	-	X	X	-	-	-
Acido 2-hidroxi-5-nitro-benzoico	-	-	-	X	-	-	-	-	-
Acido 2-hidroxi-benzoico	-	X	-	-	X	X	X	-	-
Acido 3-hidroxi-benzoico	-	X	X	-	-	X	-	-	X
Acido 3-metil-butanoico	-	-	-	-	-	-	-	-	X
Acido 4- metil-pentanoico	-	-	-	-	-	-	-	-	X
Acido 4-fenil-butanoico	-	-	-	-	-	-	X	X	-
Acido 4-metil-3-nitrosalicílico	-	-	-	-	-	-	-	-	X
Acido 5-cloro-3-[(2-cloro-acetilamino)-metil]-2-hidroxi-benzoico	-	-	-	-	-	-	-	X	-
Acido 5-Tertbutil-4-hidroximetil-2-metil-furan-3-metanoico	X	-	X	X	X	X	X	-	X
Acido benzoico	-	-	-	-	-	-	-	-	X
Acido caprílico	-	-	-	-	-	-	-	-	X
Acido caproico	-	-	-	-	-	X	-	X	X
Acido cis-octadec-11-enoico	-	-	-	-	-	-	-	-	X
Acido esteárico	-	-	-	-	-	-	-	X	X
Acido fosfórico monometil	-	-	-	-	-	-	-	X	-
Acido heptadecanoico	-	-	-	-	-	-	-	X	X
Acido hiocolico	-	-	-	-	-	-	X	-	-

Ácido laurico	-	-	-	-	-	-	-	-	X
Acido metanoico	-	X	X	-	X	X	X	-	X
Ácido mirístico	-	-	-	-	-	-	-	X	X
Acido palmítico	-	-	-	-	-	-	-	X	X
Acido pentadecanoico	-	-	-	-	-	-	-	X	-
a-Homocolest-4a-en-3-ona	-	X	X	X	X	-	X	-	-
Alanina	-	-	-	-	-	-	-	-	X
Alcool 4-Hidroxi-benzílico	-	-	-	-	-	-	-	X	X
Alcool alfa.cianobenzílico	-	-	-	-	-	-	-	X	X
Alildimetil-silanol	-	-	-	-	-	-	-	X	-
Amônia	-	-	-	-	-	-	-	X	X
B,B-Caroteno-4,4'-diona	X	-	-	-	X	-	-	X	X
Benzenepropanenitrile	-	-	-	-	-	X	-	-	-
Benzeno-1,2-diol	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Benzenopropanonitrila	-	X	X	X	-	-	-	-	X
Benzoato de colesterol	-	-	-	-	-	-	-	X	X
Benzofuro[3.2-d]pirimidina-4(3H)-ona	-	X	-	-	-	-	-	-	-
Biciclo[4.2.0]octa-1,3,5-triene	-	-	-	-	X	-	-	-	-
Butan-1-ol	X	X	-	X	X	X	-	X	X
Butil-benzeno	-	-	-	-	-	X	-	X	X
Carnegina	-	-	-	-	-	-	-	-	X
Ciclohexadecano	-	-	X	-	-	X	X	-	-
Ciclooct-1,3,5,7-tetraeno	-	X	-	-	-	-	-	X	-
Ciclopro- pa[3',4']benz[1',2',4,5]azuleno[1,8a-d]- 1,3-dioxole-5b,7,7a-triol, 3a,5a,6,7,8,8a,8b,11-octahidro-10- (hidroximetil)-2,2,4,6,8,8-hexametil-, 7,7a-diacetato, [3aS- (3aalfa,5aalfa,5balfa,6alfa,7beta,7aalf a,8aalfa,11aS)]	-	-	-	-	-	-	-	X	-
Ciclotetradecano	-	X	-	-	-	-	-	-	-
Colest-2-eno	-	-	-	X	-	-	-	X	-
Colest-4-en-6-ona	-	-	-	-	X	-	-	-	-
Colest-4-eno	-	-	X	X	-	-	-	X	X
Colest-5-eno	-	-	-	-	X	X	X	-	-
Colesta-3,5-dieno	-	-	X	-	-	-	-	-	-
Colestano-3.beta.,5.beta.-diol	-	-	-	-	-	-	-	X	-
Colesterol	-	-	-	X	X	-	X	X	X
Coprostano	-	-	X	-	-	-	-	-	-

Decan-1-ol	X	X	-	X	X	X	X	X	X
Docosa-1-ene	-	-	-	-	-	-	-	-	X
Docosano	-	X	-	-	-	-	-	-	X
Dodecano	X	-	-	-	-	-	-	-	-
Dodecano	-	-	-	-	-	X	X	X	X
Eicosan-1-ol	-	X	X	-	-	-	-	X	-
Eicosanonitrila	-	-	-	-	-	-	-	X	-
Estearato de 3-(octadeciloxi)propila	-	-	-	-	-	-	-	-	X
Estigmasta-4,22-dieno	-	-	X	X	-	-	-	-	-
Estireno	X	-	-	X	-	X	-	-	-
Etanoato (3.beta.,5.alfa.)-coleston-3-ol	X	X	X	X	X	X	X	-	-
Etanol	-	-	-	-	-	-	-	-	X
Etilbenzeno	X	X	-	X	X	X	-	X	X
Fenol	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Flufenoxuron	-	-	-	X	-	-	-	-	-
Furo[2,3-H]cumarina	-	-	X	-	-	-	-	X	-
Heneicosa-10-eno	X	X	X	X	X	-	-	X	X
Heptadecan-1-ol	-	-	X	-	-	-	-	X	-
Heptadecanonitrila	-	-	-	-	-	X	-	-	-
heptil-benzeno	-	-	-	-	X	X	-	X	-
Hexadec-2-ol	-	-	-	X	-	-	-	-	-
Hexadecan-1-ol	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Hexadecanonitrila	-	X	X	X	X	X	X	X	X
Hexanoato de hexadecila	X	-	-	-	-	-	-	-	-
Hexanoato de pentadecila	-	-	-	-	-	X	-	-	-
Hexil-benzeno	-	-	-	-	-	X	-	X	X
Indole	X	-	X	X	X	X	X	X	X
Indolizina	-	X	-	-	-	-	-	-	-
Iprox	-	-	-	X	-	-	-	-	-
Isopropilbenzeno	-	-	-	-	-	X	-	-	-
Isotiocianato	-	-	-	-	-	-	-	X	X
Levoglucosan	-	-	X	-	-	X	-	X	-
Licoxantina	-	-	-	-	-	-	-	-	X
Metanoato colest-5-en-3-il	-	-	-	X	-	-	X	-	-
Metanotiol	-	-	-	-	-	X	-	-	-
Metoxietanoato de 4-tridecila	-	-	-	-	X	-	-	-	-

Monoamida N-(2-clorobenzil)-oxalato de undecila	-	-	-	X	-	-	-	-	-
N-[(4-Hidroxi)hidrocinnamoil]-benzenoetanamina	-	-	-	-	-	-	-	-	X
N-[2-(3,4-Dimetoxifenil)-3-fenilpropil-isobutilamida	-	X	X	-	-	X	X	-	-
N-fenil-1,4-Benzenodiamina	-	-	X	-	-	-	-	-	-
N-Formil-6-acetato Morfina-4,6-diol	-	-	-	-	-	X	-	-	-
n-Heptadecano	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Nonadec-9-eno	-	X	-	X	-	-	-	-	-
Octadec-11-en-oato de metila	X	-	-	-	-	-	-	-	-
Octadec-7,10-dien-oato de metila	X	-	-	-	-	-	-	-	-
Octadec-8,11-dienoato de metila	-	-	-	-	-	-	-	X	-
Octadec-9-en-oato de metila	-	-	-	-	-	-	-	X	-
Octadecanoato de eicosila	-	-	X	X	-	-	-	X	X
Octadecanoato de metila	-	-	-	-	-	-	-	X	-
Octadecanonitrila	-	X	X	X	-	-	-	-	-
Octan-1-ol	-	-	-	-	-	X	-	X	-
Octil-benzeno	-	-	-	-	-	-	-	X	X
O-Decilhidroxilamina	-	-	-	-	X	-	-	-	X
Oleato de estigmast-5-en-3-ol	-	-	-	-	-	-	X	X	X
Pentadecan-1-ol	-	X	-	-	-	X	-	-	-
Pentan-1,5-diol	-	-	-	-	-	-	-	X	-
Pentatriaconta-17-eno	X	-	-	-	X	X	X	-	-
Pentil-benzeno	-	-	-	-	X	X	-	X	X
Permetrina	-	X	-	-	X	-	-	-	-
Pirazolo[5,1-c][1,2,4]benzotriazin-8-ol	-	-	-	-	X	-	-	-	-
Pirrolidin-2-ona	-	-	-	-	-	-	-	X	X
Propil-benzeno	-	-	-	-	X	X	-	X	X
Prosta-5,13-dien-1-oic ácido,	-	-	-	-	-	-	-	X	-
p-Xileno	-	-	-	-	X	-	-	-	X
Rodoviolascin	-	-	-	-	-	-	-	-	X
Spiro[2.4]hept-4,6-dieno	-	-	-	-	-	X	-	-	-
Tetracloroeteno	X	X	-	X	X	X	-	X	X
Tetradec-7-eno	-	-	X	X	-	X	-	X	X
Tetradecan-1-ol	-	-	X	-	-	X	-	X	-
Tetratetracontano	-	X	-	-	-	-	-	-	-
Tirosina	-	-	X	-	-	-	X	X	X

Tolueno	X	X	-	X	-	-	-	X	X
Tosilhidrazona-5-alfa-colestan-3-ona	-	-	X	X	X	-	X	X	-
Triclorometano	X	X	X	X	X	-	X	-	X
Tridecano	X	-	-	-	X	X	X	X	-
Undec-5-eno	-	-	-	-	-	-	-	X	-
Undecano	X	X	-	X	X	X	-	X	X



IDENTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS EM EXTRATO APOLAR DE LODO DE ESGOTO

G.P. ALEXANDRE¹, G.E.G. VIEIRA², C.E.A. CAMPOS³, M.B. CARVALHO⁴

¹Mestrando em Agroenergia – UFT. E-mail: gersoquimacalexandre@gmail.com

²Professora do Mestrado em Agroenergia – UFT. E-mail: glau.eliza@ig.com.br

³Bolsista ITI – UFT. E-mail: carloseac19@hotmail.com

⁴Mestrando em Agroenergia - LEDBIO/UFT. Email: marilopur@yahoo.com.br

RESUMO: Em processos de tratamento biológicos de esgoto doméstico parte da matéria orgânica é convertida e outra é absorvida, fazendo parte da biomassa microbiana, denominada genericamente de lodo biológico ou secundário, compostos principalmente de sólidos biológicos, e que por essa razão também podem ser denominado de biossólido. Dar um destino final sustentável para esse resíduo tem sido um dos grandes desafios do saneamento nos últimos anos. Esse trabalho caracterizou o lodo com o objetivo de destiná-lo para fins de aproveitamento energético em processo de pirólise. No lodo foram identificados grande número de compostos orgânicos, como os hidrocarbonetos, 1-Eicosanol (C₂₀H₄₂O), Tetradecano (C₁₄H₃₀), 1,3,5-Trimetil-benzeno (C₉H₁₂), Isopropil-benzeno (C₉H₁₂), Enxofre S₆, Ácido hexadecanóico (C₁₆H₃₂O₂), Enxofre (S₈), 4-Colesteno (C₂₇H₄₆) e Colestenol (C₂₇H₄₆O), que por sua vez podem ser utilizados na queima gerando energia mecânica e calor.

PALAVRAS-CHAVE: Lodo de Esgoto. Biossólido. Pirólise.

INTRODUÇÃO: A biomassa é considerada como um grande potencial das energias renováveis para o futuro. Atualmente, o potencial de energia de biomassa deriva, em geral, de resíduos florestais, resíduos agrícolas e de plantas aquáticas (JI-LU *et al.*, 2008)¹. A energia da biomassa, normalmente, tem a maior fatia na oferta de energia em áreas rurais de países em desenvolvimento. A biomassa é atualmente a quarta fonte de energia e abastece por volta de 15 % da energia utilizada (UZUN *et al.*, 2006)². Lenha, resíduos animais, resíduos de cereais, entre outros são utilizados diariamente por cerca de metade das famílias do mundo como energia para cozinhar e/ou aquecer. O lodo de esgoto como resíduo orgânico é mais abundante em materiais voláteis e, portanto, representa um recurso valioso que pode ser convertido em produtos úteis, se for submetido ao tratamento adequado. Atualmente, a maior parte do lodo de esgoto é disposto em aterros sanitários ou são incinerados (DOMÍNGUEZ *et al.*, 2005)³. O entendimento da composição química dos bio-óleos produzidos a partir da biomassa é importante, pois, como se sabe, este pode variar de acordo com a matéria-prima. Tendo em vista que os bio-óleos são misturas complexas e as substâncias que o constituem não se detém apenas a compostos nitrogenados, mas também a uma série de compostos aromáticos como identificados por Tsai *et al.* (2009)⁴.

MATERIAIS E MÉTODOS: A coleta do lodo residual da ETE Vila União em Palmas foi realizada de acordo com a norma técnica NBR 10.007. Posteriormente, no laboratório o lodo foi depositado em forno aquecido por lâmpadas incandescentes de 100 W com ventilação interna, aonde a temperatura chega a 55 °C, e permaneceu nestas condições até massa constante. A determinação do teor de umidade foi realizada de acordo com o método ASTM D 3173-85. A determinação do teor de cinzas e material volátil foi realizada segundo o método ASTM D 2415-66. A extração sólido-líquido do lodo de esgoto foi realizada segundo metodologia proposta por Vieira (2000)⁵. O extrato obtido foi injetado em cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas por impacto de elétrons e analisador ion trap, equipamento Varian 2200.

¹JI-LU, Z., Y. Wei-ming & W. Na-na. Bio-oil production from cotton stalk. *Energy Conversion and Management* 49 (2008) 1724–1730.

²UZUN, B. B., A. E. Pittin & E. Pittin. Fast pyrolysis of soybean cake: Product yields and compositions. *Bioresource Technology* 97 (2006) 569–576.

³A. DOMÍNGUEZ, J. A. Menéndez, M. Inguanzo & J. J. Pis. Investigação das características de óleos produzidos da pirólise por microondas de lodo de esgoto. *Fuel Processing Technology* 86 (2005) 1007-1020.

⁴TSAL, W. *et al.* Levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in the bio-oils from induction-heating pyrolysis of food-processing sewage sludges. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 86 (2009) 364–368.

⁵VIEIRA, G. E. G. *Fontes alternativas de energia: Processo aperfeiçoado de conversão térmica*. 2000. 288 f. Dissertação (Mestrado em química) - Universidade Federal Fluminense, 2000.

RESULTADOS E DISCUSSÃO: A secagem do lodo proporciona redução no volume e viabiliza o transporte do resíduo por maiores distâncias. A secagem ocorreu com perda acentuada de umidade nos quatro primeiros dias de secagem cerca de 39%. Após o 4º dia, os valores de perda de umidade vão decrescendo lentamente até atingir massa constante. Ao final da secagem o teor de umidade foi de 82,77%. O valor de umidade encontrado para o lodo em estudo foi de 6,5%, mas pode variar bastante de amostra para amostra. As cinzas representam o teor de metais presentes na amostra, foram encontrados em valor de 35%, mas é um parâmetro variável. Os sólidos voláteis foram encontrados no teor de 58,5% e são importantes, pois estes sólidos constituem a matéria orgânica de onde se pode extrair compostos energeticamente importantes como hidrocarbonetos de peso molecular entre C6 a C16. Fazendo um comparativo com os resultados encontrados nas análises imediatas por Leal (2010)⁶, a umidade foi de 11,47 e 24,16%, cinzas 46,15 e 45,01% e sólidos voláteis 40,45 e 25,66% para dois lodos coletados também da ETE Vila União em Palmas. As diferenças nos dados de umidade, cinzas e sólidos voláteis podem estar relacionados com o período de coleta e ou manuseio das amostras, por isso estes dados devem ser melhor avaliados. Pelo que pode ser visualizado no espectro gerado pelo CG/EM (Figura 1) o extrato de lodo de esgoto apresenta compostos de interesse para fins energéticos como os hidrocarbonetos que podem ser utilizados para queima em motores de combustão ou caldeiras para geração de energia mecânica, calor ou vapor. Os compostos encontrados no extrato de lodo foram 1-Eicosanol $C_{20}H_{42}O$, Tetradecano $C_{14}H_{30}$, 1,3,5-Trimetil-benzeno C_9H_{12} , Isopropil-benzeno C_9H_{12} , Enxofre S_6 , Ácido hexadecanóico $C_{16}H_{32}O_2$, Enxofre S_8 , 4-Colesteno $C_{27}H_{46}$ e Colestanol $C_{27}H_{40}O$. O pico base de cada composto é mostrado na Tabela 1.

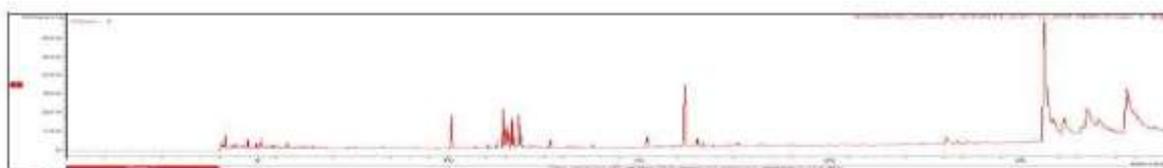


FIGURA 1. Cromatograma do extrato do lodo de esgoto.

TABELA 1. Composição do extrato de lodo por CG/EM.

NOME	FÓRMULA MOLECULAR	m/z	PESO MOLECULAR
1-Eicosanol	$C_{20}H_{42}O$	43	298
Tetradecano	$C_{14}H_{30}$	57	198
1,3,5-Trimetil-benzeno	C_9H_{12}	105	120
Isopropil-benzeno	C_9H_{12}	105	120
Enxofre	S_6	192	192
Ácido hexadecanóico	$C_{16}H_{32}O_2$	73	256
Enxofre	S_8	64	256
Colestan-4-eno	$C_{27}H_{46}$	370	370
Colestanol	$C_{27}H_{40}O$	215	389

CONCLUSÕES: Os resultados identificaram uma vasta quantidade de compostos orgânicos no lodo, mostrando que o mesmo tem grande potencial na produção de biocombustíveis, que podem ser utilizados para queima em motores na geração de energia mecânica, calor ou vapor. Logo, com a introdução desse viés energético na disposição do lodo reduziria os impactos causados ao meio ambiente.

⁶LEAL, E. R. M. Aplicação do processo de pirólise lenta ao lodo de esgoto adicionado de óxido de cálcio e ferro para obtenção de bio-óleo combustível. 2. 257f. Dissertação (Mestrado ?)- Universidade Federal do Tocantins. Palmas.



APROVEITAMENTO DO LODO RESIDUAL PARA FINS ENERGÉTICOS

Aymara G. N. Colen Fritz¹, Marcelo Mendes Pedroza², Gerso Pereira Alexandre³, Leandra Cristina Alencar Silva⁴, Lígia Araújo Ramos Correia⁵, Gláucia Eliza Gama Vieira⁶

¹Engenharia Ambiental, Mestranda do Programa *Stricto Sensu* em Agroenergia pela Universidade Federal do Tocantins (UFT). Email: aymetal@gmail.com

²Químico Industrial, Mestre em Engenharia Sanitária e Ambiental – UFPB, Doutorando em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Professor do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Tocantins (IFTO). Email: mendes_palmas@hotmail.com

³Químico licenciatura, Especialista em Química - UFPA, Mestrando do Programa *Stricto Sensu* em Agroenergia pela Universidade Federal do Tocantins (UFT). Email: gersoquimicoalexandro@gmail.com

⁴Engenharia de Alimentos, Mestranda do Programa *Stricto Sensu* em Agroenergia pela Universidade Federal do Tocantins (UFT). Email: leandrieng@gmail.com

⁵Ciências com habilitação em Química, licenciatura, Mestranda do Programa *Stricto Sensu* em Agroenergia pela Universidade Federal do Tocantins (UFT). Email: ligiaquimica81@gmail.com

⁶Química, Doutora em Química Orgânica pela Universidade Federal Fluminense (UFF), Professora Adjunta pela Universidade Federal do Tocantins (UFT), Coordenadora do Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassas e Biocombustíveis - LEDBIO (UFT), Coordenadora do Programa *Stricto Sensu* em Agroenergia pela Universidade Federal do Tocantins (UFT). Email: glau.eliza@ig.com.br

Resumo

O lodo de esgoto é considerado um dos maiores problemas enfrentados pela sociedade atualmente, devido o volume produzido e sua disposição final. Por esse motivo tecnologias como a pirólise vêm sendo estudadas para dar a essa biomassa residual uma destinação apropriada. Neste trabalho foram realizadas análises físico-químicas (umidade, sólidos voláteis e cinzas), química (extração sólido-líquido), instrumentais (FT-IR, GC/MS, Espectrometria de Raios-X de Energia Dispersiva) e aplicação do processo de pirólise no material coletado da ETE Vila União do município de Palmas-Tocantins para a obtenção de produtos como fração sólida, líquida e gasosa. Os resultados obtidos pelas análises imediatas para umidade, sólidos voláteis, cinzas e carbono fixo foram de 6,70%, 57,29%, 30,50% e 5,50%, respectivamente. Para os metais pesados encontrou-se traços de Fe, Ca, Si, S, Zn, Ti, K, Cu, Sr e V. As análises de FT-IR do extrato do lodo detectaram os grupos funcionais NH₂, C=O, C-H, R-C≡N, CH₃, C-O, R₂C=CH₂ e OH, confirmados pela composição estrutural analisada através do CG/MS obtendo aminas, ácidos carboxílicos, ésteres e colesterolis. Para a pirólise, os maiores rendimentos em fração orgânica, sólida e gasosa foram de 15,77%, 53,68% e 17,53%, respectivamente.

Palavras-chave: Biomassa, Lodo de esgoto, Caracterização, Pirólise.

Abstract

Sewage sludge is considered one of the biggest problems confronting the society today, because the volume produced and their disposal end. For this reason technologies such as pyrolysis have been studied to give this residual biomass a appropriate disposition. This work entitled *Utilization of residual sludge for energy purpose* was carried out physical and chemical analysis (moisture, volatile solids and ash), chemicals (solid-liquid extraction), instrumental (FT-IR, GC/MS, Energy-Dispersive X-Ray Spectrometry) and application of pyrolysis process in the collected material of STS of Vila Union Village in the city of Palmas-Tocantins, in order to obtain products such as solid fraction, liquid and gas. The results obtained for immediate analysis for moisture, volatile solids, ash and fixed carbon were 6,70%, 57,29%, 30,50% and 5,50%, respectively. For the heavy metals found traces as Fe, Ca, Si, S, Zn, Ti, K, Cu, Sr and V. The FT-IR analysis of the extract of sludge detected functional groups NH₂, C=O, CH, R-C≡N, CH₃, CO, R₂C=CH₂ and OH, as confirmed by the structural composition analyzed by GC/MS getting amines, carboxylic acids, esters and cholesterolis. For pyrolysis, the highest yields in the organic fraction, solid and gas was 15.77%, 53.68% and 17.53%, respectively.

Keywords: Biomass, Sewage sludge, Characterization, Pyrolysis.

INTRODUÇÃO

Biomassa pode ser definida como qualquer fonte de carbono. O termo geralmente usado descreve um material proveniente de florestas e cultivos como lenha, resíduos de madeira, colheitas agrícolas e os seus resíduos (BRIDGWATER et al., 2002). A biomassa é uma importante fonte de energia para muitos países, mas suas formas tradicionais de uso, que envolvem o consumo não-sustentável e de baixa eficiência de conversão, não se manterão por muito tempo. Nesse sentido, as perspectivas futuras para a biomassa estão voltadas para os vetores energéticos modernos: a eletricidade e os combustíveis líquidos e gasosos em substituição ao uso direto de combustíveis sólidos (FAAJJ et al., 2005). Considerada como a maior fonte renovável de energia

(ÖZÇİMEN; KARAOSMANOĞLU, 2004; SONG et al., 2004; PŪTŪN et al., 2004) a biomassa pode ser usada de forma ambientalmente sustentável (FAAJ et al., 2005).

Lodo é o termo utilizado para os sólidos gerados durante o processo de tratamento de esgotos (MIKI et al., 2002) e seu processamento e disposição pode ser considerado o problema mais complexo com que a engenharia sanitária e ambiental se depara, sendo o custo para seu tratamento e disposição final da ordem de 20 a 40% do custo operacional da Estação de Tratamento de Esgotos (ETE) (TSUTIYA, 2002). Este subproduto do processo de tratamento de esgoto contém inúmeras substâncias químicas nocivas e é destinado improdutivamente, sendo incinerado ou disposto em aterros sanitários, o que comprova a inaplicabilidade adequada ambiental e economicamente (JI et al., 2009).

Sua disposição adequada é uma etapa problemática no processo operacional de uma estação de tratamento, pois seu planejamento tem sido negligenciado. Essa grande massa de produção de lodo vem incentivando nos últimos anos, a aplicação de tecnologias que visem o aproveitamento do lodo residual gerado (FONTS et al., 2009; DINIZ, 2005; CORTEZ et al., 2008; VIEIRA, 2004).

O lodo de esgoto é considerado como uma fonte de energia renovável. De acordo com Ji et al. (2009), o lodo de esgoto é uma proposta para a utilização como fonte de energia em processos termoquímicos tais como a combustão, gaseificação e pirólise. De um modo geral, a pirólise é definida como um processo pelo qual a matéria-prima da biomassa é termicamente degradada em ausência de oxigênio. A pirólise de biomassa é atualmente uma rota promissora para a produção de sólidos (carvão), líquidos (alcatrão e outros produtos orgânicos, como ácido acético, acetona e metanol) e produtos gasosos (H₂, CO₂, CO) [Babu, 2008; Gascó, 2005].

Este trabalho teve como objetivo determinar as características físico-químicas e químicas do lodo de esgoto doméstico produzido em um Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente (RAFA) na ETE Vila União, em Palmas - Tocantins, por meio das técnicas analíticas gravimétricas (umidade, cinzas, sólido volátil, carbono fixo), instrumentais (Espectrometria de Raios-X de Energia Dispersiva, Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier e Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massa) e aplicação desta biomassa em processo de pirólise para obtenção dos rendimentos dos produtos com potencial energético.

MATERIAL E MÉTODOS

Preparação de amostra

O processo de secagem das amostras foi realizado no período de estiagem utilizando um forno solar. Esse aproveitamento da luz solar além de ser um recurso natural abundante no estado do Tocantins também visa à economia de energia. Após secas, todas as amostras foram trituradas mecanicamente e passadas em peneiras com abertura de 0,59 mm (ABNT 30) no Tyler 28 para garantir a homogeneidade da amostra e facilitar os procedimentos analíticos.

Caracterização físico-química

Análises imediatas

As análises imediatas ou gravimétricas foram realizadas de acordo com métodos da American Society For Testing And Materials (ASTM) conforme a Tabela 1.

Tabela 1: Métodos analíticos aplicados na caracterização físico-química do lodo de esgoto.

Table 1: Analytical methods applied in the chemical characterization of sludge sewage.

Análises imediatas	Método analítico
Umidade	ASTM D 3173-85
Sólidos Voláteis	ASTM D 2415-66
Cinzas	ASTM D 2415-66
Carbono fixo	Por diferença

Extração sólido-líquido com Soxhlet

O método de extração sólido-líquido foi executado segundo Vieira (2004). Para essa extração foi usado como solvente orgânico o hexano, composto apolar. Pesou-se 30 g de amostra do lodo bruto e colocou-a em três cartuchos de extração, cada um com 10 g. Após montar o conjunto de extração de Soxhlet, adicionou-se 190 ml de solvente a um balão de fundo redondo. Outros 20 ml foram colocados no Soxhlet. Introduziu o cartucho com a amostra dentro do Soxhlet, ligou a manta de aquecimento modelo 52 da Fisatom, no nível 4 e deixou por 12 horas não sequenciais. Ao final do tempo de extração levou-se ao rotaevaporador para recuperar o solvente da amostra extraída.

Caracterização instrumental

Metais pesados

Utilizou-se um espectrofotômetro de raios-x por energia dispersiva, modelo EDX-800, marca Shimadzu, na determinação de metais na amostra de lodo.

Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros de infravermelho do extrato do lodo abrangendo a região de 4000–400 cm^{-1} foram obtidos em Espectrofotômetro FT-IR - Shimadzu do Modelo IR Prestige 21 Thermo Nicolet. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente em pastilhas sólidas (amostra com brometo de potássio) e foram adquiridos com resolução de 4 cm^{-1} e 32 scans/min. com resolução de 4,0 e com 30 Scans.

Cromatografia gasosa com espectrometria de massas (GC/MS)

Para a realização das análises do extrato do lodo em hexano no GS-MS foi utilizado hélio como gás de arraste, com fluxo na coluna de 1 mL min^{-1} , temperatura do injetor 250°C, split 1:100, coluna capilar (30 m x 0,25 mm) com fase estacionária (VF-5ms) coluna capital Factor four (5% fenil, 95% dimetilpolisiloxano 0,25 μm). No espectrômetro de massas as temperaturas do mainfold, ion trap e da linha de transferência foram de 60, 190 e 200 °C, respectivamente. Para a injeção da amostra foi utilizado injetor automático CP – 8400.

Pirólise de lodo de esgoto

O lodo de esgoto anaeróbio produzido na planta de tratamento de esgoto urbano na cidade de Palmastão, foi usado como matéria-prima no presente experimento de pirólise. A pirólise de lodo de esgoto foi realizada em um reator de leito fixo colocado em um forno elétrico de escala laboratorial da marca EDG modelo FTHI-40 bipartido. O reator utilizado era de quartzo, com 100 cm de comprimento e 3 cm de diâmetro. O lodo desidratado no forno solar foi macerado até que as partículas atingissem o tamanho de 0,59 mm, dividido em duas partes, cada uma levada à estufa em tempos distintos. A amostra 1 compreende a secagem por 9 horas e a amostra 2 a secagem por 12 horas. Este procedimento foi feito para testar o efeito da secagem nos rendimentos da pirólise.

A pirólise foi realizada observando os seguintes parâmetros: temperatura (500°C), tempo de residência (120 min) e taxa de aquecimento (20°C/min). De maneira a manter uma atmosfera inerte dentro do tubo foi utilizado gás nitrogênio. Os vapores condensáveis passaram pelo condensador e o produto obtido foi armazenado no funil de separação acoplado ao conjunto de vidrarias que estão ligados ao reator. A fração líquida formou duas fases que foram separadas por gravidade, sendo elas a fração aquosa (mais densa) e a fração orgânica (menos densa). Os vapores não condensáveis passaram por três lavadores de gases, onde os dois primeiros havia água destilada e o último havia uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 30%.

O carvão resultante do processo de pirólise foi obtido do reator e a fração líquida foi recuperada do funil de separação e das outras vidrarias. As vidrarias com produto líquido agregado foram lavadas com hexano e o material obtido foi recuperado em rotaevaporador.

RESULTADOS

As análises do lodo foram realizadas em triplicata para as análises imediatas, assim como a extração sólido-líquido. Os valores das análises imediatas estão demonstrados na Tabela 2.

Tabela 2. Propriedades físicas do lodo de esgoto.

Table 2. Physical properties of sewage sludge.

Análises imediatas	% (m/m)
Umidade	6,70
Sólidos Voláteis	57,26
Cinzas	30,50
Carbono fixo	5,50

A presença de metais pesados nas amostras de lodo após análise qualitativa pela técnica Espectrometria de Raios-X por Energia Dispersiva pode ser visualizada na Tabela 3.

Tabela 3: Metais encontrados no lodo de esgoto.

Table3: Metals found in sewage sludge.

Analito	Resultado %	Desvio-padrão
Fe	64,314	0,198
Ca	10,310	0,106
Si	6,901	0,775
S	5,466	0,116
Zn	4,670	0,066
Ti	4,603	0,104
K	2,135	0,106
Cu	1,104	0,056
Sr	0,299	0,024
V	0,198	0,045

Os valores dos rendimentos dos extratos obtidos pela extração sólido-líquido do lodo em triplicata se encontram na Tabela 4.

Tabela 4: Triplicata da extração do lodo com hexano.

Table 4: Triplicate sludge extraction with hexane.

Repetições	Rendimento do extrato (% m/m)
1	5,28
2	6,73
3	7,40
Média	6,47

A identificação por espectrometria do infravermelho (FT-IR) dos grupos funcionais presentes no lodo doméstico anaeróbico pode ser observado no espectro da Figura 1. As bandas de absorção observadas na região entre 3.695–3.346 cm^{-1} mostram as vibrações de deformação axial de O-H de SiO-H que absorvem na região entre 3.700–3.200 cm^{-1} . Vibrações de deformação axial de O-H livres de álcoois e/ou fenóis, isto é, que não participam de ligações de hidrogênio absorve na região entre 3.650 e 3.584 cm^{-1} . Vibrações de deformação axial de O-H resultante de ligações diméricas podem estar relacionadas com a presença de dímeros de ácido carboxílicos ligados por ligações de hidrogênio. E por fim, as vibrações de deformação axial de N-H podem estar relacionadas a aminas primárias, pois absorvem na região entre 3.500 e 3.400 cm^{-1} e estas bandas correspondem ao modo de deformação axial assimétrica do N-H livre.

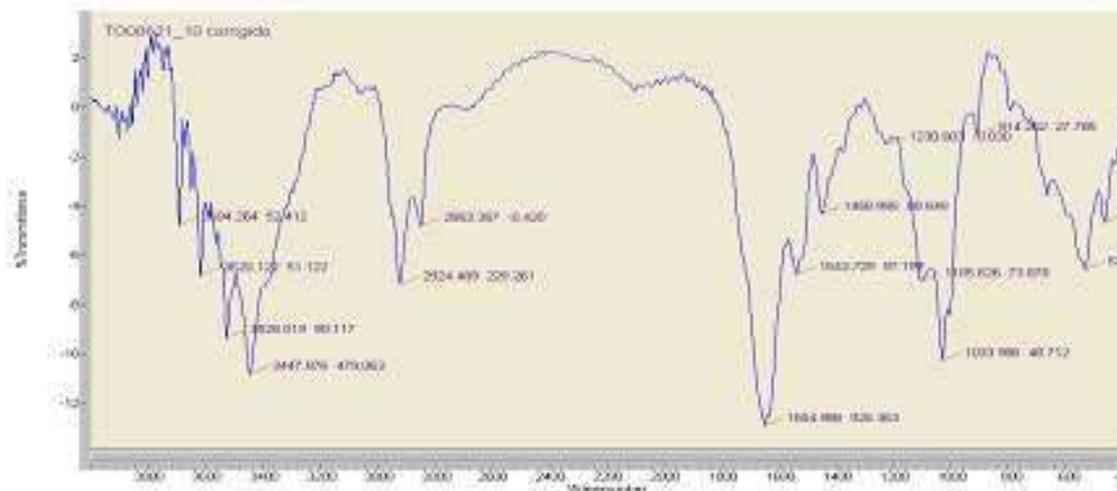


Figura 1: Espectro de FT-IR do extrato de lodo.
 Figure 1: FT-IR spectrum of the extract of sludge.

No cromatograma do extrato do lodo foram identificadas as estruturas químicas, através dos seus respectivos picos cromatográficos por espectrometria de massas (figura 2), em que as estruturas geradas por essa análise têm a sua confirmação a partir dos grupos funcionais identificados pelo FT-IR.

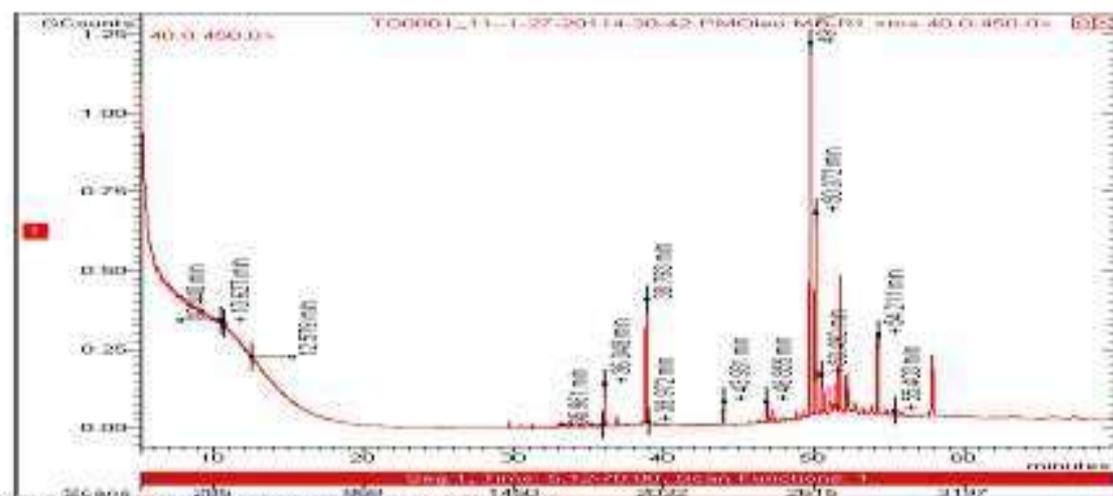


Figura 2: Cromatograma do extrato do lodo por GC/MS.
 Figure 2: Chromatogram of the extract of the sludge by GC/MS.

As estruturas dos compostos presentes no extrato do lodo foram obtidas com base em comparação com tempo de retenção de padrões encontrados na biblioteca Library Search Spectrum do Plot Chromatograms and Spectra através da identificação dos picos.

Já os rendimentos dos produtos obtidos a partir do processo de pirólise de lodo de esgoto são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5: Rendimentos dos produtos da pirólise de lodo de esgoto.
 Table 5: Yields of pyrolysis of sewage sludge.

Produtos	Amostra 1 % (m/m)	Amostra 2 % (m/m)
Fração aquosa	17,79	13,02
Fração orgânica	14,41	15,77
Fração sólida	53,29	53,68
Fração gasosa	14,51	17,53

DISCUSSÃO

A umidade possui relação com a quantidade de energia, pois tende a reduzir o saldo desta ao final do processo termoquímico e pode interferir no balanço energético. Segundo Kim e Parker (2008) o calor necessário

para a pirólise representa a energia adicionada ao reator para a reação endotérmica, pois são três etapas envolvidas neste processo: desidratação do lodo, energia para elevação de temperatura e energia para quebras moleculares.

O teor de cinzas é o resíduo que resulta quando a parcela da matéria orgânica é carbonizada. Fontes et al.(2009) afirma que esta análise é relevante nos estudos de pirólise de lodo de esgoto, por relacionar-se ao rendimento dos produtos sólidos, gasosos e líquidos (bioóleo). Segundo Tsutiya (2002), em lodos de esgoto não estabilizados quimicamente, o teor de cinzas depende das características químicas do esgoto que o deu origem, estando assim relacionado aos hábitos da população, que tendem a sofrer variação em diferentes regiões do país e do mundo. Um alto teor de cinzas no lodo usado como matéria prima na pirólise favorece o contato de entre os metais das cinzas e a matéria orgânica, fazendo com que ocorra reações de desprendimento dos voláteis em temperaturas mais baixas favorecendo assim um aumento no rendimento da fração gasosa (MOHAN et al., 2006; RAVEENDRAM et al., 1995; FAHMI et al., 2008).

Os valores do teor de sólidos voláteis são considerados importantes para que a aplicação em processos de pirólise se mostre interessante por proporcionar a obtenção de alto rendimento em bioóleo, devido à presença de matéria orgânica no lodo. Dentre os compostos orgânicos presentes nos sólidos voláteis que podem contribuir para a formação do bioóleo estão alguns materiais lignocelulósicos (lignina, celulose e hemicelulose). Esses materiais possuem característica de volatilização entre 200 e 400°C (FREITAS, 2000).

A presença natural de metais no solo pode interferir sobre o crescimento das plantas e nos processos bioquímicos que ocorrem neste compartimento ambiental. Os metais encontrados podem ser prejudiciais ao meio ambiente, e se, em altas concentrações, como é o caso do Cu, Fe, Zn que são utilizados pelas plantas como micronutrientes e acumulam estes metais em todos os tecidos, podem transferi-los para a cadeia alimentar (SCHWANZ et al., 2007). A alta concentração de ferro pode estar relacionada às características dos solos de cerrado da região de Palmas, que confere às águas naturais um alto teor deste metal e conseqüentemente as águas residuais (LEAL, 2010).

Os lodos de esgoto podem ter finalidades mais nobres do que a aplicação como insumo na agricultura, a fim de evitar a poluição do solo por metais pesados, tendo como alternativa a extração com solventes orgânicos para produção de óleos combustíveis e a pirólise para produção de bioóleo, gás e sólidos adsorventes. Segundo Almeida (2008) a presença de cátions alcalinos na biomassa afeta o mecanismo de decomposição durante a pirólise, formando primariamente glicolaldeídos por fragmentação de monômeros, despolimerização e desidratação.

O extrato apolar, obtido a partir da extração com hexano, foram encontrados um valor percentual médio em massa igual a 6,47%, com coloração intensa.

Na espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) a absorção na região entre 2.925 - 2.851 cm^{-1} referente às vibrações de deformação axial de C-H, metileno (CH_2), C-H terciário associado à deformação assimétrica e simétrica que pode estar relacionado a C-H alifático. Na absorção na região de 2.360 cm^{-1} ocorre a deformação axial de ligações triplas e duplas acumuladas $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$ o que pode ser atribuída à presença de nitrila ou alquinos. Na absorção em 1.657 cm^{-1} provocado pela deformação axial de carbonila $\text{C}=\text{O}$ pode estar associada às funções cetona, aldeído, ácido carboxílico ou éster, mas também pode ser associado à deformação angular de N-H de amida primárias e deformação angular assimétrica de CH_3 , deformação axial de alquenos *cis*-disubstituídos. Já a absorção em torno de 1.548 cm^{-1} pode ser atribuída a vibrações de núcleo aromático, isonitrilas e compostos tiocarbonilados.

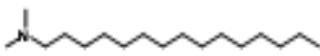
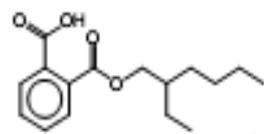
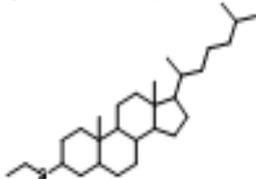
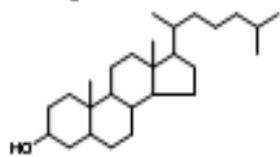
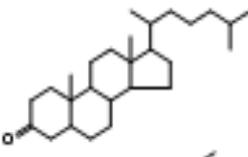
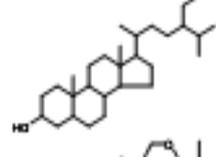
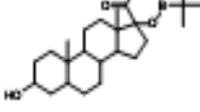
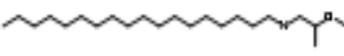
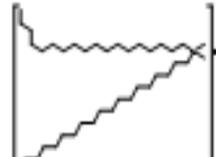
Absorção na região de 1.452 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação angular simétrica no plano de CH_2 , deformação axial assimétrica e simétrica de NO_2 . Na absorção 1.102 – vibrações de deformação axial de C-O característica de alcoóis e fenóis, mas pode, também, ser atribuída a éteres alifáticos e vibrações de deformação axial de ésteres. Na região de absorção de 1.033 cm^{-1} podem ocorrer vibrações de deformação axial simétrica de éteres C-O. Na região de absorção 913 cm^{-1} , deformação axial da ligação $\text{C}=\text{C}$ fora do plano $\text{RCH}=\text{CH}_2$ e C-H pode ser atribuído a presença de alcenos primários e, finalmente, a região de absorção 808 cm^{-1} , deformação axial da ligação $\text{C}=\text{C}$ fora do plano $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$ e C-H pode ser atribuído a presença de alcenos com carbono terciário.

Deformação axial da ligação C-H de CH_2 e CH_3 de alifáticos foram observadas por VIEIRA (2004). LEAL (2010) relatou sobre bandas de absorção referente à presença de carbonila de ácidos graxos na região de absorção de 1.552 cm^{-1} com vibração de núcleo aromático, bandas 1.103 cm^{-1} com deformação axial de ésteres C-O e bandas de 1.034 cm^{-1} com deformação axial de éteres C-O.

A Tabela 6 apresenta os resultados das estruturas encontradas na amostra do lodo pela análise de GC/MS. No extrato do lodo foram identificados 11 compostos químicos e destes revela a presença de grupos cíclicos como mostra os picos 4, 5, 6, 7, 8 e 9.

Tabela 6: Compostos identificados (biblioteca do sistema GC/MS) dos picos do cromatograma da figura 2.

Table 6: Identified compounds (library of GC/MS) of by the peaks in the chromatogram of figure 2.

Pico	Composto	Peso Molecular	Fórmula Molecular
1		255	$C_{17}H_{37}N$
2		297	$C_{20}H_{43}N$
3		269	$C_{18}H_{39}N$
4		278	$C_{16}H_{22}O_4$
5		432	$C_{29}H_{52}S$
6		388	$C_{27}H_{48}O$
7		386	$C_{27}H_{46}O$
8		416	$C_{29}H_{52}O$
9		414	$C_{29}H_{50}O$
10		355	$C_{23}H_{49}NO$
11		629	$C_{38}H_{80}BrN$

Dentre os grupos de compostos orgânicos presentes nas amostras estão: aminas, ácidos carboxílicos, ésteres e colesterol. O espectro de massa do composto ácido benzeno-1,2-diácido-mono (2-etilhexil) éster apresenta um padrão definido para composto aromático, como pode ser observado na tabela 6 (pico 4).

Em relação ao experimento de pirólise, os dados mostram que houve uma diferença nos produtos da pirólise nas duas amostras. Foi observado que a fração aquosa da amostra 1 (17,79%) apresentou maior quantidade que a amostra 2 (13,02%). Já a fração orgânica foi maior na amostra 2 (15,77%). A fração sólida teve rendimentos semelhantes para a amostra 1 (53,29%) e amostra 2 (53,68%), mostrando que a secagem não influenciou muito nesse rendimento. A fração gasosa obteve maior rendimento na amostra 2 (17,53%). A figura 3 mostra os produtos obtidos pela pirólise.



Figura 3: (1) Fração orgânica; (2) Fração aquosa; (3) Fração sólida.
 Figure 3: (1) Organic fraction; (2) Aqueous fraction; (3) Solid fraction.

O teor de material volátil relaciona-se diretamente com uma maior obtenção de bioóleo (FONTES et al., 2009). Comparando os resultados da fração gasosa, pode-se perceber que reações secundárias podem ter ocorrido em maior frequência na amostra 2, levando a uma maior formação de gases não condensáveis (LEAL, 2010).

Inguanzo et. al. (2002) realizou um trabalho sobre pirólise usando lodo de esgoto de uma planta de tratamento de esgoto urbano e usou um reator de quartzo horizontal. Foram testadas três temperaturas (450, 650 e 850°C) com taxas de aquecimento de 5 e 60°C/min. Com isso, observou-se que a baixas temperaturas, com o aumento da taxa de aquecimento, as reações de craqueamento são favorecidas, dando origem a uma maior concentração de compostos leves nos óleos de pirólise. Já em temperaturas acima de 650°C, o efeito da taxa de aquecimento não é tão perceptível, pois a estas temperaturas a descarbonilação de hidrocarbonetos oxigenados predomina sobre reações de craqueamento.

Já Sánchez et al. (2009) realizou um trabalho sobre pirólise de lodo doméstico anaeróbio sob diferentes temperaturas (350, 450, 550 e 950°C), utilizando um reator de leito fixo. Nesse trabalho o autor obteve os maiores rendimentos de fração orgânica (13%) a 450°C, fração sólida (52%) a 350°C, fração gasosa (32%) a 950°C e fração aquosa (21%) a 550°C.

Uma maior ou menor formação de água nos rendimentos da pirólise pode ser devido à diferença nos conteúdos de grupos OH da amostra. Quando a quantidade desses grupos decrescem na amostra de lodo de esgoto, o conteúdo de água nos líquidos da pirólise aumentam. Neste sentido, uma amostra de lodo de esgoto com menor quantidade de compostos oxigenados pode favorecer a qualidade dos líquidos da pirólise. Visto que um alto conteúdo de água pode levar a um líquido não-homogêneo e diminuir o poder calorífico da amostra (FONTES, 2009).

As principais famílias de compostos químicos encontrados na fase orgânica são: hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos, poliaromáticos; compostos alifáticos contendo oxigênio, nitrogênio; compostos aromáticos contendo oxigênio, nitrogênio; esteróides; compostos contendo halogênio e enxofre. Um alto conteúdo de cinzas pode favorecer a formação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Os compostos aromáticos contendo nitrogênio podem vir das frações protéicas do lodo de esgoto. O aumento dos compostos contendo halogênios pode ser esperado do material inorgânico nas cinzas contendo elementos halogênicos (FONTES, 2009). Um alto conteúdo de hidrocarbonetos alifáticos e esteróides pode ser interessante para uso dos líquidos da pirólise em aplicação como combustível (FONTES, 2009).

CONCLUSÕES

As características físico-químicas e químicas do lodo residual em estudo podem influenciar nos produtos das frações oriundas da pirólise. O rendimento destas frações está relacionado com a composição da biomassa, viabilizando ou inviabilizando o aproveitamento deste tipo de resíduo através deste processo.

Para o uso como biocombustíveis, a fração orgânica dos produtos líquidos de pirólise (bioóleo) possui valores que são comparáveis a alguns combustíveis convencionais.

Os resultados da pirólise feita neste trabalho mostraram um resultado considerável se comparado com dados encontrados na literatura.

AGRADECIMENTOS

À professora doutora Glaucia Eliza Gama Vieira, ao professor doutorando Marcelo Mendes Pedroza da UFRN, à professora doutora Arilza Pickler da UFRJ, à equipe do Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustíveis – LEDBIO/UFT no desenvolvimento deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, Markon B. B. de. **Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gás-óleo em craqueamento catalítico.** 2008. 167 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química/Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

ASTM D 2415-66. **Standard Test Method for ash Determination**, (1986).

ASTM D 3173-85. **Standard Test of Humity**, (1985).

BABU, B. V. Biomass pyrolysis: a state-of-the-art review. **Biofuels, bioproducts & biorefining**, v. 2, p. 393-414, 2008.

BRIDGWATER, A. V.; TOFT, A. J.; BRAMMER, J. G. A Techno-economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Birmingham, v. 6, n. 3, p. 181-248, Sept. 2002.

BRIDLE, T.R.; HAMMERTON, I.; HERTLE, C.K. Control of heavy metals and organochlorines using the oil from sludge process. **Water Science & Technology**, Sydney, v. 22, n. 12, p. 249-258, 1990.

CABALLERO, J.A.; FRONT, R.; MARCILLA, A.; CONESA, J.A. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v. 40-41, p. 433-450, 1997.

CORTEZ, L.A.B.; LORA, E.E.S., GÓMEZ, E.O. (org). **Biomassa para energia**. Campinas: Editora da UNICAMP, 2008. 736 p.

DINIZ, J. **Conversão térmica de casca de arroz à baixa temperatura: produção de bio-óleo e resíduo silico-carbonoso adsorvente.** 2005. 185 f. Tese (Doutorado em Química - Química Analítica) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2005.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo.** 2 ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 1997. 212 p.

FAAIJ, A.; WALTER, A.; BAUEN, A.; BEZZON, G.; ROCHA, J. D.; MOREIRA, J. R. CRAIG, K. R.; OVEREND, R. P.; BAIN, R. L. **Novas Tecnologias para os Vetores Modernos de Energia de Biomassa.** In: ROSILLE-CALLE, F.; BAJAY, S. V.; ROTHMAN, H. **Uso da biomassa para produção de energia na indústria brasileira.** Campinas: Editora da UNICAMP, 2005. p. 339-411.

FAHMI, R.; BRIDGWATER, A.V.; DONNISON, I.; YATES, N.; JONES, J.M. **Fuel**, v. 87, p. 1230, 2008.

FONTS I, Azuara M., Gea G., Murillo M. B., Study of the pyrolysis liquids obtained from different sewage sludge. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 2009.

FONTS, I. *et. al.* Study of the pyrolysis liquids obtained from different sewage sludge. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v.85, p. 184-191, 2009.

FONTS, I; AZUARA, M.; MURILLO, M.B. Study of the pyrolysis liquids obtained from different sewage sludge. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.85, p.184-191, 2009.

FREITAS, J.C.C. **Estudo de materiais carbonosos obtidos por decomposição térmica de precursores orgânicos através de ressonância magnética nuclear de alta resolução em conjunto com outras técnicas experimentais.** 2000. 173 f. Tese (Doutorado), Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas. 2000.

GASCÓ, G.; BLANCO, C. G.; GUERRERO, F.; MÉNDEZ, L. A. M. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v. 74, p. 413-420, 2005.

INGUANZO, M.; DOMÍNGUEZ, A.; MENÉNDEZ, J.A.; BLANCO, C.G, PIS J.J. On the pyrolysis of sewage sludge: the influence of pyrolysis conditions on solid, liquid and gas fractions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 63, p.209-222, 2002.

Ji, Q., Ji, S.-A., and Zhang, L.-J. First large tyrannosauroid theropod from the Early Cretaceous Jehol Biota in northeastern China. *Geological Bulletin of China*, v. 28, n. 10, p. 1369-1374. 2009.

KIM, Y., PARKER, W. A technical and economic evaluation of the pyrolysis of sewage sludge for the production of bio-oil. *Bioresource Technology*, v.99, p. 1409-1416. 2008.

LEAL, E. R. M. **Aplicação do processo de pirólise lenta ao lodo de esgoto adicionado de óxido de cálcio e ferro para obtenção de bioóleo combustível.** 2010. 257 f. Dissertação (Mestrado em agroenergia). Universidade Federal do Tocantins, 2010.

MIKI, M. K; ANDRIGUETI, E. J; SOBRINHO, P. A. **Tratamento da fase sólida em estações de tratamento de esgotos.** In: TSUTIYA, M. T.; COMPARINI, J. B.; SOBRINHO, P. A.; HESPANHOL, J.; CARVALHO, P. de. C. T. de.; MELFI, A. J.; MELO, W.J. de.; MARQUES, M.O. (Editores). *Biossólidos na Agricultura*. 2 ed. São Paulo: ABES/SP, cap. 3, 2002.

MOCELIN, C. **Pirólise de lodo de esgoto sanitário: produção de adsorvente e óleos combustíveis.** 2007. 113 f. Dissertação (Engenharia Mecânica e de Materiais). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2007.

MOHAN, D.; PITTMAN, C.U.; STEELE, P.H. *Energy & Fuels*, v. 20, p. 848-889. 2006.

ÖZÇİMEN, D.; KARAOSMANOĞLU, F. Production and characterization of bio-oil and biochar from rapessed cake. *Renewable Energy*, v. 29, p.779-787. 2004.

PICKLER, A. C., AIRES, J. R., SOBRAL, L. G., RIEHL, CARLOS A. *Journal of Physique IV – France*, v. 107, p. 1255-1258. 2003.

PŪTŪN, A. E.; APAYDM, E.; PŪTŪN, E. Rice straw as a bio-oil source via pyrolysis and steam pyrolysis. *Energy*, v. 29, p.2171-2180. 2004.

RAVEENDRAN, K.; GANESH, A.; KHILAR, K.C. *Fuel*, v. 74, p. 1812. 1995.

SÁNCHEZ, M.E.; MENÉNDEZ, J.A.; DOMINGUEZ, A.; PIS, J.J.; MARTÍNEZ, O.; CALVO, L.F.; BERNAD, P.L. Effect of pyrolysis temperature on the composition of the oils obtained from sewage sludge. *Biomass and Bioenergy*, v. 33, p.933-940, 2009.

SCHWANZ, M. Análise de metais pesados em amostras de *Peumus boldus* Mol. (Monimiaceae). *Revista Brasileira de Farmacognosia Brazilian Journal of Pharmacognosy*, v. 18, n. 1, p. 98-101, jan./mar. 2008.

SONG, C.; HU, H.; ZHU, S.; WANG, G.; CHEN, G. Nonisothermal catalytic liquefaction of corn stalk in subcritical and supercritical water. *Energy and Fuels*, Hong Kong, v. 18, n. 1, p. 90-96, 2004.

TSUTIYA, M. T. **Alternativas de disposição final de biossólidos.** In: TSUTIYA, M. T.; COMPARINI, J. B.; SOBRINHO, P.A. (Editores.). *Biossólidos na Agricultura*. 2 ed. cap. 5. São Paulo: ABES/SP, 2002.

VIEIRA, G. E. G. **Fontes alternativas de Energia – Processo aperfeiçoado de Conversão Térmica.** 2004. 185 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal Fluminense/Instituto de Química, Niterói, 2004.

VIEIRA, G.E.G. Low temperature conversion (LTC) – Na alternative method to treat sludge generated in an industrial wastewater treatment station – Batch and continuous process comparison. *Bioresource Technology*, v.100, p. 1544-1547, 2009.



ESTUDO QUALITATIVO DA FRAÇÃO AQUOSA DA PIRÓLISE DE LODO DE ESGOTO

G.P. ALEXANDRE¹, A.S. CARDOSO¹, L.A.R. CORREIA¹, A.G.N. COLEN², G.E.G. VIEIRA³

¹ Mestrandos do Programa de Pós-graduação *Stricto Sensu* em Agroenergia da Universidade Federal do Tocantins - UFT.

E-mail: gersoalexandre@yahoo.com.br; ligiaquimica81@gmail.com.

² Mestre em Agroenergia pelo Programa de Pós-graduação *Stricto Sensu* em Agroenergia da Universidade Federal do Tocantins - UFT.

E-mail: aymetal@gmail.com.

³ Professora Adjunta do Curso de Engenharia Ambiental e Coordenadora do Programa de Pós-graduação *Stricto Sensu* em Agroenergia da Universidade Federal do Tocantins e Coordenadora do Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento de Biomassa e Bioprodutos. - UFT.

E-mail: glau.eliza@ig.com.br

INTRODUÇÃO: A utilização de resíduos para obtenção de produtos úteis tem se tornado cada vez mais importante nos últimos anos devido à escassez de algumas matérias-primas e do petróleo. Deste modo o avanço tecnológico tem propiciado o desenvolvimento de novas metodologias para reaproveitamento de resíduos e/ou recuperação de materiais de valor agregado. O lodo de esgoto como resíduo orgânico é abundante em materiais voláteis e, portanto, representa um recurso valioso que pode ser convertido em produtos úteis, se for submetido ao tratamento adequado. Atualmente, uma maior quantidade de lodo de esgoto tem sido descartada por meio de aterros ou através de incineração (Dominguez *et al.*, 2005.)¹². O processo de pirólise lenta a baixa temperatura foi desenvolvido pelos pesquisadores Bayer e Kutubudin na década de oitenta, onde a temperatura de trabalho aplicada era de 380-450° C (Vieira, 2000.)¹³. Este método de pirólise tenta simular o processo realizado pela natureza para produção de carvão, gás e petróleo. Juntamente com a fração de óleo forma-se uma fração aquosa rica em compostos fortemente polares dissolvidos. O entendimento da composição química dos bio-óleos produzidos a partir da biomassa é importante, pois, como se sabe, este pode variar de acordo com a matéria-prima. Tendo em vista que os lodos são misturas complexas e as substâncias que o constituem não se detém apenas a compostos nitrogenados, mas também a uma série de compostos aromáticos.

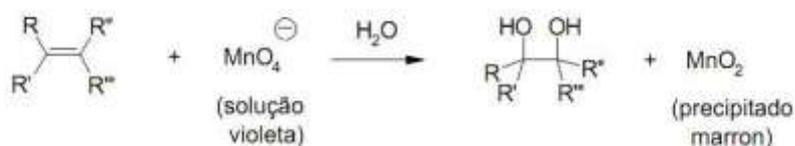
METODOLOGIA: A coleta do lodo residual da ETE Vila União em Palmas-TO foi realizada de acordo com a norma técnica NBR 10.007. O lodo foi depositado em forno aquecido por lâmpadas incandescentes de 100W com fluxo de ar horizontal para auxiliar na remoção da umidade. A temperatura de secagem foi de 55°C, onde o lodo permaneceu sob secagem até massa constante. A determinação do teor de umidade do lodo foi realizada de acordo com o método ASTM D 3173-85. A determinação do teor de sólidos voláteis do lodo foi realizada segundo o método ASTM D 2415-66. A determinação do teor de cinzas do lodo foi realizada segundo o método ASTM D 2415-66.

Análise qualitativa da fração aquosa

A análise consistiu na reação da solução de permanganato de potássio em meio aquoso com ligações múltiplas de alqueno ou alquino. O teste é positivo se a solução violeta do íon permanganato se descora imediatamente com formação de precipitado marrom (MnO₂), como mostra na Equação 1.

¹² DOMÍNGUEZ, A. MENÉNDEZ, J.A., INGUANZO, M. & PIS, J.J. **Investigação das características de óleos produzidos da pirólise por microondas de lodo de esgoto.** *Fuel Processing Technology* 86 (2005) 1007-1020.

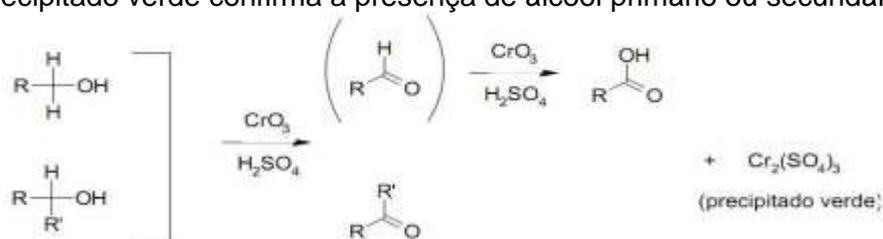
¹³ VIEIRA, G. E. G. **Resíduos da produção industrial de borracha (ETRI) e bebida (ETE) – uma avaliação pela tecnologia de LTC.** Dissertação de mestrado, Instituto de Química/Universidade Federal Fluminense, 2000. 288 pp. (in Portuguese).



(Eq. 1)

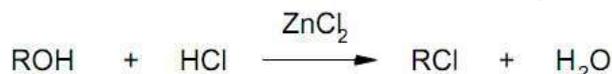
Uma pequena porção da amostra foi analisada sob agitação com uma solução aquosa de permanganato de potássio e observou-se a ocorrência do descolorimento imediato. A análise de fenóis com hidróxido de sódio aquoso se dá porque reagem produzindo soluções de fenóxidos, as quais sofrem fácil oxidação por ar, dando soluções coloridas (geralmente marrons). Alguns fenóis não se dissolvem facilmente em hidróxido de sódio a 10%, mas o fazem em soluções mais diluídas. Foi adicionada uma pequena quantidade da amostra a ser testada a 1 mL de hidróxido de sódio a 10%. Agitou-se bem e foi observado se ocorria o desenvolvimento de cor. A solução ficou em repouso por 30 minutos. A solução foi diluída com 20 mL de água e agitada.

O teste para alcoóis primários e secundários baseia-se na oxidação pelo ácido crômico a ácidos carboxílicos e cetonas, respectivamente. Alcoóis terciários não reagem. A oxidação é acompanhada de formação de precipitado verde do sulfato crômico. O teste de Jones também apresenta resultado positivo para aldeídos e/ou fenóis, como ser observado na Equação 2. Foi dissolvido 2 gotas de amostra a ser analisada em 10 gotas de acetona pura, e foi adicionada com agitação, 5 a 6 gotas da solução de ácido crômico. O aparecimento imediato de um precipitado verde confirma a presença de álcool primário ou secundário.



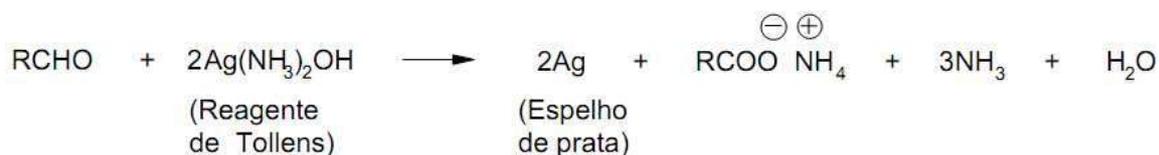
(Eq.2)

O teste para alcoóis consiste na formação de cloretos de alquila pela reação destes com solução de cloreto de zinco em ácido clorídrico concentrado. Sob as condições extremante ácidas do teste, os alcoóis geram carbocátions intermediários que reagem com o íon cloreto. Assim, a reatividade aumenta na ordem álcool primário < secundário < terciário < alílico < benzílico. O teste de Lucas é indicado somente para alcoóis solúveis em água (Equação 3). Foi misturado, em um tubo de ensaio seco, 2 mL do reagente de Lucas com 4 ou 5 gotas da amostra a ser analisada. Foi observado o tempo gasto para a turvação da solução ou o aparecimento de duas camadas. Os alcoóis alílico, benzílico e terciários reagem imediatamente. Os alcoóis secundários demoram cerca de 5 minutos para reagir. Foi realizado um aquecimento em banho-maria por 3 minutos. Os alcoóis primários não reagem.



(Eq.3)

O teste de Tollens permite a distinção entre aldeídos e cetonas. Aldeídos reagem com formação de prata elementar, a qual se deposita como um espelho nas paredes do tubo de ensaio. As cetonas não reagem (Equação 4). Uma pequena quantidade da amostra a ser analisada foi dissolvida em algumas gotas de água. Gotejou-se esta solução, com agitação constante, sobre cerca de 0,5 mL do reagente de Tollens. Um aquecimento do tubo de ensaio em banho-maria foi realizado. A formação de um precipitado escuro de prata e/ou a formação de espelho de prata são resultados indicativos da presença de aldeído. Outros grupos redutores (hidrazinas, hidroxilaminas, α-hidroxi-cetonas) também dão reação positiva.



(Eq

.4)

Aminas possuem caráter básico, dissolvendo-se em água com a formação de íons hidróxido; a solução resultante normalmente apresenta pH > 7 (Equação 5). Foi dissolvido uma pequena porção da amostra em água e realizado um teste na solução com papel indicador de pH. Para aminas insolúveis em água, foi feita uma dissolução em uma mistura etanol-água.



RESULTADOS E DISCUSSÕES: As análises imediatas apresentam grande importância na identificação das amostras e os valores para o lodo que gerou a fração aquosa foram 6,5, 58,5 e 35% para umidade, sólidos voláteis e cinzas, respectivamente. Cada parâmetro fornecido pela literatura pode ser observado na tabela 1.

TABELA 1. Análises dados das análises imediatas.

Umidade %	Cinzas %	Material volátil %	Matéria-prima	Literatura
2,40			Lodo Anaeróbio	Karayildirim <i>et al.</i> , (2006) ¹⁴
11,47	46,00	40,45	Lodo Anaeróbio	Leal (2010) ¹⁵
1,50	30,50	49,00	Lodo Anaeróbio	Mocelin (2007) ¹⁶
6,75	32,01	56,10	Lodo Anaeróbio	Mafra, 2012 ¹⁷
6,75	32,01	56,00	Lodo Anaeróbio	Colen, 2011 ¹⁸

O teste de Bayer aplicado à fração aquosa da pirólise apresentou resultado positivo não ocorrendo a descoloração da solução de permanganato, mas com o aparecimento instantâneo do precipitado preto de óxido de manganês.

O teste com hidróxido de sódio apresentou resultado negativo, onde após o contato da fração aquosa e o hidróxido não foram observadas mudanças na coloração, mesmo após cinco minutos de observação.

O teste de Jones apresentou resultado negativo sendo que o contato da fração aquosa com o ácido não apresentou mudança na coloração ou formação de precipitado, mesmo após cinco minutos de observação.

O teste de Lucas apresentou um comportamento diferente, onde ao cotejar a fração aquosa na solução ZnCl₂/HCl houve imediata formação de fases, ou seja, sem dissolução dos líquidos. No entanto com agitação houve diluição e a mistura ficou translúcida, mas após cinco minutos ocorreu a turvação.

O teste de Tollens aplicado à fração aquosa da pirólise apresentou resultado positivo não ocorrendo a formação do espelho de prata, mas de precipitado escuro característico ao óxido de prata.

O teste de aminas não foi realizado, mas o pH registrado da fração aquosa foi de 8,0 indicando a presença de aminas. Não podendo ser afirmado a quantidade ou quais aminas estão presentes.

¹⁴ KARAYILDIRIM, T. et al., **Characterisation of products from pyrolysis of waste sludges**. *Fuel*, v. 85, p. 1498-1508, 2006.

¹⁵ LEAL, E. R. M. **Aplicação do processo de pirólise lenta ao lodo de esgoto adicionado de óxido de cálcio e ferro para obtenção de bio-óleo combustível**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Tocantins. 257 pp. (in Portuguese).

¹⁶ MOCELIN, C. **Pirólise de lodo de esgoto sanitário**. Dissertação de mestrado, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2007. 113 pp. (in Portuguese).

¹⁷ MAFRA, W. A. **Caracterização química por CG/EM do bio-óleo obtido a partir da pirólise de lodo de estação de tratamento de esgoto doméstico**. Monografia (Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2012. 158 f.

¹⁸ COLEN, A. G. N. **Caracterização físico-química e química do lodo de esgoto para aplicação como fonte de energia em processo de pirólise**. 2011. 159 f. Dissertação (Mestrado em agroenergia) - Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2011.

CONCLUSÃO: Após seco, o lodo apresenta um baixo teor de umidade (6,5%). O lodo analisado possui um teor de cinzas elevado (35%), com conseqüente diminuição da fração orgânica (58,5%). O lodo apresenta composição complexa e diferentes funções orgânicas foram identificadas nos testes realizados na fração aquosa da pirólise, onde resultados positivos para alquenos e alquinos, alcoóis terciário, alílico e benzílico, aldeídos e cetonas foram obtidos. Resultados negativos para fenóis, alcoóis primários e secundários foram obtidos. A fração aquosa da pirólise de lodo anaeróbio apresenta-se como fonte de diferentes compostos químicos, os quais possuem aplicação e valor no mercado.



RENDIMENTO DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE DE LODO DE ESGOTO PRODUZIDO EM PALMAS TOCANTINS EM DIFERENTES TEMPERATURAS

G.P. ALEXANDRE¹, L.A.R. CORREIA¹, C.E.A.CAMPOS², G.E.G. VIEIRA³

¹ Mestrandos do Programa de Pós-graduação *Stricto Sensu* em Agroenergia da Universidade Federal do Tocantins - UFT.

E-mail: gersoalexandre@yahoo.com.br; ligiaquimica81@gmail.com

² Graduando do Curso de Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Tocantins. - UFT.

E-mail: carloseac19@hotmail.com

³ Professora Adjunta do Curso de Engenharia Ambiental e Coordenadora do Programa de Pós-graduação *Stricto Sensu* em Agroenergia da Universidade Federal do Tocantins e Coordenadora do Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento de Biomassa e Bioprodutos. - UFT.

E-mail: glau.eliza@ig.com.br

RESUMO: A utilização de resíduos para geração de energia tem sido de grande importância para o desenvolvimento de novas tecnologias e matérias-primas que outrora desperdiçadas causavam problemas ambientais e de saúde pública. O lodo de esgoto que é o principal produto das estações de tratamentos de águas residuais tem sido tratado com sucesso por digestão anaeróbia onde produz gás metano e gera um sólido rico em matéria orgânica e inorgânica. O principal objetivo do presente trabalho é avaliar o rendimento dos produtos da pirólise com variação da temperatura. Neste sentido utilizaram-se técnicas para analisar a matéria prima e foram encontrados 6,5% de umidade, 57% de material volátil, 31% de cinzas e 5,5% de carbono fixo. Os rendimentos máximos de bio-óleo, bio-gás e bio-sólido foram 17, 13 e 59%, respectivamente.

PALAVRAS-CHAVE: Lodo de esgoto. Pirólise. Rendimento.

KEY-WORDS: Sewage sludge. Pyrolysis. Yield.

INTRODUÇÃO: A importância das energias renováveis têm sido crescente devido às mudanças climáticas globais, a poluição ambiental e a redução da disponibilidade de recursos energéticos fósseis. Atualmente, a biomassa é considerada como um recurso renovável com alto potencial para produção de energia (Yanik, 2007)¹⁹.

O lodo de esgoto é um subproduto inevitável da purificação de águas residuais (Shao, 2010)²⁰. A gestão, econômica e ambientalmente aceitável, é uma questão crítica que a sociedade enfrenta hoje (Hossain, 2009)²¹. Nas últimas décadas, estações de tratamento de águas residuais têm aumentado a produção de lodo de esgoto (Hossain, 2009; Gascó, 2005)²² devido ao aumento do percentual de domicílios ligados a estas plantas. Conseqüentemente, o mundo passa por um rápido aumento na produção de lodo, que deverá aumentar nos próximos anos e será necessário encontrar novos usos para estes resíduos (Gascó, 2005)⁴.

A estação de tratamento de águas residuais situada no setor Vila União da cidade de Palmas é constituída de grade, caixa de areia, reator de digestão anaeróbia, lagoa de estabilização e leito de secagem, onde o volume máximo de lodo produzido mensalmente pode chegar a 50 m³. O volume do

¹⁹ YANIK, J.; KORNMEYER, C.; SAGLAM, M.; YÜKSEL, M. **Fast pyrolysis of agricultural wastes: Characterization of pyrolysis products.** *Fuel Processing Technology*. 88, (2007), 942–947.

²⁰ SHAO, J.; YAN, R.; CHEN, H.; YANG, H.; LEE, D.H. **Catalytic effect of metal oxides on pyrolysis of sewage sludge.** *Fuel Processing Technology*. 91, (2010), 1113–1118.

²¹ HOSSAIN, M.K.; STREZOV, V.; NELSON, P.F. **Thermal characterisation of the products of wastewater sludge pyrolysis.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 85 (2009) 442–446.

²² GASCÓ, G.; BLANCO, C.G.; GUERRERO, F.; MÉNDEZ LÁZARO, A.M. **The influence of organic matter on sewage sludge pyrolysis.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 74 (2005) 413–420.

reator é de 3128 m³, altura de 7,8 metros e diâmetro de 22,6 metros (Vieira, *et al.*, 2011; Pedroza, *et al.*, 2011)^{23,24}.

A pirólise de biomassa é atualmente uma rota promissora para a produção de sólidos (carvão vegetal), líquidos (alcatrão e outros produtos orgânicos, como ácido acético, acetona e metanol) e produtos gasosos (H₂, CO₂, CO). Estes produtos são de grande interesse como possíveis fontes alternativas de energia. A pirólise é um processo pelo qual uma matéria-prima da biomassa é termicamente degradada na ausência de oxigênio/ar.

A pirólise ou decomposição térmica é realizada na ausência de oxigênio. É a primeira etapa dos processos de combustão e gaseificação. A pirólise produz gás, líquido e sólido. O gás é composto principalmente de monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrocarbonetos leves (ALMEIDA, 2008)²⁵. Os compostos mais leves são convertidos em uma fração líquida, ocorrendo reações radiculares, de hidrogenação e de condensação em fase gasosa (VIEIRA, 2004)²⁶.

Os principais parâmetros que devem ser observados no processo de pirólise são: temperatura, tamanho da partícula, taxa de aquecimento, fluxo do gás de arraste e tempo de residência. O objetivo do presente trabalho foi avaliar os rendimentos de bio-óleo, bio-gás e bio-sólido observando a variação de temperatura da pirólise.

METODOLOGIA: O lodo utilizado neste trabalho, para o processo de obtenção de bio-óleo, foi cedido pela empresa Companhia de Saneamento do Tocantins (SANEATINS) com sede no município de Palmas. As amostras foram coletadas na estação de tratamento de águas residuais urbanas, situada na Vila União na cidade de Palmas no Estado do Tocantins. Após seco o lodo seco foi triturado a 355 µm e realizada análise imediatas como teor de umidade, matéria volátil, cinzas e carbono fixo. A pirólise foi realizada em triplicata e os parâmetros foram temperatura 450 e 550° C, taxa de aquecimento 10° C/min., tempo de residência de 120 min. e tamanho da partícula de 0,35 mm.

RESULTADOS E DISCUSSÕES: As análises imediatas realizadas identificam as características da amostra, pois a umidade influencia no consumo de energia. Quanto maior o teor maior será o consumo energético. O rendimento da pirólise também pode ser afetado ocorrendo a formação de fração aquosa. O teor de umidade do lodo em estudo foi de 6,5%. Fazendo um comparativo com dados encontrados na literatura que fatores como: sazonalidade, formas de coleta, manuseio e armazenagem podem influenciar este parâmetro. As características dos lodos de esgotos urbanos são bastantes variáveis decorrendo de hábitos da população ou a possibilidade de mistura de efluentes domésticos e industriais. Os dados das análises imediatas são apresentados na tabela 1.

TABELA 1- Teores de umidade, cinzas e material volátil na literatura

Umidade %	Cinzas %	Material volátil %	Matéria-prima	Literatura
5,10	26,90	68,00	Lodo Anaeróbio	Hyun Ju Park, 2010 ²⁷
5,20	32,78	56,72	Lodo Anaeróbio	Carvalho, 2009 ²⁸

²³ VIEIRA, G. E. G., PEDROZA, M. M., SOUSA, J. F. de, PEDROZA, C. M. **O processo de pirólise como alternativa para o aproveitamento do potencial energético de lodo de esgoto – uma revisão.** *Revista Liberato*. 12, (2010) 81-95.

²⁴ PEDROZA, M. M., VIEIRA, G. E. G. E SOUSA, J. F. (2011). Características químicas de lodos de esgotos produzidos no Brasil. *Revista Aidis*. Vol. 4, No. 2, 35 – 47, 2011.

²⁵ ALMEIDA, M.B.B. **Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gasóleo em craqueamento catalítico** Marlon Brando Bezerra de Almeida. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2008. 167p.

²⁶ VIEIRA, G. E. G. **Fontes alternativas de energia – Processo aperfeiçoado de conversão térmica.** Tese (Doutorado) - Universidade Federal Fluminense. 2004. 181p.

²⁷ PARK, H.J.; HEO, H.S.; PARK, Y.K.; YIM, J.H.; JEON, J.K.; PARK, J.; RYU, C. & KIM, S.S. **Clean bio-oil production from fast pyrolysis of sewage sludge: Effects of reaction conditions and metal oxide catalysts.** *Bioresource Technology* 101 (2010) S83–S85.

6,70	30,50	57,29	Lodo Anaeróbio	Silva <i>et al.</i> , 2011 ²⁹
6,75	32,01	56,10	Lodo Anaeróbio	Mafra, 2012 ³⁰
6,80	32,40	59,20	Lodo Anaeróbio	Sánchez <i>et al.</i> , 2009 ³¹
6,75	32,01	56,00	Lodo Anaeróbio	Colen, 2011 ³²

Os dados encontrados na literatura sobre rendimentos de bio-óleo são bastantes variáveis devido a diferenças nas características da matéria prima, o tipo de reator empregado ou tipo de pirólise aplicado. PARK, *et al.*, (2010)³³, considerou que a temperatura é o parâmetro mais importante que afeta o rendimento dos produtos da pirólise. O rendimento máximo de bio-óleo (42,6%) foi obtido a uma temperatura de 450° C. Os rendimentos de bio-óleo, carvão e gás são mostrados na tabela 2.

TABELA 2. Condições de processo e rendimento de produtos da pirólise de lodo de esgoto.

Temperatura do leito (°C)	450	550
Tamanho da partícula (mm)	0,35	0,35
Taxa de aquecimento (°C/min.)	10	10
Tempo de residência (min.)	120	120
Rendimento de carvão (%)	59	56
Rendimento de óleo (%)	10	17
Rendimento gás (%)	13	10

Fontes *et al.*, (2009)³⁴ realizou pirólise rápida em três diferentes amostras de lodo de esgoto e foram encontrados valores de cerca de 50% em peso de bio-óleo a 550° C. Embora afirmado por Sánchez *et al.*, (2009)³⁵ que há decréscimo do rendimento de carvão com o aumento da temperatura, isto não foi observado quando a temperatura foi aumentada de 450 para 550° C.

CONCLUSÃO: O lodo pode ser considerado uma biomassa para utilização como fonte de energia ou produtos químicos de valor agregado. Como alternativa para aproveitamento de resíduos a pirólise

²⁸ CARVALHO, M. B. **Caracterização físico-química do lodo digerido obtido em um reator UASB localizado na ETE Vila União da cidade de Palmas – TO: Influência no aproveitamento energético em processo de pirólise.** Monografia (Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2009. 50 f.

²⁹ SILVA, L. C. A.; PEDROZA, M. M.; ALEXANDRE, G. P.; COLEN, A. G. N.; CORREIA, L. A. R.; VIEIRA, G. E. G. (2011). **Aproveitamento do Lodo Residual para Fins Energéticos.** In: *6º Congresso Internacional de Bioenergia*, Curitiba/PR, 2011.

³⁰ MAFRA, W. A. **Caracterização química por CG/EM do bio-óleo obtido a partir da pirólise de lodo de estação de tratamento de esgoto doméstico.** Monografia (Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2012. 158 f.

³¹ SÁNCHEZ, M.E.; MENÉNDEZ, J.A.; DOMÍNGUEZ, A.; PIS, J.J.; MARTÍNEZ, O.; CALVO, L.F.; BERNAD, P.L. **Effect of pyrolysis temperature on the composition of the oils obtained from sewage sludge.** *Biomass and Bioenergy* 33 (2009) 933-940.

³² COLEN, A. G. N. **Caracterização físico-química e química do lodo de esgoto para aplicação como fonte de energia em processo de pirólise.** 2011. 159 f. Dissertação (Mestrado em agroenergia) - Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2011.

³³ PARK, H.J.; HEO, H.S.; PARK, Y.K.; YIM, J.H.; JEON, J.K.; PARK, J.; RYU, C. & KIM, S.S. **Clean bio-oil production from fast pyrolysis of sewage sludge: Effects of reaction conditions and metal oxide catalysts.** *Bioresource Technology* 101 (2010) S83–S85.

³⁴ FONT, R.; FULLANA, A.; CONESA J. **Kinetic models for the pyrolysis and combustion of two types of sewage sludge.** *Journal of Analytical and Applied. Pyrolysis* 74 (2005) 429–438.

³⁵ SÁNCHEZ, M.E.; MENÉNDEZ, J.A.; DOMÍNGUEZ, A.; PIS, J.J.; MARTÍNEZ, O.; CALVO, L.F.; BERNAD, P.L. **Effect of pyrolysis temperature on the composition of the oils obtained from sewage sludge.** *Biomass and Bioenergy* 33 (2009) 933-940.

propicia a essa biomassa um destino sustentável, econômico e ambientalmente aceitável. A temperatura é o principal parâmetro que influencia nos rendimentos dos produtos da pirólise, podendo essa ser ajustada para maximizar o rendimento do produto desejado. O rendimento máximo de produtos atingido foi de 17% para bio-óleo, 13% para bio-gás e 59% de bio-sólido. O maior valor percentual para o bio-sólido é característico da pirólise de lodo de esgoto, pelo alto teor de cinzas e, também, pela desidratação de açúcares presentes na complexa composição química destes lodos.

AGRADECIMENTOS: SANEATINS, CNPq, LEDBIO-UFT.



CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE EXTRATOS DE LODO DE ESGOTO ANAERÓBIO – APLICAÇÃO NA GERAÇÃO DE ENERGIA ALTERNATIVA NA CIDADE DE PALMAS – TO

G. E. G. VIEIRA¹, G. P. ALEXANDRE², L. A. R. CORREIA², e C. E. A. CAMPOS³

1- Prof^ª. adjunto – Curso de mestrado em agroenergia e engenharia ambiental – Coordenadora do laboratório de ensaio e desenvolvimento em biomassa e biocombustíveis – LEDBIO - UFT

2- Mestrando em agroenergia- programa de pós-graduação em agroenergia – UFT

3- Graduando em engenharia ambiental - bolsista ITI CNPq - UFT

e-mail: Glaucia.vieira@pq.cnpq.br

RESUMO – A busca por energias renováveis, que atendam a crescente demanda mundial direcionam as pesquisas e os estudos na área para aplicação das biomassa e dos resíduos urbanos em geral como fontes alternativas e promissoras. As limitações ambientais atuais para disposição adequada desses materiais favoreçam avanços técnico-científicos, que objetivem aplicar tecnologias alternativas e limpas para produção de energia a partir desses materiais, como em processos de combustão, pirólise e de extração por solvente. A digestão do lodo gera CH₄ que pode ser aproveitado como fonte de energia além da redução de volume do resíduo formado. O lodo digerido, quando seco, pode sofrer combustão para geração de calor, pirólise para produção de bio-óleo ou extração com solventes para produção de extratos com valor energético. Os extratos hexânicos obtidos nesse estudo apresentaram um rendimento médio de 6 % (m/m), a análise cromatográfica acoplada a espectrometria de massas indicou a presença de compostos orgânicos, hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos, colesterol e ácidos graxos. A análise físico-química identificou um teor médio de umidade de 9,55%, cinzas 29,22%, sólidos voláteis 56,12% e carbono fixo 5,10%. Os compostos orgânicos identificados nos extratos hexânicos em estudo, conferem ao lodo características energéticas acentuadas, e indicam alto potencial de aplicação como insumos na indústria química.

PALAVRAS-CHAVE: Lodo de esgoto, Extrato hexânico e energia alternativa.

1. INTRODUÇÃO

A escassez das fontes de petróleo, elevação dos preços e aumento da concentração de CO₂ na atmosfera fizeram crescer a busca por fontes renováveis de energia, sustentáveis, com

preços competitivos em relação ao petróleo e que não adicionem gases de efeito estufa na atmosfera.

Uma alternativa atualmente em estudo é a utilização de lodo de esgotos para geração de energia. O lodo é originado do esgoto sanitário que é composto de mais de 99,9% de água, sendo o restante composto de material em suspensão e dissolvido, orgânico, inorgânico e microorganismos. Estes materiais conferem ao esgoto características físicas, químicas e biológicas que são próprias do esgoto sanitário (Sobrinho, 2002 *Apud* Leal, 2010).

O lodo de esgoto, em geral, apresenta um alto teor de matéria orgânica, metais pesados, alto teor de cinzas de 20 a 50%, composta principalmente pelos seguintes elementos: Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, S e Si, juntamente com pequenas quantidades de Cl, Cu, Ti e Zn, microorganismos patogênicos e gases fétidos corroboram com a utilização deste tipo de matéria-prima para fins energéticos, (Shao, 2010).

A quantidade de lodo produzida no Brasil não é certa devido a deficiências na coleta e tratamento que atualmente atendem somente a cerca de 30% da população. No entanto, este percentual deve crescer por aumento de cobranças dos organismos internacionais e aprovação de leis mais severas contra crimes ambientais, onde passará a produzir mais de 220.000 t de matéria seca por ano (Pedroza, *et al.*, 2010).

O lodo biológico, produzido no reator UASB e em Lagoa Facultativa, é lançado em leitos de secagem. A descarga do lodo, feita diretamente do reator UASB da ETE Vila União em Palmas-TO, é realizada a cada mês em quantidade média que varia entre 33,6 e 50 m³ de lodo (Vieira, 2011).

O Reator UASB da ETE Vila União é constituído por uma câmara inferior de digestão e por um dispositivo superior para separação de gases, sólidos e líquidos. O fluxo ascendente de esgotos passa através de uma densa manta de lodo de elevada atividade para redução da carga orgânica contida no esgoto. O volume do reator é de 3128 m³, altura de 7,8 metros e diâmetro de 22,6 metros (Pedroza, *et al.*, 2011).

A grande problemática que envolve o lodo é o alto preço pago pelas estações de tratamentos de esgoto para a disposição final, em torno de 20 a 40% do custo operacional de uma Estação de Tratamento de Esgotos – ETE. As principais formas de eliminação do lodo ainda são: disposição em aterros sanitários, incineração ou utilização como fertilizante na agricultura (Shao, 2010).

Os principais problemas que envolvem as técnicas de disposição de lodo mais utilizadas atualmente estão relacionados a área, em geral um aterro requer muito espaço e representa um potencial perigo para o ambiente, pois exige um monitoramento constante, e que o solo seja selado adequadamente para evitar a lixiviação de compostos orgânicos persistentes (Inguanzo *et al.*, 2002). A incineração pode proporcionar uma redução no volume de lodo, no entanto, pode gerar emissões de gases e poluentes orgânicos persistentes para a atmosfera, solo e água (Hossain, 2009).

O lodo como produto do processo de tratamento anaeróbio concentra uma quantidade acentuada de água: livre, superficial, intersticial e ligada (Tsang & Vesilind, 1990). A livre

pode ser removida por espessamento, a água presente nos interstícios das partículas é separável apenas por desidratação mecânica. A umidade capilar pode ser removida mecanicamente somente após condicionamento químico, enquanto que a umidade ligada é separável apenas por meio da destruição de células (Werther, 1999).

O lodo biológico produzido na ETE da Vila União pode ser utilizado para produção de extrato orgânico com extração de Soxhlet, ou, ainda, utilizado em processo de pirólise para produção de bio-óleo combustível (Vieira, *et al.*, 2011). Onde o óleo combustível pode ser armazenado e utilizado para produção de calor em caldeiras ou como fonte de insumo para indústria química (Vieira, 2004).

O objetivo deste trabalho é estudar as características químicas e físico-químicas dos extratos hexânicos do lodo de esgoto obtido em um reator UASB da ETE Vila União no município Palmas-TO. As seguintes análises foram realizadas nas amostras de lodo em estudo: análise imediata e FTIR, GC\MS do extrato. Bem como, verificar o potencial deste material na obtenção de combustíveis renováveis e insumos para a indústria química.

2. MÉTODOS

As amostras em estudo, lodo de esgoto COMP 1 (composta de lodo 1) proveniente de um sistema de tratamento de efluentes, foram coletadas na estação de Tratamento de Esgoto (ETE) Vila União do município de Palmas-TO de acordo com a norma técnica NBR 10.007. O lodo foi coletado e transferido para o LEDBIO em recipientes plásticos com capacidade de 10L com o auxílio de uma pá. Em seguida pesados, depositados em forno aquecido por lâmpadas incandescentes de 100 W com ventilação interna, temperatura de 55° C, após 7 dias o processo foi finalizado, quando não se observou variação da massa da amostra de lodo.

Após essa etapa, as amostras de lodo foram caracterizadas do ponto de vista físico-químico, determinou-se o teor de umidade de acordo com o método ASTM D 3173-85, o teor de sólidos voláteis segundo o método ASTM D 2415-66, o teor de cinzas segundo o método ASTM D 2415-66. A extração com solvente foi realizada segundo metodologia proposta por Vieira (2000). Os extratos hexânicos obtidos foram caracterizados quimicamente, análises de FTIR e CG/SM foram realizadas, os principais grupos funcionais e compostos orgânicos presentes foram identificados. Os seguintes equipamentos foram utilizados nas análises: Varian 2000 FT-IR. Modelo: Scimitar Series. ATR Resolução 8. Varreduras 40 e Varian CP 3800. Na análise cromatográfica utilizou-se uma coluna VF5MS (Varian Factor four, coluna capilar de 30m de comprimento, espessura da coluna 0,25mm e espessura do filme 0,25µm, fase 5% fenil, 95% metilsilicone), injeção com divisão de fluxo razão 1:50, temperatura do injetor 250 °C e o fluxo do gás de arraste de 1,0 mL.min⁻¹, rampa de temperatura da coluna 30 °C por 10 min, aqueceu a 7 °C.min⁻¹ até 310 °C permaneceu por 20 min. Temperatura da interface 250 °C. Espectrômetro de Massas Temperatura do detector 310 °C. Temperatura da fonte iônica: 230 °C. Varredura modo Scan: 40-700 amu. Energia: -70 eV. As estruturas dos compostos presentes no extrato do lodo foram obtidas com base em duas bibliotecas internas (NIST e Wiley) que o aparelho dispõe para comparação com os espectros gerados e na análise de fragmentação, de perda de massa específica para cada substância identificada.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização físico-química do lodo é fundamental para a análise e estudo da rota tecnológica de reaproveitamento. A determinação do teor de umidade auxilia na avaliação do consumo energético durante o processo de combustão do lodo. Quanto maior a concentração de água no material maior será o gasto energético. Para o lodo em estudo, o teor de umidade médio ficou na faixa de 9,55%, em comparação com dados da literatura, observa-se que fatores como condições climáticas, sazonalidade, coleta e de processamento do material interferem no teor de umidade, tabela 1.

Tabela 1- Teores de umidade, cinzas e material volátil na literatura

Umidade %	Cinzas %	Material volátil %	Matéria-prima	Literatura
5,20	29,50	60,70	Lodo Anaeróbio	Inguzano <i>et al.</i> , 2002
5,20	32,78	56,72	Lodo Anaeróbio	Carvalho, 2009
6,70	30,50	57,29	Lodo Anaeróbio	Silva <i>et al.</i> , 2011
6,75	32,01	56,10	Lodo Anaeróbio	Mafra, 2012
6,80	32,40	59,20	Lodo Anaeróbio	Sánchez <i>et al.</i> , 2009
11-24	45-46	25-40	Lodo Anaeróbio	Leal, 2010
6,75	32,01	56	Lodo Anaeróbio	Colen, 2011

Os resultados médios das análises imediatas das amostras do lodo residual em estudo, Tabela 2, são fundamentais para avaliação da aplicação desse material para gerar energia. O alto valor de sólidos voláteis indica o alto percentual de substâncias agregadas que volatilizam na faixa de 550 °C e que podem ser transformadas em processos de craqueamento, liquefação em produtos químicos mais nobres, bem como, apresentarem considerável poder calorífico. Os teores de cinzas, na faixa 29,2% m/m, são indicativos da presença de substâncias inorgânicas, como óxidos metálicos nos lodos. Após a aplicação do lodo em processos de combustão para geração de energia, aparece como material residual e poderá ser aplicado na construção civil, por exemplo. Diferente do que acontece em processos de pirólise lenta e baixa de lodo residual, nesse caso os metais ficam retidos na fração sólida formada no processo. O valor de 56,12% do teor de sólido volátil indica teoricamente a carga orgânica presente no lodo de esgoto. Silva *et al.*, (2011) encontrou 57,26%. O teor de matéria volátil é inferior ao encontrado por Gascó *et al.*, (2005) 76,8% que é um valor comparável ao da biomassa.

Tabela 2- Análises imediatas – teores de umidade, sólidos voláteis, cinzas e carbono fixo

Análises imediatas	% (m/m)
Umidade	9,55
Sólidos Voláteis	56,12
Cinzas	29,22

O lodo residual anaeróbico é composto por um número considerável de substâncias orgânicas, decorrentes de degradação da matéria orgânica presentes no efluente tratado na ETE. O estudo de caracterização química desse material é fundamental para elucidação das estruturas, função, e identificação dessas substâncias e para a avaliação de aplicação desse material para geração de energia, bem como, no desenvolvimento de pesquisas no setor. A técnica de extração por solvente promove a extração das substâncias orgânicas presentes no lodo, tendo como princípio químico básico a compatibilidade de polaridade entre o solvente aplicado e as substâncias extraídas. Neste estudo o solvente hexano foi utilizado no processo de extração sólido-líquido, o que favoreceu a separação de substâncias apolares da amostra em estudo. O rendimento médio da extração realizada nesse trabalho ficou na faixa de 6,47 % (m/m), Silva *et al.*, (2011) obtiveram um valor para a extração do lodo de esgoto da ETE Vila União Palmas – TO, utilizando o mesmo tipo de solvente, hexano, de 6,47% (m/m). O uso de solventes de polaridades diferentes, como por exemplo N-metil-2-pirrolidiona, e de processos de extração, autoclave a 360 °C, interferem na taxa de extração, que pode chegar a 70,7 % (m/m), e na composição química dos extratos, no entanto, fatores como consumo energético dos devem ser avaliados objetivando a separação de substâncias nobres e com valor agregado, Park & Jang (2011).

A espectrometria do infravermelho (FT-IR) de grupos funcionais presentes no lodo doméstico anaeróbico pode ser observada na Figura 1. As bandas de absorção observadas na região (1) entre 3.695–3.346 cm^{-1} estão relacionadas com as vibrações de deformação axial de O-H de SiO-H que absorvem na região entre 3.700–3200 cm^{-1} . Vibrações de deformação axial de O-H livres de alcoóis, isto é, que não participam de ligações de hidrogênio absorve na região (1) e (2) entre 3.650 e 3.584 cm^{-1} . Vibrações de deformação axial de O-H resultante de ligações diméricas podem estar relacionadas com a presença de dímeros de ácido carboxílicos ligados por ligações de hidrogênio. As vibrações de deformação axial de N-H relacionadas a aminas primárias, pois absorvem na região entre (2) 3.500 e 3.400 cm^{-1} e estas bandas correspondem ao modo de deformação axial assimétrica do N-H livre.

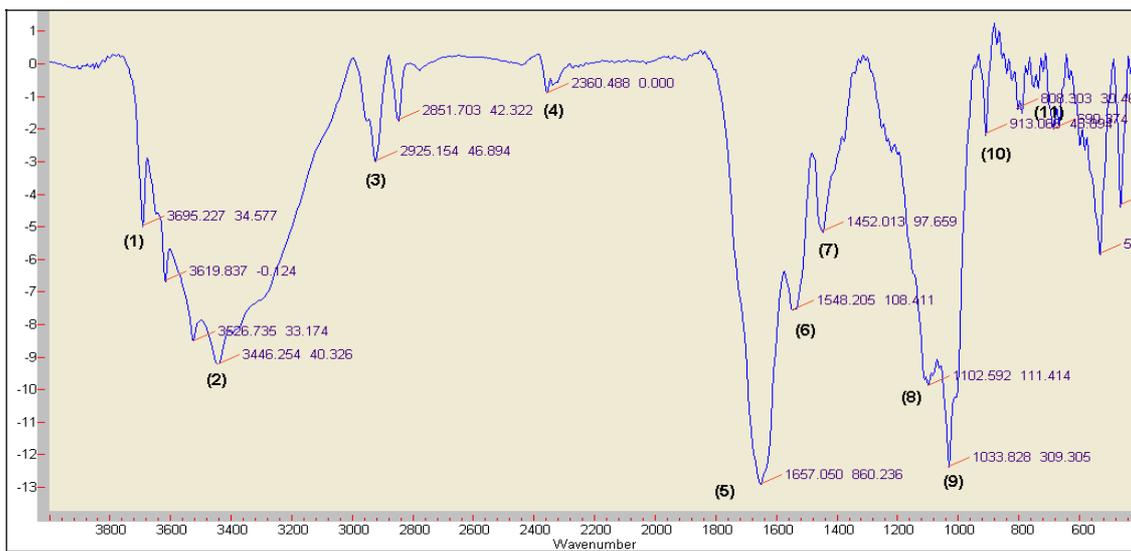


Figura 1- Espectro de FT-IR do extrato de lodo COMP 1.

Na espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) a absorção na região (3) entre $2.925 - 2.851 \text{ cm}^{-1}$ referente às vibrações de deformação axial de C-H, metileno (CH_2), C-H terciário associado à deformação assimétrica e simétrica estão relacionadas a C-H alifático. Na absorção na região (4) de 2.360 cm^{-1} ocorre a deformação axial de ligações triplas e duplas acumuladas $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$ atribuída à presença de compostos nitrogenados. Na absorção (5) em 1.657 cm^{-1} provocado pela deformação axial de carbonila $\text{C}=\text{O}$ associada às funções cetona e éster, bem como à deformação angular de N-H de amidas primárias e deformação angular assimétrica de CH_3 , deformação axial de alquenos *cis*-dissubstituídos. Já a absorção (6) em torno de 1.548 cm^{-1} pode ser atribuída a vibrações de núcleo aromático, isonitrilas e compostos tiocarbonilados. Absorção na região (7) de 1.452 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação angular simétrica no plano de CH_2 , deformação axial assimétrica e simétrica de NO_2 . Na absorção (8) 1.102 cm^{-1} – vibrações de deformação axial de C-O característica de alcoóis e fenóis. Na região de absorção (9) de 1.033 cm^{-1} ocorrem vibrações de deformação axial simétrica de éteres C-O. Na região de absorção (10) 913 cm^{-1} , deformação axial da ligação $\text{C}=\text{C}$ fora do plano $\text{RCH}=\text{CH}_2$ e C-H são atribuídas a presença de alcenos primários e, finalmente, a região de absorção (11) 808 cm^{-1} , a deformação axial da ligação $\text{C}=\text{C}$ fora do plano $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$ e C-H podem ser atribuídos a presença de alcenos com carbono terciário.

O cromatograma do extrato hexânico do lodo e os respectivos fragmentogramas dos picos de maior intensidade, auxiliam na identificação das substâncias químicas presentes nos extratos (figura 2).

Dentre os grupos de compostos orgânicos presentes nas amostras estão: aminas, alcoóis, ésteres, éteres, cetonas e colesterol. O espectro de massa do composto 1,2-ácido benzenedicarboxílico, mono (2-etilhexil) éster apresenta um padrão definido para composto aromático, como pode ser observado na tabela 3 com tempo de retenção 38.313min.

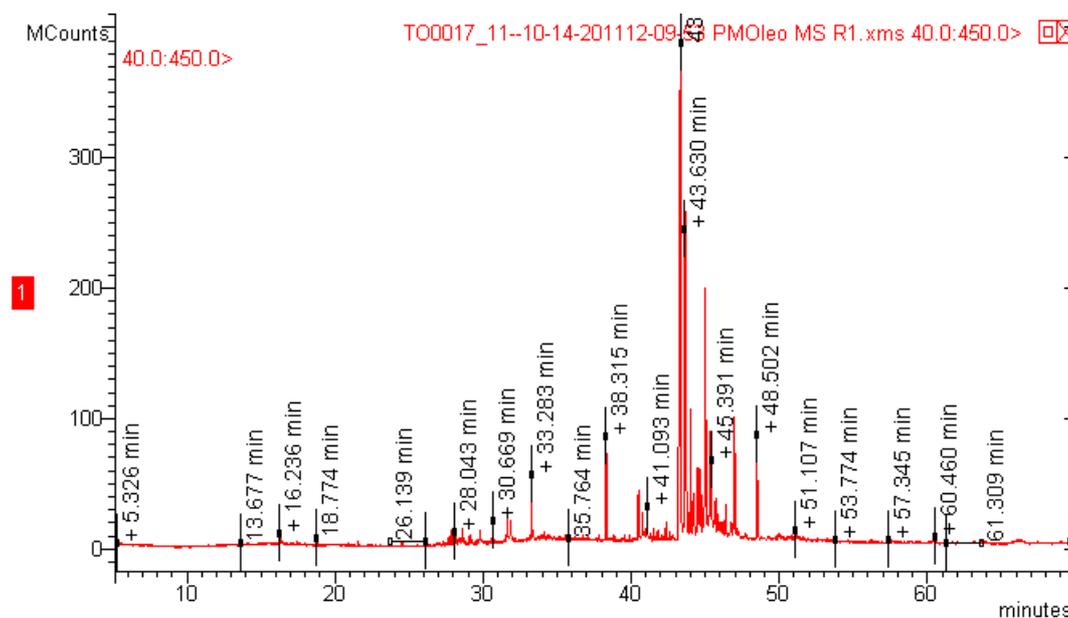


Figura 2- Cromatograma de íons totais do extrato apolar do lodo COMP 1.

Tabela 3: Compostos identificados no cromatograma da figura 2

Tempo de retenção (min.)	Fórmula Molecular	Nome do composto	Massa molecular	Fragmento Característico (m/z)
38.313	C ₂₇ H ₂₂ O ₄	1,2-ácido benzenodicarboxílico, mono (2-etilhexil) éster	278	149, 167
43.328	C ₂₇ H ₄₈ O	colestan-3-ol (3-beta 5-beta)	388	43, 233
43.637	C ₂₇ H ₄₆ O	colestan-3-ona (5-beta)	386	43, 231, 386
43.723	C ₂₇ H ₄₈ O	colestanol	388	43, 165, 215, 388
43.998	C ₂₇ H ₄₆ O	colestan-3-ona	386	43, 217, 231, 386
44.702	C ₂₇ H ₄₄ O	colest 4-en-3-ona	384	43, 57, 124
45.011	C ₂₉ H ₅₂ O	estigmastanol	416	43, 215

4. CONCLUSÃO

O estudo da caracterização físico-química e química do lodo indicou uma composição heterogênea da matéria prima, a presença de compostos hidroxilados, alcoóis, ácidos carboxílicos e água.

O extrato de lodo é, ainda, uma fonte de estudos para melhoria dos processos de extração e métodos de identificação de sua composição química, onde a grande maioria dos compostos identificados pela técnica cromatográfica é do grupo dos esteróis como o colesterol, onde apresentaram picos bastante intensos nos cromatogramas.

REFERÊNCIAS

CARVALHO, M. B. Caracterização físico-química do lodo digerido obtido em um reator UASB localizado na ETE Vila União da cidade de Palmas – TO: Influência no aproveitamento energético em processo de pirólise. 2009. 50 f. Monografia (Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2009.

COLEN, A. G. N. Caracterização físico-química e química do lodo de esgoto para aplicação como fonte de energia em processo de pirólise. 2011. 159 f. Dissertação (Mestrado em agroenergia) - Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2011.

GASCÓ, G.; BLANCO, C.G.; GUERRERO, F.; MÉNDEZ LÁZARO, A.M. (2005). The influence of organic matter on sewage sludge pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 74, 413–420p.

HOSSAIN, M.K.; STREZOV, V.; NELSON, P.F. (2009). Thermal characterization of the products of wastewater sludge pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 85, 442–446p.

INGUANZO, M., SOMINGUEZ, A., MENÉNDEZ, J. A. (2002). On the pyrolysis of sewage sludge: the influence of pyrolysis conditions on solid, liquid and gases fractions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 63, 209-222p.

LEAL, E. R. M. Aplicação do processo de pirólise lenta ao lodo de esgoto adicionado de óxido de cálcio e ferro para obtenção de bioóleo combustível. 2010. 257 f. Dissertação (Mestrado em agroenergia) - Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2010.

MAFRA, W. A. Caracterização química por CG/EM do bio-óleo obtido a partir da pirólise de lodo de estação de tratamento de esgoto doméstico. 2012. 158 f. Monografia (Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2012.

PARK, S. e JANG, C. (2011). Effects of carbonization and solvent-extraction on change in fuel characteristics of sewage sludge. *Bioresource Technology*, v.102, 8205-8210p.

PEDROZA, M. M., SOUSA, J. F. de, VIEIRA, G. E. G. e FONTANA, J. F. (2010). Balanço energético da pirólise de lodo de esgoto: uma abordagem das propriedades termodinâmicas do processo. In: XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2010. Foz do Iguaçu/PR.

PEDROZA, M. M., VIEIRA, G. E. G. E SOUSA, J. F. (2011). Características químicas de lodos de esgotos produzidos no brasil. *Revista Aidis*. Vol. 4, No. 2, 35 – 47, 2011.

SÁNCHEZ, M.E.; MENÉNDEZ, J.A.; DOMÍNGUEZ, A.; Pis, J.J.; MARTÍNEZ, O.; CALVO, L.F.; BERNAD, P.L. (2009). Effect of pyrolysis temperature on the composition of the oils obtained from sewage sludge. *Biomass and Bioenergy*. 33, 933-940p.

SHAO, J.; YAN, R.; CHEN, H.; YANG, H.; LEE, D.H. (2010). Catalytic effect of metal oxides on pyrolysis of sewage sludge. *Fuel Processing Technology*. 91, 1113–1118p.

SILVA, L. C. A.; PEDROZA, M. M.; ALEXANDRE, G. P.; COLEN, A. G. N.; CORREIA, L. A. R.; VIEIRA, G. E. G. (2011). Aproveitamento do Lodo Residual para Fins Energéticos. In: 6º Congresso Internacional de Bioenergia, 2011, Curitiba/PR

TSANG, K. R. & VESILIND, P. A. (1990). Moisture Distribution in Sludges. *Water Science and Technology*. n. 22, 135-142p.

VIEIRA, G. E. G. Resíduos da produção industrial de borracha (ETRI) e bebida (ETE) – Uma avaliação pela tecnologia de LTC. 2000. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Niterói, 2000.

_____, G. E. G. Fontes alternativas de energia – Processo aperfeiçoado de conversão térmica. 2004. 181p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal Fluminense. 2004.

_____, G. E. G., PEDROZA, M. M., SOUSA, J. F. de, PEDROZA, C. M. (2011). O processo de pirólise como alternativa para o aproveitamento do potencial energético de lodo de esgoto – uma revisão. *Revista Liberato*. v. 12, 81-95p.

WERTHER, J. & OGADA, T. (1999). Sewage sludge combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*. 25, 55–116p.

Revista Liberato

Edições

Normas para publicação

Apresentação

Veículo oficial de divulgação científica da Fundação Escola Técnica Liberato Salzano Vieira da Cunha, vinculada à Diretoria de Pesquisa e Produção Industrial – DPPI.

Diretor: Prof. Me. Leori Carlos Tartari

Editora: Prof. Dr^a. Elizabete Kuczynski Nunes

Bibliotecária responsável: Lilian Amorim Pinheiro (CRB 10/1574)

Edições: semestrais (julho e novembro)

Submissão de artigos: durante o ano

e-mail: revistaliberato@liberato.com.br

1 Os autores deverão fornecer, juntamente com o artigo, nome completo, endereço, telefone, e-mail e identificação da instituição onde trabalha.

2 Os artigos publicados na Revista Liberato deverão ser inéditos ou de revisão e versar, preferencialmente, sobre as áreas de Educação, Ciência e Tecnologia.

3 Formatação

- Os artigos deverão ser entregues revisados, sob a responsabilidade dos autores, de acordo com as normas vigentes da língua padrão em, no mínimo, sete e, no máximo, vinte páginas.

- Todos os trabalhos deverão ser digitados em espaço simples, fonte Times New Roman 12, folha tamanho A4, margens superior 3 cm e inferior 2 cm; margens esquerda e direita 3 cm, enviados em formato digital (arquivo anexado a e-mail .doc ou .rtf).

- O cabeçalho deverá conter o título do trabalho e o nome do autor. O título deverá informar, em nota de rodapé, se o trabalho é resumo de dissertação ou tese, o nome do orientador, o Programa de Pós-Graduação e a data da defesa, e o autor deverá ser apresentado, também em nota de rodapé, pela sua profissão/função, instituição de trabalho e correio eletrônico.

- A seguir deverão ser apresentados RESUMO (conforme norma ABNT NBR 6028 de novembro de 2003), ABSTRACT, com no máximo 150 palavras, e a indicação de 3 palavras-chave (keywords), também em inglês.

- As figuras, gráficos, fotos, fórmulas, esquemas, etc. deverão ser apresentadas no corpo do trabalho, no entanto, em separado, o autor deverá enviar o arquivo original, onde elas foram geradas. As fotos deverão ser encaminhadas em arquivo .tif (resolução de 300 dpi); os gráficos e demais figuras deverão ser enviados em formato original, em arquivo de Excel .xls ou .eps (resolução de 300 dpi).

- As referências citadas devem ser relacionadas ao final do texto, conforme Norma ABNT NBR 6023 de agosto de 2002.

- Com exceção dos resumos de dissertações e teses, os demais artigos serão submetidos a consultores científicos do Comitê Editorial.

4 Os artigos deverão ser enviados para a Fundação Escola Técnica Liberato Salzano Vieira da Cunha- Revista Liberato, rua Inconfidentes, 395, Caixa Postal 621, Novo Hamburgo, RS. CEP 93410 - 340. E-mail: revistaliberato@liberato.com.br - site: www.liberato.com.br.

Os editores reservam-se o direito de efetuar, quando necessário, pequenas alterações na formatação dos artigos, de modo a adequá-los às normas da Revista.