



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

**ESTUDO DO PROCESSO DE PIRÓLISE TERMOCATALÍTICA COMO  
ALTERNATIVA AO APROVEITAMENTO DO LODO DE ESGOTO DOMÉSTICO**

**Aluna: Luana Fagundes Teixeira**

**Orientadora: Dra. Glaucia Eliza Gama Vieira**

**PALMAS – TO  
2014**



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

**ESTUDO DO PROCESSO DE PIRÓLISE TERMOCATALÍTICA COMO  
ALTERNATIVA AO APROVEITAMENTO DO LODO DE ESGOTO DOMÉSTICO**

**Aluna: Luana Fagundes Teixeira**

**Orientadora: Dra. Gláucia 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  
2014**

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)**  
**Biblioteca da Universidade Federal do Tocantins**  
**Campus Universitário de Palmas**

---

T266e      Teixeira, Luana Fagundes

Estudo do processo de pirólise termocatalítica como alternativa ao aproveitamento de lodo de esgoto doméstico / Luana Fagundes Teixeira. - Palmas, 2014.

116f.

Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Tocantins,  
Programa de Pós-Graduação em Agroenergia, 2014.

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Glaucia Eliza Gama Vieira

1. Pirólise. 2. Lodo de esgoto. 3. Bio-óleo. I. Vieira, Glaucia Eliza  
Gama II. Universidade Federal do Tocantins. III. Título.

**CDD 628.2**

---

**Bibliotecária: Emanuele Santos**  
**CRB-2 / 1309**

**TODOS OS DIREITOS RESERVADOS – A reprodução total ou parcial, de qualquer forma ou por qualquer meio deste documento é autorizada desde que citada a fonte. A violação dos direitos do autor (Lei nº 9.610/98) é crime estabelecido pelo artigo 184 do Código Penal.**



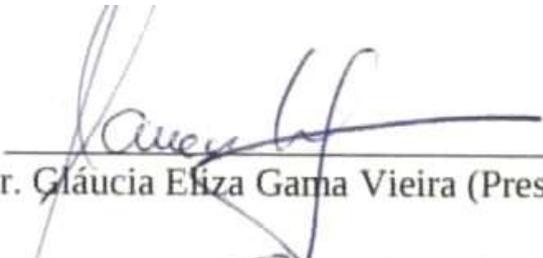
**UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS  
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE PALMAS  
PÓS-GRADUAÇÃO *SCRICTO SENSU* EM AGROENERGIA**

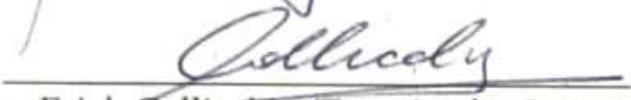
**FOLHA DE APROVAÇÃO**

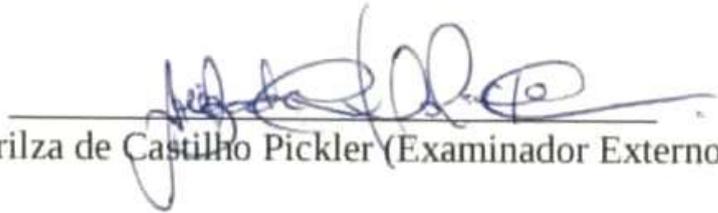
**ESTUDO DO PROCESSO DE PIRÓLISE TERMOCATALÍTICA COMO  
ALTERNATIVA AO APROVEITAMENTO DO LODO DE ESGOTO DOMÉSTICO**

**Aluna: Luana Fagundes Teixeira**

**Data Defesa: 13/05/2014**

  
Prof. Dr. Gláucia Eliza Gama Vieira (Presidente- UFT)

  
Prof. Dr. Erich Collicchio (Examinador Interno - UFT).

  
Prof. Dr. Arilza de Castilho Pickler (Examinador Externo – UFT)

## DEDICATÓRIA

À minha família, por todo amor e apoio.

## EPÍGRAFE

Nossa vida é um desafio diário e não há tréguas. É um "lapidar" constante, tirando tudo o que é excesso em nós.

Pe. Fábio de Melo

## AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a DEUS, que me ampara, me dá força para superar todas as dificuldades e me guia todos os dias.

Aos meus pais José Alexandre e Angela, por todo amor e dedicação, por todo esforço para sempre colocar a educação dos seus filhos como uma prioridade, pelos valores e admiração que eu sinto por vocês, que me conduzem para me tornar pessoa melhor a cada dia. Ao meu irmão Willyan, que amo incondicionalmente, pelas contribuições neste trabalho. Aos meus avôs David e Vicente (*in memoriam*), por todo amor e apoio. As minhas avós Vanda e Vicência por serem duas mulheres tão guerreiras e um exemplo de força pra mim.

Aos meus tios Edilmo e Maria, por quem tenho eterna gratidão por ter sempre a porta da sua casa aberta para me acolher em todos os momentos, por todo carinho e paciência durante todos esses anos. As minhas primas Elionete e Elieth pelo laço familiar de irmandade e amizade que é muito importante para mim.

A todos os meus tios e tias, especialmente a tia Simone, tia Vilma e tio Túlio, que mesmo estando distante, sempre fizeram tudo para me proporcionar o melhor e por todo carinho que vocês têm por mim.

Aos meus primos e primas, pela união e por sempre torcerem por mim. Agradeço especialmente a minha prima Caroline, pela amizade, pela cumplicidade e mesmo estando tão distante geograficamente acompanhou todas as etapas do meu mestrado. Ao meu primo Wemerson (*in memoriam*), que sei que ficaria muito feliz em me ver concluir mais essa etapa. As minhas primas Cristhal e Rafaella, que são meus amores e meu orgulho.

À minha orientadora professora Dr<sup>a</sup>. GlauCIA Eliza Gama Vieira, por acreditar que eu seria capaz de realizar esse trabalho, pela oportunidade, orientação, confiança, ensinamentos e paciência, obrigada.

Aos colegas do LEDBIO: Carlos Eduardo, Juliana, Carlos Magno, Sóstenes, Abimael, Ailton, Ruthe, Jordana, Roseanne e Gezer. Aos colegas que passaram pelo LEDBIO: Leandra, Iara, Murillo, Reginaldo, Aderlânio, Wesley, Dyego e Gerso, e em especial, a LÍgia e a Aymara, que são um presente na minha vida e sou grata por ajudarem diretamente na realização desse trabalho.

Aos meus amigos e amigas. A Diana pela amizade de tantos anos, pelo companheirismo durante as disciplinas do mestrado. A Juliane por me ouvir, me ajudar e por me incentivar. A Gabi e a Larissa pela compreensão nos momentos de ausência.

Ao professor Dr. Marcelo Pedroza pelo auxílio nas análises estatísticas.

Ao professor Dr. Jo Dweck, da UFRJ, por disponibilizar o laboratório e o equipamento de TG para realização das análises desse trabalho e por toda atenção e gentileza com todos do LEDBIO.

Ao professor Dr. Carlos Riehl, Adriana e Priscila, da UFRJ, pela realização das análises de FTIR desse trabalho no LEMA.

Aos professores do programa de mestrado em Agroenergia, pela dedicação e por compartilharem seu conhecimento.

Aos professores Dr. Erich Collicchio, Dr<sup>a</sup>. Arilza de Castilho Pickler e Dr. Sergio Donizeti Ascêncio por aceitarem participar deste trabalho avaliando e colaborando para o seu aprimoramento.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida durante a execução deste trabalho nos primeiros meses de curso. A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa durante o mestrado.

A FOZ/SANEATINS por disponibilizar o lodo da ETE Norte para realização deste trabalho, por contribuir e confiar em nosso trabalho.

E por todos aqueles que de alguma forma, direta ou indiretamente, contribuíram para o meu crescimento, muito obrigada.

## SUMÁRIO

<b>APRESENTAÇÃO .....</b>	<b>10</b>
<b>CAPÍTULO I - PIRÓLISE COMO ALTERNATIVA TECNOLÓGICA AO APROVEITAMENTO DO POTENCIAL ENERGÉTICO DO LODO DE ESGOTO...</b>	<b>11</b>
Resumo .....	12
Abstract.....	12
1. INTRODUÇÃO .....	12
2. USO DA BIOMASSA PARA PRODUÇÃO DE ENERGIA.....	13
3. LODO DE ESGOTO .....	14
3.1. OBTENÇÃO DO LODO DE ESGOTO.....	14
3.2. COMPOSIÇÃO E CARACTERÍSTICAS DO LODO DE ESGOTO .....	16
3.3. TRATAMENTO E DISPOSIÇÃO DO LODO DE ESGOTO .....	17
4. PIRÓLISE.....	18
5. PIRÓLISE TERMOCATALÍTICA .....	21
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	23
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	23
<b>CAPÍTULO II - OBJETIVOS.....</b>	<b>30</b>
OBJETIVO GERAL .....	31
OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	31
<b>CAPÍTULO III - APLICAÇÃO DO PROCESSO DE PIRÓLISE TERMOCATALÍTICA AO LODO DE ESGOTO .....</b>	<b>32</b>
Resumo .....	33
Abstract.....	33
1. INTRODUÇÃO .....	34
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
2.1. COLETA DAS AMOSTRAS DE LODO DE ESGOTO.....	35
2.2. SECAGEM E PREPARO DAS AMOSTRAS DE LODO DE ESGOTO .....	35
2.3. ANÁLISES IMEDIATAS .....	35
2.4. PODER CALORÍFICO SUPERIOR DO LODO DE ESGOTO .....	35
2.5. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER .....	36
2.6. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL .....	36
2.7. PIRÓLISE TERMOCATALÍTICA .....	36
2.7.1. Processo de pirólise.....	36
2.7.2. Planejamento experimental .....	37
2.8. CONSUMO ENERGÉTICO DO PROCESSO DE PIRÓLISE.....	38
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	39
3.1. ANÁLISES IMEDIATAS .....	39
3.2. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER .....	41
3.3. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL .....	42
3.4. RENDIMENTO DOS PRODUTOS OBTIDOS NA PIRÓLISE TERMOCATALÍTICA DE LODO .....	45

3.5. CONSUMO ENERGÉTICO DO PROCESSO DE PIRÓLISE.....	54
4. CONCLUSÃO .....	55
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	56

**CAPÍTULO IV – CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICO-QUÍMICA DO BIO-ÓLEO OBTIDO EM PIRÓLISE TERMOCATALÍTICA DE LODO DE ESGOTO DOMÉSTICO .....**

<b>DOMÉSTICO .....</b>	<b>61</b>
Resumo .....	62
Abstract.....	62
1. INTRODUÇÃO .....	62
2. MATERIAIS E MÉTODOS .....	63
2.1. COLETA, PREPARO DAS AMOSTRAS DE LODO DE ESGOTO E OBTENÇÃO DO BIO-ÓLEO .....	63
2.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIO-ÓLEO .....	64
2.3. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO BIO-ÓLEO .....	64
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	64
3.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA DO BIO-ÓLEO .....	64
3.2. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO BIO-ÓLEO .....	67
4. CONCLUSÃO .....	71
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	71
<b>ANEXOS.....</b>	<b>76</b>
ANEXO A.....	77
ANEXO B.....	82
ANEXO C.....	85
ANEXO D.....	94

## APRESENTAÇÃO

Em consequência aos benefícios esperados com a utilização dos biocombustíveis, instituições e empresas criaram uma série de metas ambiciosas quanto à utilização dos mesmos em substituição a utilização dos combustíveis fósseis. Como resultado, pesquisadores do mundo todo voltam esforços na investigação e desenvolvimento de tecnologias para produção de combustíveis renováveis a partir da biomassa.

Tecnologias de conversão termoquímica e termocatalítica de biomassas para obtenção de produtos com potencial energético são alvos de crescente interesse da comunidade científica, governos e indústria. Dentre elas, a pirólise aparece como uma das tecnologias de conversão térmica mais promissora na produção de combustíveis mais limpos.

O processo de pirólise pode ser definido como a degradação térmica de qualquer material orgânico na ausência de oxigênio, em uma faixa de temperatura a partir de 250°C, gerando quatro frações (bio-óleo, aquosa, sólida e gasosa) que podem ser utilizadas como combustíveis ou como produtos químicos para a indústria, sendo um caminho viável para a destinação de resíduos agrícolas, industriais e urbanos.

A fim de contribuir para a efetiva inserção da biomassa residual lodo de esgoto na cadeia produtiva de biocombustíveis e insumo químico industrial, este trabalho foi elaborado com a finalidade de obter os produtos a partir da pirólise do lodo de esgoto doméstico da Estação de Tratamento de Esgoto Norte (ETE Norte), localizada em Palmas-TO, visando à avaliação dos rendimentos e a caracterização do bio-óleo obtido no processo.

Esse trabalho foi dividido em cinco partes. Inicialmente, o capítulo I traz uma revisão bibliográfica acerca da obtenção e características do lodo de esgoto e processo de pirólise aplicado ao lodo como forma de aproveitamento e geração de produtos com maior valor agregado. O capítulo II trata dos objetivos gerais e específicos do trabalho. O Capítulo III traz a caracterização físico-química do lodo de esgoto doméstico, a análise do comportamento térmico da amostra e influência do catalisador por análise termogravimétrica (TG), aplicação do processo térmico e avaliação dos rendimentos dos produtos obtidos. O capítulo IV é referente a caracterização físico-química e química do bio-óleo obtido a partir da pirólise termocatalítica do lodo de esgoto. A quinta parte compreende os anexos com tabelas e figuras que apresentadas nos capítulos, bem como trabalhos publicados em anais de eventos.

## **CAPÍTULO I**

# PIRÓLISE COMO ALTERNATIVA TECNOLÓGICA AO APROVEITAMENTO DO POTENCIAL ENERGÉTICO DO LODO DE ESGOTO

Luana Fagundes Teixeira<sup>1</sup>  
Glaucia Eliza Gama Vieira<sup>2</sup>  
Arilza de Castilho Pickler<sup>3</sup>

## Resumo

O lodo de esgoto é uma biomassa residual abundante em todo o mundo resultante do tratamento de esgotos, é constituído por uma grande diversidade de componentes orgânicos e inorgânicos, tornando complexo seu tratamento pelas estações de tratamento de esgotos. Em um cenário onde a produção de lodo tende a crescer nos últimos anos, devido ao aumento do número de esgotos tratados e as limitações dos meios de descarte existentes de lodo, leva a necessidade de rotas alternativas para o aproveitamento tecnológico desse resíduo, nesse contexto, o processo de pirólise representa uma tecnologia promissora que permite a produção de quatro frações com potencial energético: bio-óleo, aquosa, sólida e gasosa. Este artigo analisa sobre o aspecto científico e tecnológico o avanço da aplicação do processo de pirólise ao lodo residual doméstico como uma tecnologia alternativa para produção de compostos com fins energéticos.

**Palavras chave:** Lodo de esgoto. Pirólise. Alternativa energética

## Abstract

*Sewage sludge is an abundant biomass waste worldwide resulting from sewage treatment plants, consists of a wide variety of organic and inorganic components, making the complex treatment of sewage treatment plants. In a scenario where the sludge production tends to grow in recent years, due to the increased number of treated sewage and limitations of existing means of sludge disposal, leads to the need for alternative routes for the technological use of this waste, in this context, the pyrolysis process is a promising technology that allows production of four fractions with energetic potential: bio-oil, water, gas and solid. This article analyzes on the scientific and technological advancement aspect of the application of pyrolysis to domestic waste sludge as an alternative technology for the production of compounds for energy purposes process.*

**Keywords:** Sewage sludge. Pyrolysis. Alternative energy

## 1. INTRODUÇÃO

A demanda energética está crescendo rapidamente devido ao aumento da população e seu desenvolvimento tecnológico. A população mundial dedicou-se as indústrias de carvão e petróleo, no entanto, a exploração não controlada das reservas naturais e os impactos causados pelas emissões de gases levaram a busca por formas de produção sustentável de energia, fazendo com que as fontes de energia renováveis tenham papel fundamental no cenário

<sup>1</sup> Mestranda em Agroenergia na Universidade Federal do Tocantins (UFT), Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustíveis (LEDBIO), Palmas-TO. E-mail: luanafagundes1@gmail.com

<sup>2</sup> Doutora em Química, professora adjunto e pesquisadora da Universidade Federal do Tocantins (UFT), coordenadora do Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustíveis (LEDBIO), Palmas-TO. E-mail: glauciaeliza@uft.edu.br

<sup>3</sup> Doutora em Química, consultora técnica no Centro de Pesquisas da Petrobras (CENPES), Rio de Janeiro-RJ. E-mail: arilzapickler@globo.com

energético, ambiental e socioeconômico (DEMIRBAS, 2008). Sua geração e uso eficiente se mostram como um dos grandes desafios da sociedade contemporânea (BRIDGWATER, 2012).

Dentre as tecnologias relacionadas à geração de energia mais limpa, a utilização da biomassa é um desafio promissor, pois além de permitir seu aproveitamento, possibilita a obtenção de produtos de valor agregado, o que reflete uma economia atraente e solução tecnológica (GONZÁLEZ et al., 2009).

Os resíduos gerados nas mais variadas atividades econômicas vêm se tornando um problema com a crescente produção e prestação de serviços, levando cada vez mais a busca por adoção de técnicas de destinação, buscando benefícios energéticos e ambientais.

A disposição do lodo de esgoto, resíduo produzido pelo tratamento dos esgotos, tem despertado atenção devido ao aumento do número de estações de tratamento de águas residuais (FONTES et al., 2009).

O processo de pirólise aplicado ao lodo se mostra como uma alternativa promissora, consistindo na decomposição química da biomassa, que gera produtos com valores agregados, tais como bio-óleo, gases e carvão, que possuem elevado potencial energético (VIEIRA et al., 2009; 2011; PEDROZA et al., 2010).

O presente trabalho aborda a geração do lodo de esgoto, suas características e formas de disposição, bem como uma alternativa para a destinação viável e tecnológica desse resíduo através da aplicação do processo de pirólise.

## **2. USO DA BIOMASSA PARA PRODUÇÃO DE ENERGIA**

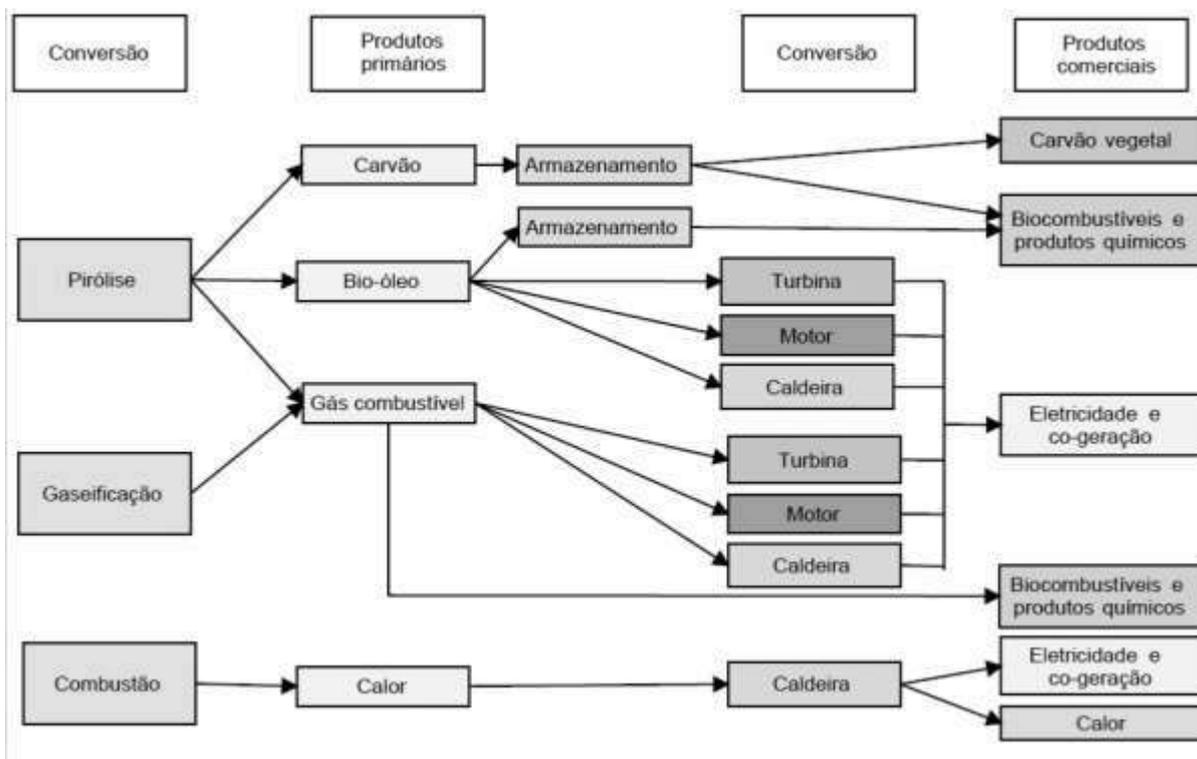
Do ponto de vista energético, biomassa é todo recurso renovável proveniente de matéria orgânica, tanto de origem animal quanto vegetal, que pode ser utilizado na produção de energia (MARCONATO; SANTINI, 2008).

Os recursos biomássicos incluem três grupos: vegetais não lenhosos (sacarídeos, celulósicos, amiláceos, oleaginosas e aquáticas), vegetais lenhosos (provenientes da madeira) e resíduos orgânicos (resíduos agropecuários, resíduos urbanos e resíduos agroindustriais) (FONTES, 2011).

A biomassa pode ser considerada como a fonte de energia renovável mais popular, uma vez que possui disponibilidade local, de forma atrativa e abundante, e é tecnicamente flexível na produção de energia (CAO; PAWLOWSKI, 2012). Sua utilização depende de seus constituintes químicos e suas propriedades físicas (MARTINI, 2009). Sua conversão pode ser realizada por diversos processos, sendo eles térmicos, biológicos ou físicos (BRIDGWATER, 2012).

Dentre as variadas formas de aproveitamento energético da biomassa, os processos termoquímicos possibilitam a obtenção de produtos com maior potencial e propriedades energéticas. Os mais utilizados são a combustão, a gaseificação e a pirólise (ADÃO, 2006).

Distingue-se gaseificação, combustão e pirólise tanto pela quantidade de oxidante utilizado quanto pelos produtos de interesse gerados. Enquanto a pirólise é efetuada na ausência de agente oxidante e a combustão com excesso desse produto, a gaseificação utiliza entre 20 e 40% do oxigênio necessário para a combustão total. Como produtos de interesse, a pirólise produz compostos líquidos, sólido e gasoso. Já a combustão é efetuada para aproveitamento de calor, gerando subprodutos gasosos, essencialmente CO<sub>2</sub> (gás carbônico) e H<sub>2</sub>O (vapor de água) e a gaseificação visa à obtenção de vetores energéticos gasosos, principalmente H<sub>2</sub> e CO do gás de síntese (VIEIRA, 2004; FONTES et al., 2012). Os processos de conversão térmica da biomassa, assim como os produtos obtidos a partir de cada um deles e possíveis aplicações, são apresentados na Figura 1.



**Figura 1.** Produtos obtidos através da conversão térmica da biomassa e possíveis aplicações  
Fonte: Adaptado de Bridgwater (2012)

A investigação tecnológica tem otimizado continuamente os sistemas de conversão de biomassa, buscando ampliar suas possibilidades efetivas de utilização (TEIXEIRA; LORA, 2004). A avaliação do seu potencial termoquímico para produção de energia requer análises das características térmicas e químicas de diferentes classes de matérias-primas quando suas condições de processo são variáveis (BABU, 2008).

### 3. LODO DE ESGOTO

#### 3.1. OBTENÇÃO DO LODO DE ESGOTO

O esgoto sanitário, segundo a norma brasileira NBR 9648 (ABNT, 1986), é o despejo líquido constituído de esgoto doméstico e industrial, água de infiltração e a contribuição pluvial parasitária. Sua constituição é de aproximadamente 99,9% de água e uma fração de 0,1% de sólidos, fração esta que torna seu tratamento necessário (BRAGA, 2005).

No tratamento de esgotos são gerados os seguintes subprodutos sólidos: material degradado, areia, espuma, lodo primário e lodo químico (caso haja etapa de tratamento físico-química). Devido ao maior volume e massa gerados, em relação a todos os subprodutos sólidos, o lodo se mostra como uma maior problemática, principalmente devido ao seu gerenciamento (VON SPERLING; GONÇALVES, 2001). O funcionamento de uma Estação de Tratamentos de Esgoto (ETE), localizada na cidade de Palmas-TO, é apresentado pela Figura 2.

O tratamento é dividido em primário (grade, caixa de areia e caixa de gordura), secundário em um reator anaeróbico de fluxo ascendente, e terciário em uma lagoa facultativa. Após o tratamento, o lodo gerado segue para o leito de secagem e o efluente segue para um córrego.

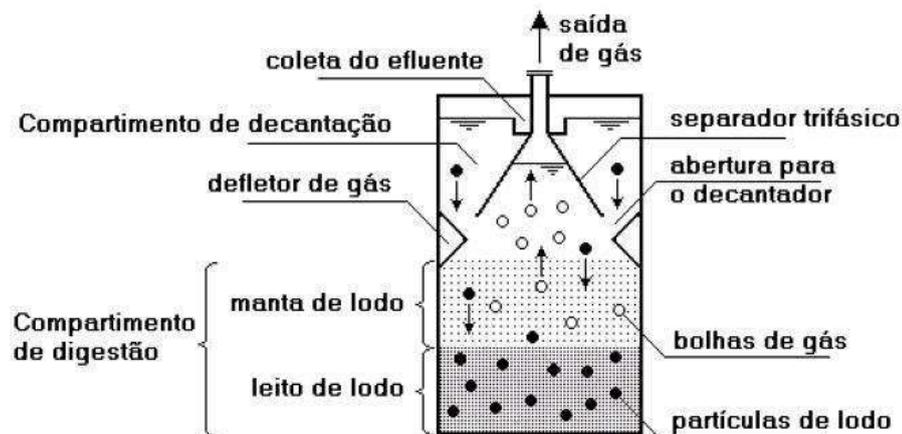


**Figura 2.** Diagrama de funcionamento de uma ETE (Estação de Tratamento de Esgotos) localizada em Palmas-TO

Fonte: Colen (2011)

A base da grande parte dos sistemas de tratamento de esgotos é a estabilização biológica, onde os microrganismos desempenham diversas funções, principalmente as relacionadas com a transformação da matéria orgânica e inorgânica em gás, e na produção de lodo, na ausência ou presença de oxigênio (MÉNDEZ et al., 2005). Em cada sistema por sua vez, é obtido um lodo característico que pode ser de modo geral denominado anaeróbio ou aeróbio (MOCELIN, 2007). Em estações de tratamento de esgoto de alta capacidade, dentre os sistemas de tratamento, o mais utilizado é a digestão anaeróbica (FONTS et al., 2009).

Esse tratamento é normalmente realizado em Reatores Anaeróbios de Fluxo Ascendente (RAFA), mais conhecido como reator UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*), por ter um custo de implantação e operação relativamente baixo e alta eficiência, além de favorecer o metabolismo microbiano e a decomposição da matéria orgânica (COLEN, 2011). Basicamente constituído por uma câmara inferior de digestão e por um dispositivo superior de separação de gases, sólidos e líquidos, segue na Figura 3, o desenho esquemático de um reator UASB, ou RAFA, utilizado no sistema de tratamento de esgotos.



**Figura 3.** Esquema de um reator UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*)

Fonte: ADEQUAR (2011)

Basicamente as fontes de geração de lodo numa estação de tratamento de esgoto são as unidades de operações primárias, secundárias ou biológicas do processo de tratamento de esgoto (CORREIA, 2009).

O lodo primário, ou lodo bruto, é proveniente do decantador primário, composto pelos sólidos sedimentáveis do esgoto. É caracterizado como um lodo altamente suscetível à putrefação, com produção de odores desagradáveis contém elevadas concentrações de patógenos e é de fácil digestão sob condições adequadas de operação (ANDREOLI; PINTO, 2001; ANDREOLI et al., 2001; VON SPERLING, 2005).

O lodo secundário ou biológico é resultante da etapa biológica do tratamento de esgotos, onde ocorre a conversão dos produtos do efluente primário (MOCELIM, 2007). Uma grande variedade de microrganismos como bactérias, protozoários, fungos e outros entram em contato com o material orgânico contido nos esgotos, de tal forma que este passa a ser utilizado como alimento pelos microrganismos. Ou seja, é uma forma de acelerar os mecanismos de degradação que ocorrem naturalmente nos corpos receptores. Assim, a decomposição dos poluentes orgânicos degradáveis é alcançada, em condições controladas, em intervalos de tempo menores do que os sistemas naturais (VON SPERLING, 2005).

### 3.2. COMPOSIÇÃO E CARACTERÍSTICAS DO LODO DE ESGOTO

O lodo é composto basicamente por água, matéria orgânica, macronutrientes, micronutrientes, microrganismos patógenos e compostos poluentes (BETTIOL; CAMARGO, 2006). Apesar do lodo de esgoto ser constituído na maior parte das etapas do seu manuseio por mais de 95% de água, apenas por conversão é designado por fase sólida, visando distingui-lo do fluxo da fase líquida nas estações de tratamento de esgotos (VON SPERLING; GONÇALVES, 2001).

O lodo possui características variáveis devido ao uso indiscriminado de diversos produtos químicos, como os empregados na higiene humana (JINDAROM et al., 2007). Sua composição esta diretamente relacionada ao nível sociocultural da população, apresentando assim, uma constituição bastante heterogênea (SERENOTTI, 2009).

A fração sólida do lodo de esgoto doméstico é formada por cerca de 70% de compostos orgânicos (proteínas, carboidratos, gordura, etc.) e 30% de componentes inorgânicos (areia, sais, metais, etc.) (MELO; MARQUES, 2006), bem como microrganismos (bactérias, fungos, protozoários, vírus, helmintos, entre outros) (VON SPERLING, 2005). O teor de nutrientes e carbono característicos de dois tipos de lodo de esgoto é apresentado pela Tabela 1

**Tabela 1.** Teor de nutrientes e carbono em diferentes tipos de lodo no Brasil (% de matéria seca)

Tipo de lodo	C	N	P	K	Ca	Mg
Aeróbio	32,1	4,19	3,7	0,36	1,59	0,6
Anaeróbio	20,1	2,22	0,67	0,95	0,83	0,3

Fonte: Andreoli et al. (2001)

Sua matéria orgânica é constituída predominantemente de resíduos domésticos e uma mistura complexa de gorduras, proteínas, aminoácidos, açúcares, celulose, substâncias húmicas e microrganismos, assim como seus produtos de biotransformação gerado na estação de tratamento de esgotos (ETE) (MOCELIN, 2007).

No teor de material inorgânico, os principais elementos inerentes que são responsáveis pelo seu teor de cinzas em base seca são Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, S e Si, juntamente com

pequenas quantidades de Cl, Cu, Ti e Zn. Estes elementos podem existir na forma de óxidos, silicatos, carbonatos, sulfatos, cloretos e fosfatos (SHAO et al., 2010).

Em relação aos metais pesados, esses são elementos químicos caracterizados por sua alta densidade e sua natureza não-degradável (BAIRD, 2002), determinadas concentrações e tempo de exposição oferecem risco à saúde pública e ao meio ambiente (OLIVEIRA, 2006). A composição do lodo de esgoto, em termos de metais pesados, varia com o nível socioeconômico e cultural da população, o grau de industrialização da região e o percentual que os esgotos industriais representam no total de esgotos gerados e tratados (TSUTIYA, 2001).

Em análises de lodo de esgoto anaeróbico produzido na cidade de Palmas-TO, os principais metais encontrados e suas respectivas proporções foram: Fe (63,6%), Ca (12,7%), Si (8,4%), S (4,7%), Ti (3,3%), Zn (2,7%), K (1,4%), Ba (1,1%), Cu (0,8), Zr (0,5%) e Sr (0,2%) (PEDROZA, 2011).

### 3.3. TRATAMENTO E DISPOSIÇÃO DO LODO DE ESGOTO

As etapas de tratamento e disposição final do lodo de esgoto representam operações complexas em uma estação de tratamento de esgotos (OLIVEIRA et al., 2006), principalmente devido a sua constituição complexa e heterogênea (METCALF; EDDY, 2003).

O tratamento do lodo em uma ETE visa basicamente reduzir o teor de material orgânico biodegradável, a concentração de organismos patogênicos e a quantidade de água (VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994). Suas principais etapas e respectivas finalidades são: (i) Adensamento ou espessamento: redução da umidade, e conseqüentemente seu volume, através da concentração dos sólidos; (ii) Estabilização: redução da matéria orgânica; (iii) Condicionamento: adição de produtos químicos como coagulantes, com a finalidade de facilitar a desidratação; (iv) Desaguamento ou desidratação: retirada da água através de processos naturais ou mecânicos; (v) Higienização: remoção dos organismos patogênicos; (vi) disposição final: destinação final dos subprodutos (VON SPERLING, 2005).

O gerenciamento do lodo possui um custo que representa entre 20 e 60% dos gastos totais de operações de uma ETE. Não obstante, uma má gestão do lodo pode comprometer os benefícios sanitários e ambientais que são esperados do tratamento (ANDREOLI et al., 2001). Devido às grandes quantidades geradas, o tratamento e a disposição final do lodo é um dos maiores problemas enfrentado pelas engenharias no tratamento de esgotos (METCALF; EDDY, 2003; VON SPERLING; GONÇALVES, 2001).

Existem diversas formas de disposição deste resíduo, dentre eles as principais são o aterro sanitário, uso agrícola e a incineração (CORREIA, 2009). A forma mais comum de disposição de lodo de esgoto no Brasil é o aterro sanitário, entretanto, a principal preocupação com essa prática é a geração de gases, contendo altas concentrações de metano (CH<sub>4</sub>) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) (VIEIRA et al., 2011).

A disposição do lodo de esgoto em aterros requer ainda um grande espaço físico, além de representar perigo para o meio ambiente se o solo não for selado adequadamente, evitando a lixiviação dos compostos nocivos (INGUANZO et al., 2002). A incineração ocasiona uma redução significativa no volume de lodo, porém, durante o processo pode ocorrer emissões para atmosfera, solo e água (HOSSAIN et al., 2009).

A destinação do lodo de esgoto através da sua utilização na agricultura como forma de fertilizante é uma alternativa vantajosa por ser uma importante fonte de matéria orgânica, macronutrientes e micronutrientes (CORREIA, 2009). No entanto, essa prática é limitada pela capacidade de absorção do solo e a potencial poluição por emissões do ar e da água (IGUANZO et al., 2002).

A concentração total, a biodisponibilidade e mobilidade dos metais pesados são fatores limitantes ao uso do lodo de esgoto na agricultura (OLIVEIRA, 2006). Os metais pesados como Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, dentre outros que estão presentes, sofrem diversas reações químicas no solo como: adsorção na superfície de argila; complexação com ácidos húmicos e ligantes orgânicos e inorgânicos; precipitação como carbonatos, hidróxidos, sulfetos e outros; oxidação e redução. O equilíbrio químico destas reações define a disponibilidade e toxidez para as plantas, a solubilidade e a lixiviação no solo (CHAGAS, 2000).

O termo “lodo” tem sido empregado para denominar os subprodutos sólidos do tratamento de esgoto, também designado como “biossólido”. Contudo, para que esse termo possa ser adotado é necessário que suas características químicas e biológicas sejam compatíveis com uma forma de utilização produtiva. O termo “biossólido” é uma forma de ressaltar os seus aspectos benéficos, valorizando a utilização produtiva, em comparação com uma disposição final improdutiva, por meio de aterros, deposição superficial no solo ou incineração (VON SPERLING, 1996).

O lodo de esgoto gerado em estações de tratamento de esgoto (ETE) é um resíduo orgânico abundante em material volátil, podendo assim ser utilizado como matéria-prima para a obtenção produtos com características combustíveis através de técnicas de conversão térmica (VIEIRA et al., 2009). Dessa forma, o emprego de tratamentos térmicos se mostra como uma alternativa ambientalmente vantajosa a ser utilizada no reaproveitamento de biossólidos (VIEIRA et al., 2011).

A necessária e crescente ampliação da quantidade de esgotos tratados gerará um grande e inevitável aumento da produção de lodo no Brasil. Embora a tendência seja a aplicação de tecnologias que se reflitam em menor produção de lodo, não se pode descartar o emprego dos sistemas convencionais, que sabidamente geram quantidades apreciáveis de lodos. Diversas tecnologias estão sendo desenvolvidas e representam formas viáveis de aplicação deste biossólido, dentre elas o processo de pirólise (VIEIRA, 2004; KARAYILDIRIM et al., 2006).

#### 4. PIRÓLISE

A pirólise tem sido adotada como uma forma vantajosa para eliminação de resíduos orgânicos industriais e urbanos, considerando seu crescente e positivo desenvolvimento para produção de combustíveis (BRIDGWATER, 2012).

O lodo de esgoto é um resíduo abundante em todo o mundo, o que torna a aplicação do processo de pirólise de grande interesse, especialmente devido à possível escassez de combustíveis fósseis como matéria-prima para obtenção de compostos energéticos (FONTS et al., 2009).

A pirólise é definida como um processo de degradação térmica de qualquer material na ausência um agente oxidante (VIEIRA, 2000; 2004; VIEIRA, et al. 2009; 2011). Tem sido empregada no aproveitamento de resíduos sólidos urbanos e industriais na Europa e nos Estados Unidos em escala piloto e industrial desde meados dos anos 70, e mais recentemente no Brasil em escala laboratorial (VIEIRA, 2004).

Na década de 80, houve um notável avanço na compreensão da conversão por processo de pirólise, através dos pesquisadores Dr. Ernest Bayer e Dr. Mohamed Kutubuddin, que desenvolveram o processo denominado *Low Conversion Temperature* (LTC), que se trata de um processo à baixas temperaturas (380 - 450°C) em atmosfera inerte (PICKLER, 2003).

Um reator foi desenvolvido com o objetivo inicial de reaproveitar lodo de estações de tratamento de efluentes urbanos e industriais para obtenção de óleo, carvão, gás com potencial utilização comercial (VIEIRA et al. 2001). Tendo sido adotada com mais ênfase nos último s

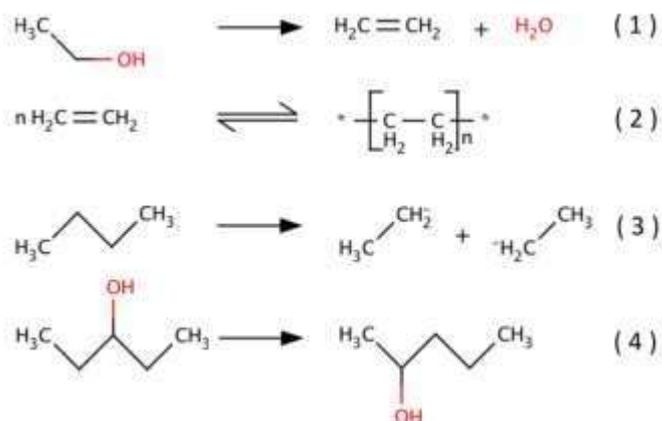
20 anos, podendo ser considerada relativamente nova quando comparada com outras áreas como a petroquímica, produtos naturais e síntese (VIEIRA, 2000; 2004).

Nas últimas décadas, esse processo vem sendo desenvolvido e aperfeiçoado objetivando encontrar uma faixa de temperatura ótima que favoreça a obtenção de óleo, carvão e compostos de interesse (DOMINGUÉZ et al. 2005).

A pirólise acontece em cinco etapas: na primeira etapa ocorre a transferência de calor do forno para a fonte de biomassa levando a um aquecimento inicial; Na segunda etapa, tem-se a liberação de compostos voláteis e formação de resíduo sólido devido ao aumento da temperatura; No terceiro momento, ocorre a transferência de calor entre os compostos voláteis, ainda não pirolisados, que após condensação, resultam na fase aquosa; Na quarta etapa, os componentes voláteis condensados originam o bio-óleo e o resíduo sólido dá origem ao resíduo carbonoso; Por fim, na etapa final, devido às interações auto-catalíticas, ocorrem reações secundárias (VIEIRA, 2004).

Durante seu processo fragmentos são formados através das reações de desidrogenação, desidratação, desoxigenação e descarboxilação. Esses fragmentos, uma vez gerados, são rearranjados em novos compostos por meio de reações como condensação, ciclicação e polimerização (SOLTES; ELDER, 1983). Alguns exemplos de reações que ocorrem durante a pirólise são representadas na Figura 4.

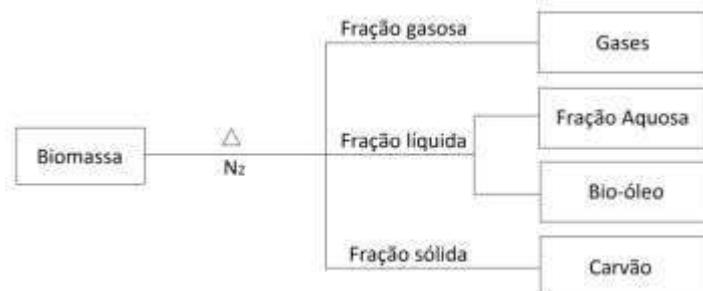
Compostos aromáticos podem ser formados por condensação e ciclicação de fragmentos intermediários instáveis. Com o processo polimerização, combinações de um grande número de moléculas ocorrem, formando assim, moléculas maiores. Os compostos mais propensos à polimerização são os não-saturados, sendo as reações exotérmicas (SOLTES; ELDER, 1983). Com o processo de craqueamento há a formação de gases e líquidos de baixo peso molecular devido à transformação destrutiva de determinados compostos que aparecem nas primeiras fases da pirólise (ROCHA et al., 2004).



**Figura 4.** Representação de reações que ocorrem durante o processo de pirólise: (1) desidratação; (2) polimerização; (3) fragmentação; (4) rearranjo

Fonte: Dickerson e Soria (2013)

Sendo assim, durante a pirólise são obtidos produtos que são gerados em diferentes proporções a partir do rompimento térmico das ligações. O principal objetivo no processo de pirólise é a obtenção de produtos com densidade energética mais alta e melhores propriedades do que àquelas da biomassa inicial (VIEIRA, 2004). A figura 5 mostra um esquema com os produtos obtidos no processo de pirólise.



**Figura 5.** Produtos gerados no processo de pirólise

A temperatura, a taxa de aquecimento e o tempo de residência da biomassa são os principais parâmetros de processo que influenciam significativamente a composição e o rendimento dos produtos obtidos (BRIDGWATER, 2003). A decomposição termoquímica da biomassa resulta em uma mistura complexa de compostos, presentes em diferentes quantidades, como: ácidos, álcoois, compostos carbonílicos, ésteres e fenóis (VIEIRA et al., 2009).

O bio-óleo, ou óleo pirolítico, obtido por pirólise é um líquido de coloração marrom escura, odor característico e sua composição está relacionada, dentre outros fatores, com o tipo de biomassa utilizada e as condições de processo (BRIDGWATER, 2003). Esse óleo pode ser transportado e armazenado para geração de calor em caldeiras como óleo combustível, usado na substituição de fenol petroquímico ou pode ser fracionado para produzir derivados da química fina e indústria de energia (VIEIRA, 2004).

A fração aquosa é constituída por uma mistura homogênea composta por água e substâncias orgânicas de polaridade média e alta que volatilizam durante o processo de pirólise (MARTINI, 2009).

A fração sólida é formada por compostos de carbono e inorgânicos, como óxidos, metais agregados, dependendo da natureza da biomassa aplicada no processo (MARTINI, 2009; VIEIRA et al., 2009). Pode ser utilizado para a produção de carvão ativado, um excelente composto empregado na adsorção de compostos inorgânicos e orgânicos (MENEDEZ et al., 2004).

A mistura de gases gerada no processo de pirólise é formada pelos componentes CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, e hidrocarbonetos de pequenas cadeias carbônicas. Esses gases podem ser utilizados para produção de calor e geração de energia, podendo ser aproveitados ou usados na produção de energia no próprio processo de pirólise de biomassa ou para a secagem das matérias-primas (SÁNCHEZ et al., 2009).

A pirólise do lodo também se mostra interessante por permitir a recuperação de um óleo com baixas emissões de NOx e SOx, ao contrário dos óleos combustíveis derivados de petróleo, além de evitar a formação de combinações orgânicas tóxicas como dioxinas, com baixo custo operacional, quando comparada a técnica de incineração (WERTHER; OGADA, 1999).

Lutz et al. (2000) pirolisaram três tipos de lodos: lodo doméstico do sistema de lodos ativados; lodo doméstico de digestor anaeróbio e lodo de uma indústria de verniz. O reator pirolítico operou em sistema de batelada à 380 °C, com um tempo de retenção de 3 horas em atmosfera de nitrogênio. O lodo ativado apresentou o maior rendimento na obtenção de óleo (31,4%), seguido do lodo industrial (14,2 %) e do lodo digerido (11%).

Vieira (2004) realizou pirólise de lodo petroquímico e classificou a fração orgânica, o bio-óleo, em óleo combustível e aromático, podendo ser empregado na geração de energia a partir da sua queima ou pode ser fracionado. O óleo aromático obtido no processo pode ser testado para a fabricação de derivados sintéticos.

Sanchez et al. (2009) pirolisaram lodo de esgoto anaeróbio em reator de leito fixo nas temperaturas de 350, 450, 550 e 950°C, e concluíram que com o aumento da temperatura de 350 para 950°C, houve um decréscimo nos rendimentos de bio-óleo de 10 para 9% e carvão de 52 para 39%, enquanto houve aumento nos rendimentos dos gases de 20 para 32% e da fração aquosa de 18 para 20%.

Vieira et al. (2009) submeteram o lodo de uma indústria petroquímica ao processo de conversão a baixa temperatura (LTC) em dois modos: contínuo e batelada, sendo produzido óleo pirolítico (contínuo: 14% de rendimento; batelada: 40% de rendimento); carvão (contínuo: 46% de rendimento; batelada: 56% de rendimento); gás e água. O óleo pirolítico foi analisado por CG/EM, e os principais componentes identificados foram: tolueno, etil benzeno, estireno, isopropil benzeno, alfa-metilestireno, butanonitrila e 1,3- bifenil propano.

A pirólise de lodo doméstico ativado foi investigada por Shen e Zhang (2003) sob condição inerte, em reator de leito fluidizado, temperatura variando de 300 a 600°C e tempo de residência dos gases de 1,5 a 3,5 segundos, a fim de se maximizar o rendimento em óleo, que alcançou o seu máximo (30%) a 525°C, no tempo de residência de 1,5 s.

Há um crescente desenvolvimento de tecnologias para produção de combustíveis através de conversão por pirólise. Segundo Bridgwater (2012), existem 14 empresas atuantes com plantas industriais em funcionamento, totalizando uma capacidade de processamento de mais de 500 ton/dia, em países como Canadá, China, Estados Unidos, Alemanha, Reino Unido, entre outros.

A principal vantagem deste processo consiste na possibilidade de estocagem da fração líquida orgânica (bio-óleo) e da fração sólida obtida, além da reutilização destes produtos para fins energéticos, ou como matéria prima para obtenção de outros produtos sintéticos, como resinas e adsorventes (BAYER et al., 1980).

## 5. PIRÓLISE TERMOCATALÍTICA

O processo de pirólise pode ser térmico ou catalítico, ambos são realizados da mesma forma, no entanto, a pirólise termocatalítica acontece na presença de substâncias como óxidos metálicos, carbonatos, sulfatos, ou zeólitas como  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Y-ZSM-5, que agem como catalisadores, permitindo que as transformações de matérias-primas em determinado processo sejam otimizadas (KIM; PARKER, 2008; PARK et al., 2010; COSTA, 2006).

No processo de pirólise, a presença de catalisadores sólidos, possivelmente, afeta o rendimento dos produtos obtidos, já que podem facilitar ou dificultar determinadas etapas do processo (LUZ JUNIOR, 2010). O uso de catalisadores na pirólise pode resultar em otimização no tempo da reação, provocar a indução dos reagentes e obtenção de maiores quantidades de produtos desejados devido à formação de novos intermediários e pela seletividade química (SANTOS, 2007).

Sua utilização em processos com a finalidade de melhorar seus produtos é bastante explorado, todavia, poucos estudos foram feitos abrangendo o processo de pirólise em presença de catalisadores, seus efeitos e mecanismos, sendo também chamado pirólise termocatalítica (ALMEIDA, 2008; BRIDGWATER, 2012; FONTS et al., 2012; DICKERSON; SORIA, 2013).

Alguns estudos tem realizado a conversão catalítica de triglicerídeos e ácidos graxos, levando em consideração que estes são constituintes do lodo de esgoto, mostrando diferentes vias de decomposição produzindo compostos alifáticos como alcanos e alcenos, utilizando alumina como catalisador (MAHER; BRESSLER, 2007).

Yang et al. (2006) investigou a pirólise catalítica de resíduos de óleo de palma de acordo com seus três principais componentes (hemicelulose, celulose e lignina), através de

análise termogravimétrica e observou que a presença de  $K_2CO_3$  promoveu degradação da celulose a temperaturas mais baixas e inibiu a perda de massa de hemicelulose.

Shie et al. (2002) pesquisaram a influência da adição de compostos de alumínio e ferro na pirólise catalítica de borra de petróleo, utilizando termogravimetria (TG). Para o aumento de conversão, os catalisadores atuaram com maior eficiência na seguinte ordem:  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O > Fe_2O_3 > AlCl_3 > FeSO_4 \cdot 7H_2O > Al_2O_3 > FeCl_3 > Al > Fe >$  sem aditivos. Os resultados indicaram que a degradação de borra de petróleo com catalisadores pode ser realizada a uma temperatura mais baixa para conseguir a mesma degradação (conversão) em relação à amostra sem adição de catalisador.

A Tabela 3 apresenta de forma resumida características como, o tipo de catalisador utilizado, a temperatura do processo de pirólise, tipo de reator e o objetivo principal de estudos de pirólise catalítica de lodo de esgoto.

**Tabela 3.** Síntese de estudos sobre pirólise termocatalítica de lodo de esgoto doméstico

Referência	Catalisador	Temperatura (°C)	Reator de pirólise	Objetivo
Beckers et al. (1999)	Zeólita	600	Reator de leito fluidizado	Efeito do catalisador na distribuição dos produtos
Stambach et al (1989)	Zeólita	450-650	Reator de leito fluidizado	Aumento do rendimento e qualidade da fração líquida obtida
Guang et al. (2006)	$CuSO_4$ ; $Fe_2O_3$	300-600	Forno rotativo	Diminuir a temperatura de processo e efeitos sobre distribuição dos produtos
Park et al. (2010)	$CaO$ ; $La_2O_3$ ; $CaO/Al_2O_3$ ; $La_2O_3/Al_2O_3$	400-550	Reator de leito fluidizado e leito fixo	Redução do teor de cloro no bio-óleo
Alexandre (2013)	$CaO$	450-550	Reator de leito fixo	Avaliar o rendimento das frações e atividade catalítica
Azuara et al. (2013)	$Y-Al_2O_3$	450-550 400-500	Reator de leito fluidizado Reator de leito fixo	Avaliar o efeito do catalisador na distribuição dos produtos
Cao et al. (2014)	$Ni/Al_2O_3$	650	Reator de leito fixo	Produção gás de síntese

Shao et al. (2010) investigou o efeito de óxidos metálicos ( $Al_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$  e  $ZnO$ ) na pirólise de lodo de esgoto, através de análise termogravimétrica (TG), desde a temperatura ambiente até  $800^\circ C$ , e observaram que a presença de  $ZnO$  pode ter inibido a decomposição do material orgânico, gerando assim maior quantidade de resíduos só lidos, ao passo que o  $Al_2O_3$ ,  $CaO$ , e  $TiO_2$  promoveram maior degradação da matéria orgânica. De forma geral, a adição de  $Al_2O_3$  apresentou pouco efeito positivo sobre a conversão na pirólise de lodo de esgoto, já a adição de  $Fe_2O_3$  melhorou a degradação da hemicelulose, enquanto

pode inibir a decomposição da celulose e da lignina. Observaram ainda que, todos os óxidos de metais estudados promovem uma maior decomposição inicial da amostra de lodo de esgoto.

Bedyk et al. (2009) avaliou a adição de CaO em processo de pirólise de lodo de esgoto e constatou uma maior conversão de material carbonáceo em fração gasosa. Segundo Shao et al. (2010) a utilização de CaO como catalisador na pirólise de lodo de esgoto doméstico favoreceu a degradação da hemicelulose e da lignina. No entanto, inibiu a degradação da celulose e prolongou o tempo de pirólise.

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O lodo de esgoto, principal resíduo gerado pelas estações de tratamento de esgotos doméstico, é constituído por uma complexa mistura heterogênea de matéria orgânica, componentes inorgânicos e microrganismos. Atualmente as principais formas de descarte do lodo são o uso agrícola, a incineração e a disposição em aterros, no entanto, com o potencial fator de poluição do lodo de esgoto residual tem-se estudado novas rotas tecnológicas que possibilitem uma solução ambientalmente satisfatória para sua gestão. A aplicação do processo pirólise apresenta-se como uma potencial alternativa a destinação do lodo de esgoto, possibilitando a utilização do bio-óleo na indústria química, de materiais e na geração de energia, assim como o aproveitamento da fração sólida e gasosa obtida no processo. O rendimento e as propriedades das frações obtidas no pirólise estão relacionadas principalmente às características do lodo de esgoto e as condições de processo.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADÃO, D. C. **Avaliação físico-química de bio-óleo e biocombustível como aditivo para combustíveis fósseis.** 2006. 67 f. Dissertação (Mestrado em Química dos recursos naturais). Departamento de Química. Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2006.

ADEQUAR. Wetland como unidade complementar do tratamento de esgotos do bairro Jacuí em João Monlevade - MG. 2011. Disponível em: <<http://adequarliamb.blogspot.com.br/2011/07/estudo-de-viabilidade-tecnicapara.html>> Acesso em: junho de 2013.

ALEXANDRE, G. P. **Avaliação da produção de bio-óleo por termocatálise com óxido de cálcio de lodo de esgoto doméstico.** 2013. 121 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia). Universidade Federal do Tocantins. Palmas, 2013.

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 (Mestrado em Ciências em tecnologia de processos químicos e bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2008.

ANDREOLI, C. V; VON SPERLING, M; FERNANDES, F. **Lodo de esgotos: tratamento e disposição final. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias.** Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG; Companhia de Saneamento do Paraná, v. 6, 2001. 484 p.

ANDREOLI, C. V; PINTO, M. A. T. Processamento de Lodos de Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs). In: ANDREOLI, C. V. (Coord.). **Resíduos sólidos do saneamento:**

**processamento, reciclagem e disposição final.** Rio de Janeiro: RiMa, ABES, 2001. Seção 1. p. 282.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9648 - **Estudo de concepção de sistemas de esgoto sanitário – Procedimento.** Rio de Janeiro: ABNT, 1986.

AZUARA, M.; FONTS, I.; BARCELONA, P.; MURILLO, M. B.; GEA, G. Study of catalytic post-treatment of the vapours from sewage sludge pyrolysis by means of Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Fuel**, v. 107, p. 113–121, 2013.

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

BAIRD, C. **Química Ambiental.** 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002, p. 622.

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. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 50, p. 17-30, 1999.

BEDYK, T.; NOWICKI, L.; STOLAREK, P.; LEDAKOWICZ, S. Effect of CaO and Dolomite Additive on the Thermal Decomposition of Sewage Sludge in an Inert Atmosphere. **Journal of Residuals Science & Technology**, v. 6, n. 1, 2009.

BETTIOL, W; CAMARGO, O. A. **Lodo de esgoto: impactos ambientais na agricultura.** Jaguariúna, São Paulo: Embrapa Meio Ambiente, 2006, p. 25-35.

BRAGA, B; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G. L. **Introdução à engenharia ambiental.** 2 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**, v. 91, p.87-102, 2003.

BRIDGWATER, A. V.. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass And Bioenergy**, v. 38, p. 68-94, 2012.

CAO, Y.; PAWLOWSKI, A. Sewage sludge-to-energy approaches based on anaerobic digestion and pyrolysis: Brief overview and energy efficiency assessment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 3, p. 1657–1665, 2012.

CAO, J.; SHI, P.; ZHAO, X.; WEI, X.; TAKARADA, T. Catalytic reforming of volatiles and nitrogen compounds from sewage sludge pyrolysis to clean hydrogen and synthetic gas over a nickel catalyst. **Fuel processing technology**, v. 123, p. 34-40, 2014.

CHAGAS, W. F. **Estudo de patógenos e metais em lodo digerido bruto e higienizado para fins agrícolas, das estações de tratamento de esgotos da Ilha do Governador e da Penha no estado do Rio de Janeiro.** 2000. 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia sanitária e saúde pública). Fiocruz, Escola Nacional de Saúde Pública. Rio de Janeiro, 2000.

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.

CORREIA, J. E. **Caracterização físico-química e microbiológica do lodo gerado na estação de tratamento de esgoto Contorno. Feira de Santana, BA**. 2009. 94 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em engenharia civil e ambiental). Universidade Estadual de Feira de Santana. Feira de Santana - BA, 2009.

COSTA, A. A. **Síntese, Caracterização e Aplicação de Catalisadores Metaloporfirínicos Suportados em MCM - 41**. 2006. 72 f. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química. Universidade de Brasília. Brasília, 2006.

DEMIRBAS, A.. Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. **Energy Conversion And Management**, v. 49, n. 8, p. 2106-2116, 2008.

DICKERSON, T.; SORIA, J. Catalytic fast pyrolysis: review. **Energies**, v. 6, p. 514-538, 2013.

DOMINGUÉZ, A.; MENENDEZ, J. A.; INGUANZO, M., PIS, J. J. Investigation into the characteristics of oils produced from microwave pyrolysis of sewage sludge. **Fuel Process Technology**, 86, p.1007–1020, 2005.

FONTES, L. A. O. **Desenvolvimento de uma unidade pirolítica com reator de cilindro rotativo: Obtenção de Bio-óleo**. 2011. 123 f. Tese (Doutorado em ciência e engenharia de petróleo). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2011.

FONTS, I.; AZUARA, M.; GEA, G.; MURILLO, M. B. Physicochemical properties of product liquid from pyrolysis of sewage sludge. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 4121 - 4128, 2009.

FONTS, I.; GEA, G.; AZUARA, M.; ÁBREGO, J.; ARAUZO, J. Sewage sludge pyrolysis for liquid production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 2781– 2805, 2012.

GONZÁLEZ, J. F.; ROMÁN, S.; ENCIMAR, J. M.; MARTÍNEZ, G. Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 85, p. 134–141, 2009.

GUANG, Q.U.; NING, P.; JUN-YAN, L. **Presented at the international conference on sustainable development: issues and prospects for GMS**. 2006.

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, n.1, p. 209-222, 2002.

HOSSAIN, M. K.; STREZOV, V.; NELSON, P. F. Thermal characterization of the products of wastewater sludge pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 85, n.1-2, p. 442-446, 2009.

JINDAROM C.; MEEYOO V.; KITIYANAN B.; RIRKSOMBOON T.; RANGSUNVIGIT P. Surface characterization and dye adsorptive capacities of char obtained from

pyrolysis/gasification of sewage sludge. **Chemical Engineering Journal**, v. 133, p. 239-246, 2007.

KARAYILDIRIM, T., YANIK, J., YUKSEL, B. Characterization of products from pyrolysis of waste sludges. **Energy 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. 1409–16, 2008.

LUTZ, H.; ROMEIRO, G. A.; DAMASCENO, R. N.; KUTUBUDDIN, M.; BAYER, E. Low temperature conversion of some brazilian municipal and industrial sludges. **Bioresource Technology**, v. 74, p.103-107, 2000.

LUZ JUNIOR, G. E. **Obtenção de diesel verde por craqueamento termocatalítico de óleo de buriti (*Mauritia flexuosa L.*) sobre materiais nanoestruturados do tipo LaSBA-15**. 2010. 116 f. Tese (Doutorado em Química). Centro de Ciências Exatas e da Terra. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal - RN, 2010.

MAHER, K. D.; BRESSLER, D. C. Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 2351–68, 2007.

MARCONATO, M. S.; SANTINI, G. A.. Alternativas para geração de energia renovável no Brasil: a opção pela biomassa. In: **Congresso da Sociedade Brasileira de Economia e Sociologia Rural (SOBER)**. Rio Branco – AC, 2008.

MARTINI, P. R. R.. **Conversão pirolítica de bagaço residual da indústria de suco de laranja e caracterização química dos produtos**. 2009. 136 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria - RS, 2009.

MELO, W. J.; MARQUES, M. O. Potencial do lodo de esgoto como fonte de nutrientes para as plantas. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: EMBRAPA Meio Ambiente. 2006. p 109-141.

MÉNDEZ A.; GASCÓ G. I., FREITAS M. M. A., SIEBIELEC G., STUCZYNSKI T., FIGUEIREDO J, L. Preparation of carbon- based adsorbents from pyrolysis and air activation of sewage sludges. **Chemical Engineering Journal**, p. 169-177, 2005.

MENEDEZ, J. A.; INGUANZO, M.; DOMINGUEZ, A.; PIS, P.P. Microwave pyrolysis of sewage sludge: analysis of the gas fraction. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 71, p. 657-667, 2004.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Wastewater engineer treatment disposal, reuse**. 4<sup>a</sup>ed. New York: McGraw- Hill Book, 2003. p. 1729.

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

OLIVEIRA, A. S.. **Tratamento de esgoto pelo sistema de lodos ativados no município de Ribeirão Preto, SP: avaliação da remoção de metais pesados**. 2006. 162 f. Dissertação

(Mestrado em Enfermagem em Saúde Pública). Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto - SP, 2006.

OLIVEIRA, A. da S. NIKAIDO, M.; CELERE, M. S.; SEGURA-MUÑOZ, S. I. **Importância do biossólido gerado no sistema de tratamento de esgoto por lodos ativados enfoque para a cidade de Ribeirão Preto.** São Paulo, v. 30, n. 4, p. 634-643, out./dez. 2006.

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

PEDROZA, M. M.; VIEIRA, G. E. G.; SOUSA, J. F. de; PICKLER, A.; LEAL, E. R. M.; MILHOMEN, C. C. Produção e tratamento de lodo de esgoto – Uma revisão. **Revista Liberato**. Novo Hamburgo, v. 11, n. 16, p. 89 -188, 2010.

PEDROZA, M. M.. **Bio-óleo e Biogás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo.**2011. 192 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2011.

PICKLER, A. de C. **Classificação do óleo produzido por conversão térmica de resíduos de petróleo e de xisto.** 2003. 155 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Instituto de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2003.

PIRES, A. M. M.; MATTIAZZO, M. Biosolids conditioning and the availability of Cu and Zn for rice. **Scientia Agricola**, v.60, n.1, p. 161-166, 2003.

ROCHA, J. D.; PERES, J. M.M.; CORTEZ, L. A. B. Aspectos teóricos e práticos do processo de pirólise de biomassa. Curso internacional: Energia na Indústria de Açúcar e Alcool. UNIFEI, Itajubá, 12-16 de julho de 2004.

SANCHEZ, M. E.; MENÉDEZ, 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**, v. 33. p. 933-940, 2009.

SANTOS, A. L. F. **Produção de Bio-Óleo a partir do Craqueamento térmico de gorduras residuais derivadas de biomassa animal e vegetal.** 2007. 82f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade de Brasília. Brasília, 2007.

SERENOTTI, F. **Avaliação da secagem para redução de volume e inativação de microrganismos em lodo de ETE.** 2009. 203 f. Tese (Doutorado em engenharia química). Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas. Campinas - SP, 2009.

SHAO, J.; YAN, R.; CHEN, H.; YANG, H.; LEE, H. D. Catalytic effect of metal oxides on pyrolysis of sewage sludge. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n.9, 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.

SHIE, J.; LIN, J.; CHANG, C.; LEE, D.; WU, C. Pyrolysis of oil sludge with additives of sodium and potassium compounds. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 39, p. 51-64, 2003.

SOLTES, E.J.; ELDER, T. J. **Pyrolysis, Organic from Biomass**. Florida: CRC Pres, 1983.

STAMMBACH, M. R.; KRAAZ, B.; HAGENBUCHER, R.; RICHARZ, W. Pyrolysis of sewage sludge in a fluidized bed. **Energy Fuels**, v. 3, p. 255–259. 1989.

TEIXEIRA, F. N.; LORA, E. E. S. Suprimento Energético para Termelétricas. In: LO-RA, E. E. S.; NASCIMENTO, M. A. R. (Org.). **Geração termelétrica: planejamento, projeto e operação**. Rio de Janeiro: Interciência. cap. 2, v.1, 2004. p. 31-86.

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.

VAN HAANDEL, A.; LETTINGA, G. **Tratamento anaeróbio de esgotos: Um manual para regiões de clima quente**. Campina Grande - PB, 1994.

VAN HAANDEL, A.; SOBRINHO. Produção, composição e constituição do lodo de esgoto. In: ANDREOLI, C. V. (Coord.). **Alternativas de uso de resíduos do saneamento**. Rio de Janeiro: ABES, 2006. p. 07-28.

VIEIRA G. E. G. **Resíduos da Produção Industrial de Borracha (ETRI) e Bebida (ETE) – Uma avaliação pela Tecnologia de LTC**. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica). Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2000.

VIEIRA, G. E. G., ROMEIRO, G. A., DAMASCENO, R. N., PEDROSO, A. G., BAYER, E., KUTUBUDDIN, M. Tecnologia de Conversão a Baixa Temperatura - LTC e o reaproveitamento do lodo residual da indústria Petroflex. In: **2º Congresso da Indústria Química do Mercosul, 7º Congresso Brasileiro de Petroquímica**, Rio de Janeiro, 2001.

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

VIEIRA, G. E. G.; ROMERO, G. A.; SELLA, S. M.; DAMASCENO, R. N.; PEREIRA, R. G. Low temperature conversion (LTC) – Na alternative method to treat sludge generated in na industrial wastewater treatment station – Batch and continuous process comparison. **Bioresource Technology**, v.100, 2009.

VIEIRA, G. E. G.; PEDROZA, M; M.; SOUZA, 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**, Novo Hamburgo, v. 12, n. 17, p. 01-106, 2011.

VON SPERLING, M.; GONÇALVES, R. Lodo de esgotos: características e produção. In: ANDREOLI, C. V.; VON SPERLING, M.; FERNANDES, F. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA) - Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR), 2001.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, v.1, 1996.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA) - Universidade Federal de Minas Gerais. v. 1, 2005. p. 452.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; ZHENG, C.; LEE, D. H.; LIANG, D. T. Influence of mineral matter on pyrolysis of palm oil wastes. **Combustion and Flame**, v. 146, p. 605–611, 2006.

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

## **CAPÍTULO II**

## **OBJETIVOS**

### **OBJETIVO GERAL**

- Avaliar a aplicação do processo de pirólise em escala laboratorial em reator de leito fixo ao lodo de esgoto anaeróbio obtido na Estação de Tratamento de Esgoto Norte (ETE Norte), na cidade Palmas-TO, na presença de catalisador  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  objetivando maior rendimento de bio-óleo.

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Analisar as características físico-químicas do lodo de esgoto anaeróbio;
- Aplicar o processo de pirólise em diferentes temperaturas, taxas de aquecimento e tempo de retenção;
- Avaliar a melhor condição do processo de pirólise para o rendimento de bio-óleo nas condições estudadas;
- Avaliar o custo de produção do bio-óleo em escala laboratorial;
- Analisar a eficiência catalítica do óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) por TG/DTG/DTA;
- Caracterizar o bio-óleo obtido quimicamente;
- Analisar as características físico-químicas do bio-óleo.

## **CAPÍTULO III**

# APLICAÇÃO DO PROCESSO DE PIRÓLISE TERMOCATALÍTICA AO LODO DE ESGOTO

Luana Fagundes Teixeira<sup>1</sup>  
Gláucia Eliza Gama Vieira<sup>2</sup>

## Resumo

A aplicação do processo de pirólise é uma alternativa ao aproveitamento de resíduos, como o lodo de esgoto gerado nas estações de tratamento de esgotos (ETE), gerando produtos de com valor agregado. Neste trabalho, foi realizada a caracterização do lodo de esgoto e aplicação da pirólise termocatalítica, com adição de  $Fe_2O_3$  como catalisador, em reator de leito fixo, com o objetivo de otimizar o processo e a variação no rendimento de bio-óleo. Os valores encontrados na caracterização físico-química do lodo de esgoto foram: teor de umidade 6,85 % (m/m), cinzas 33,33% (m/m), sólidos voláteis 54,99% (m/m) e carbono fixo 4,83% (m/m). No processo de pirólise foi utilizado um planejamento experimento  $2^3$  com ponto central, foi analisado o efeito das variáveis em diferentes temperaturas de processo (450°C, 500°C e 550°C), tempo (120, 150 e 180 min) e taxas de aquecimento (10, 20 e 30°C.min<sup>-1</sup>) no rendimento dos produtos obtidos. A análise estatística mostrou que o parâmetro temperatura influenciou no rendimento de bio-óleo de forma positiva e significativa, o rendimento máximo de bio-óleo foi na ordem de 15,60% (m/m), nas seguintes condições: temperatura de 550°C, tempo 180 min e taxa de aquecimento 10°C.min<sup>-1</sup>.

**Palavras-chave:** lodo, pirólise, rendimento

## Abstract

*The application of the pyrolysis process is an alternative to the use of waste, such as sewage sludge generated from sewage treatment plants stations, generating products with added value. In this work, the characterization of sewage sludge and application of termocatalítica pyrolysis was performed with addition of  $Fe_2O_3$  as a catalyst in fixed bed reactor, in order to optimize the process and the variation in the yield of bio-oil. The values found in the physicochemical characterization of sewage sludge were: moisture content of 6.85%, ash 33.33 %, volatile solids 54.99% and fixed carbon 4.83%. In the pyrolysis process an experiment design  $2^3$  with center point was used, the effect of the variables was analyzed at different process temperatures ( 450°C, 500°C and 550°C ), time ( 120, 150 and 180 min) and heating rates (10, 20 and 30°C.min<sup>-1</sup>) in the yield of the products obtained. Statistical analysis showed that the temperature parameter influenced the yield of a positive and significant bio-oil, the maximum yield of bio-oil was in the order of 15.60%, the following conditions: temperature 550°C, time 180 min and heating rate of 10 °C.min<sup>-1</sup>.*

**Keywords:** sewage sludge, pyrolysis, yield

<sup>1</sup> Mestranda em Agroenergia na Universidade Federal do Tocantins (UFT), Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustíveis (LEDBIO), Palmas-TO. E-mail: luanafagundes1@gmail.com

<sup>2</sup> Doutora em Química, professora adjunto e pesquisadora da Universidade Federal do Tocantins (UFT), coordenadora do Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustíveis (LEDBIO), Palmas-TO. E-mail: glauciaeliza@uft.edu.b

## 1. INTRODUÇÃO

Devido à crescente preocupação com o impacto associado à utilização de combustíveis fósseis tem-se buscado novas formas de obtenção de energia. Nesse cenário, de desenvolvimento de novas tecnologias mais limpas para produção de energia, a biomassa tem recebido destaque dentre as fontes de energia renováveis.

O uso de biomassa para substituir combustíveis fósseis é uma alternativa sustentável e atraente (OLIVEIRA, 2011). Sendo reconhecida por muitos pesquisadores da área energética como uma das mais relevantes novas formas de energia (FONTES, 2011).

De um modo geral, a biomassa compreende toda a matéria orgânica vegetal que é produzida através da fotossíntese, tais como: culturas e resíduos agroflorestais e a matéria orgânica contida nos rejeitos domésticos e industriais. O potencial energético desses materiais pode ser liberado diretamente através da queima por combustão ou com a geração de outras fontes energéticas tais como o álcool, o carvão vegetal e o bio-óleo (PEDROZA, 2011).

Dentre as biomassas existentes, o lodo de esgoto tem sido amplamente estudado como potencial matéria-prima para obtenção de biocombustíveis e produtos químicos (SILVA, 2012; VIEIRA, 2004; VIEIRA et al., 2012). O lodo de esgoto compreende um resíduo proveniente de Estações de Tratamento de Esgotos (ETE) de natureza heterogênea, sendo considerado uma mistura de diversos compostos orgânicos, inorgânicos e poluentes (METCALF; EDDY, 2002).

A destinação deste resíduo é um grande problema ambiental para as empresas de saneamento, públicas ou privadas (METCALF; EDDY, 2002). Seu tratamento é uma atividade de grande complexidade e alto custo que, quando mal executada, pode comprometer os benefícios ambientais e sanitários esperados destes sistemas (VIEIRA et al., 2011).

O lodo de esgoto possui em sua constituição uma grande variedade de grupos funcionais, como ácidos, álcoois, aminas, amidas, nitrilas, cetonas e hidrocarbonetos. Essas estruturas orgânicas possuem potencial energético elevado e podem ser recuperadas através de processos térmicos (VIEIRA et al., 2012).

Uma das formas de transformação da biomassa em energia é através de processos de conversão termoquímica e termocatalítica (YANIK, 2007). O tratamento do lodo de esgoto ainda é uma das questões críticas que a sociedade contemporânea enfrenta (HOSSAIN, 2009). Após o tratamento de esgoto o mesmo é destinado improdutivamente, sendo incinerado ou disposto em aterros sanitários, o que comprova a inaplicabilidade adequada ambiental e econômica (JI et al., 2009). Aliado ao fato do lodo de esgoto ser abundante em todo mundo torna a aplicação do processo pirólise a esse resíduo bem sucedido e de grande interesse científico e tecnológico (FONTES et al., 2009).

A pirólise consiste na decomposição química de biomassa pelo calor, na ausência de oxigênio, que provoca a ruptura e recombinações de ligações químicas e interações físicas, fazendo com que a molécula da biomassa se fracione, liberando compostos de carbono nas formas líquida, sólida e gasosa, que poderão então ser utilizados como combustíveis ou insumos químicos (DINIZ, 2005).

O processo pode ser meramente térmico ou associado ao processo catalítico, sendo chamado pirólise catalítica ou termocatalítica. Alterações nas condições de ocorrência do processo como a presença e natureza do catalisador provocam mudanças na distribuição e composição dos produtos (LUZ JUNIOR, 2010). No entanto, quando se refere à pirólise termocatalítica de lodo de esgoto, há poucos relatos sobre a relação do catalisador no processo (FONTES et al., 2012; BRIDGWATER, 2012; SHAO et al., 2010). A temperatura, a taxa de aquecimento, o tempo de permanência, o sistema de resfriamento e o tipo de biomassa utilizada são os principais responsáveis pelos rendimentos e formação dos produtos obtidos (VIEIRA, 2004).

No presente estudo foi aplicado o processo de pirólise termocatalítica ao lodo de esgoto com adição de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, na proporção de 5% (m/m), para avaliar o rendimento das frações obtidas e desta forma determinar as melhores condições do processo de pirólise objetivando um maior rendimento de bio-óleo. O lodo de esgoto foi caracterizado através de análises físico-químicas e químicas com a finalidade de discutir a influência da composição do lodo na pirólise e por termogravimetria (TG) analisar o comportamento térmico do processo e verificar a atividade catalítica do óxido de ferro.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. COLETA DAS AMOSTRAS DE LODO DE ESGOTO

As coletas das amostras de lodo de esgoto foram realizadas na Estação de Tratamento de Esgotos Norte (ETE Norte), na cidade de Palmas-TO, semanalmente, durante o período de estiagem de maio a outubro, totalizando 24 amostras, de acordo com a norma técnica NBR 10.007 e 10.004.

O lodo de esgoto foi coletado na válvula de descarga de um reator UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) e levado ao Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustíveis (LEDBIO) da Universidade Federal do Tocantins.

### 2.2. SECAGEM E PREPARO DAS AMOSTRAS DE LODO DE ESGOTO

A secagem das amostras de lodo de esgoto foram realizadas em forno solar artesanal até peso constante. As amostras foram trituradas em moinho, homogeneizadas em peneira com abertura de 0,355 mm (mesh 42). Foi feita uma amostra composta e armazenada em sacos plásticos identificados.

### 2.3. ANÁLISES IMEDIATAS

As análises imediatas realizadas, seus respectivos métodos e fórmulas utilizadas para cálculo estão apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Métodos e fórmulas utilizadas nas análises imediatas das amostras de lodo de esgoto

Análise	Método	Fórmula para cálculo
Teor de umidade	ASTM D3173-85	$U (\%) = (A - B)/C \times 100$
Teor de sólidos voláteis	ASTM D2415-66	$V (\%) = (A - B)/C \times 100$
Teor de cinzas	ASTM D2415-66	$C (\%) = (B - A)/C \times 100$
Teor de carbono fixo	Salgado (2005)	$F (\%) = 100 - (\% U + \% C + \% V)$

Legenda: A = peso do cadinho (g) + peso da amostra (g); B = peso do cadinho (g) + amostra após aquecimento (g); C = peso da amostra (g); U = Umidade; V = Material volátil; C = Teor de cinzas; F = Teor de carbono fixo

### 2.4. PODER CALORÍFICO SUPERIOR DO LODO DE ESGOTO (PCS)

O PCS do lodo bruto foi determinado em bomba calorimétrica Parr 1341, modelo 1241. A combustão foi efetuada em excesso de O<sub>2</sub> e pressão de 20 a 30 atm.

## 2.5. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Através da técnica de FTIR, foi analisada a presença de grupos funcionais na amostra de lodo de esgoto. Os espectros de infravermelho, com abrangência de  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ , foram obtidos à temperatura ambiente em pastilhas sólidas de potássio (KBr) e adquiridos com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  e 32 scans/min, em Espectrofotômetro FTIR, Varian 2000, modelo Scimitar Series.

## 2.6. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)

A avaliação do comportamento térmico da amostra de lodo de esgoto foi realizada a partir das análises de termogravimetria (TG), realizadas no laboratório de análises térmicas de materiais e processos na UFRJ, utilizando um aparelho simultâneo TG/DTA da TA Instruments, modelo 2960. As análises foram realizadas em meio com fluxo de ar e em nitrogênio, ambos com vazão de  $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , taxa de aquecimento de  $10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , desde a temperatura de  $30^\circ \text{C}$  até  $1000^\circ \text{C}$  em cadinhos de alumina. 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.

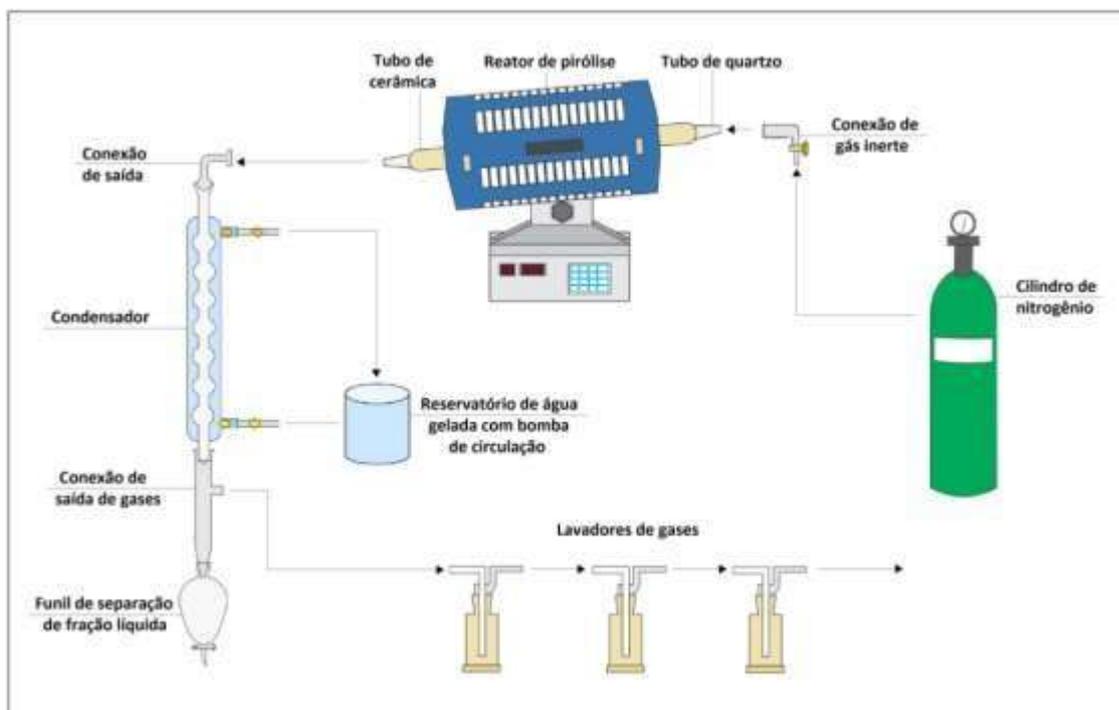
As curvas TG (termogravimetria), DTG (termogravimetria derivada) e DTA (análise térmica diferencial) foram obtidas com a utilização do software TA Instruments (Software Universal Analysis).

## 2.7. PIRÓLISE TERMOCATALÍTICA

### 27.1. Processo de pirólise

No processo foi utilizado catalisador  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , da marca Cromoline, que foi adicionado à amostra de lodo de esgoto na proporção de 5% (m/m).

O processo em batelada foi realizado na unidade de pirólise em escala laboratorial do Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustíveis (LEDBIO), constituída por: reator de leito fixo da marca EDG Modelo FTHI Bipartido, tubo de cerâmica, tubo de quartzo, sistema de alimentação de gás inerte, sistema de condensação, sistema de separação de fração líquida e lavadores de gases, conforme Figura 1.



**Figura 1.** Esquema da unidade de pirólise em escala laboratorial

Uma alíquota de 40 gramas da amostra composta por lodo de esgoto e catalisador foi inserida no interior do tubo de quartzo e isolada em suas extremidades por lã de quartzo. Em seguida o tubo foi introduzido no reator e acoplado a uma conexão ligada a linha de gás nitrogênio, com a finalidade de se obter um processo em atmosfera inerte. A outra extremidade do tubo de quartzo foi unida através de um conector ao condensador. Após o condensador, foi utilizado um tubo de conexão responsável pela saída dos gases não condensáveis, direcionados a três lavadores de gases, cujos dois primeiros continham água destilada e o último uma solução de hidróxido de sódio a 10% (p/v).

Ao final do processo, a fração sólida retida dentro do tubo de quartzo foi coletada. A fração líquida, composta pelo bio-óleo e a fração aquosa, foi recuperada através de um funil de separação de fases. O bio-óleo residual aderido às vidrarias durante o processo foi obtido através de lavagem com hexano, em seguida recuperado em um evaporador rotativo. As frações coletadas foram pesadas para cálculo de rendimentos.

## 2.7.2. Planejamento experimental

Para realização dos experimentos foi adotado o planejamento fatorial  $2^3$  com ponto central para avaliar os rendimentos dos produtos (fração sólida, gasosa, aquosa e bio-óleo) em relação aos parâmetros de processo. Os fatores utilizados no processo foram: temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ), tempo (min) e taxa de aquecimento ( $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Os níveis para cada fator são descritos a seguir na Tabela 2.

**Tabela 2.** Níveis dos fatores empregados no planejamento experimental 2<sup>3</sup> com ponto central no processo de pirólise termocatalítica de lodo de esgoto

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

O planejamento fatorial 2<sup>3</sup> com ponto central utilizado para realização dos experimentos é apresentado pela Tabela 3. Foram 9 experimentos, sendo um deles no ponto central, realizados em triplicata, de forma aleatória, totalizando 27 experimentos.

**Tabela 3.** Planejamento fatorial 2<sup>3</sup> utilizado no processo de pirólise termocatalítica de lodo de esgoto

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

## 2.8. CONSUMO ENERGÉTICO DO PROCESSO DE PIRÓLISE

O cálculo do gasto de energia no processo de pirólise, em escala laboratorial, foi calculado através das equações 1, 2 e 3, onde o consumo energético se dá em três etapas: processo de desidratação do lodo ( $Q_{sec}$ ), aumento da temperatura na pirólise ( $Q_{temp}$ ) e quebra das ligações ( $Q_{pir}$ ). O calor necessário para secagem do lodo ( $Q_{sec}$ ) foi calculado através da equação 2, e representa a etapa de maior gasto energético do processo. O calor necessário para elevação de temperatura de pirólise ( $Q_{temp}$ ) foi calculado conforme equação 3. O calor necessário para pirólise ( $Q_{pir}$ ) representa a energia adicionada ao reator para as reações endotérmicas. Segundo Caballero et al. (1997), refere-se a um valor de 300 kJ.kg<sup>-1</sup> cedido para o sistema durante a pirólise de lodo de esgoto.

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

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

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

Onde,  $M_l$  se refere à massa do lodo em kg;  $W$  o teor de água no lodo;  $C_{\text{água}}$  o calor específico da água (4,186 kJ.kg<sup>-1</sup>.°C<sup>-1</sup>);  $\Delta T$  a diferença entre temperatura de secagem (105 °C) e a temperatura inicial do lodo (25°C);  $\Delta H_{vap}$  o calor de vaporização da água (2.260 kJ.kg<sup>-1</sup>);  $C_{lodo}$  o calor específico dos sólidos no lodo (1,95 kJ.kg<sup>-1</sup>.°C<sup>-1</sup>);  $M_{ls}$  é a massa de lodo seco em kg; e  $\Delta T_{temp}$  a diferença de temperatura entre a temperatura do processo de pirólise e a

temperatura de secagem (105 °C) (ALEXANDRE, 2013; LEAL, 2010; ANNADURAI, et al., 2003 apud PEDROZA, 2010).

Para o cálculo do valor comercial do bio-óleo foi utilizado dados do mercado de *commodities*, onde o barril de petróleo foi comercializado a US\$ 108.78 (AGÊNCIA FINANCEIRA, 2013). É adotado para o bio-óleo 70% do valor do óleo bruto convencional comercializado (GARY; HANDWERK, 1984; KIM; PARKER, 2008), sendo assim, o barril de bio-óleo tem um valor de mercado de US\$ 76.146. Perry e Chilton (1984) atribuíram um valor de densidade de 0,9 kg.dm<sup>-3</sup> 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.

O custo energético total foi calculado pela equação 4 descrita por Kim e Parker (2008), onde  $Q_{Tot}$  é a quantidade total de calor em kJ.kg<sup>-1</sup> de lodo utilizada no processo. O custo operacional, em escala de laboratório, é 0.15 US\$/kWh. O fator 3.600 na equação representa a conversão de kJ em kWh.

$$CET = Q_{Tot} \times (0.15/3600) \quad (Eq. 4)$$

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. ANÁLISES IMEDIATAS

O estudo da análise imediata da amostra de lodo é fundamental para investigação da influencia dessas características da amostra no processo em estudo. As análises de teor de umidade, sólidos voláteis, cinzas e carbono fixo realizadas apresentaram os resultados descritos na Tabela 4.

**Tabela 4.** Teor de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo do lodo de esgoto doméstico

Análise	% (m/m)
Umidade	6,85
Voláteis	54,99
Cinzas	33,33
Carbono fixo	4,83

O teor de umidade médio da amostra de lodo anaeróbio foi de 6,85% (m/m), Silva (2012) ao analisar lodo de esgoto anaeróbio da ETE Norte, durante o período chuvoso, encontrou teores de umidade entre 3,18 - 6,36%. Colen (2011) ao caracterizar o lodo obtido na mesma ETE durante o período chuvoso e de estiagem encontrou valores entre 5,07% a 11,29% e verificou diferenças no teor de umidade em relação à sazonalidade.

Sanchez et al. (2009), ao analisar amostras de lodo de esgoto anaeróbio de uma ETE situada em Leon na Espanha, obteve um teor de umidade semelhante de 6,8% e observou que as características do lodo de esgoto não apresentavam alterações significativas de acordo com as estações nesta região.

Alguns estudos apontam ainda diferentes resultados para o teor de umidade em amostras de lodo de esgoto. Mocelin (2007) encontrou 1,5% de umidade em lodo de esgoto aeróbio em pH alcalino. Borges et al. (2008) relatou valores de 9,05% de umidade em lodo de esgoto sanitário e 8,96% em lodo proveniente de indústria têxtil. Já Vieira Neto (2012) ao analisar lodo de esgoto anaeróbio e lodo de esgoto aeróbio originado na Companhia Catarinense de Águas e Saneamento obteve respectivamente os teores de umidade de 4,32% e 4,35%. Fatores como condições climáticas, sazonalidade, origem, e tratamento ao qual o esgoto foi submetido interferem diretamente no teor de umidade (CORREIA et al., 2009; COLEN, 2011; SILVA, 2012).

A determinação da umidade da amostra desempenha um relevante papel na pirólise devido à influência que água exerce durante o processo (BORGES et al., 2008). Em um processo térmico a biomassa absorve calor liberando a umidade em forma de vapor de água, apresentando uma reação de caráter fortemente endotérmico. Dessa forma, a determinação do teor de umidade auxilia na avaliação do consumo energético do processo, pois quanto maior o teor de água presente na amostra, maior será o gasto energético. De acordo com Colen (2011), a umidade está relacionada ainda ao poder calorífico inferior, o qual considera a influência do calor de vaporização da água.

O teor de sólidos voláteis é definido pela NBR 10664 como o material que se perde na calcinação da amostra a 550°C por 1 hora. O conhecimento do teor de sólidos voláteis na amostra de lodo é de grande importância no processo de pirólise, segundo Vieira (2004) o lodo residual em geral é constituído por matéria orgânica, que sofre uma etapa de desorção seguida por volatilização na primeira etapa da pirólise, e posteriormente passam pelo craqueamento e rearranjo químico, formando novos compostos químicos que constituirão o bio-óleo ao serem condensados.

O teor de voláteis na amostra utilizada no presente estudo foi de 54,99% (m/m), valores entre 53,34% e 57,04% de sólidos voláteis foram obtidos por Silva (2012) em amostras de lodo de esgoto coletadas na mesma ETE do presente estudo, próximo também aos valores encontrados por Sanchez et al. (2009) de 59,2% e Pokorna et al. (2009) de 53%. Dentre os compostos orgânicos que compõem a fração dos sólidos voláteis estão os materiais lignocelulósicos, como a celulose, hemicelulose e a lignina, que possuem característica de volatilizarem entre 200 e 400°C, e também ácidos húmicos e ácidos carboxílicos. A presença de materiais lignocelulósicos no lodo de esgoto pode estar associada aos hábitos da população, como o de despejar papel e derivados na rede coletora de esgoto e as características alimentares, como uma população com alimentação rica em fibras (COLEN, 2011; PEDROZA, 2011).

O teor de carbono fixo na amostra analisada foi de 4,83%, valor inferior aos que normalmente são encontrados em biomassas vegetais, Fassinou et al (200) obteve 18,5% de carbono fixo em pinheiro-bravo (*pinus pinaster*). O resultado desse estudo se aproxima ao encontrado por Fonts et al. (2009) ao analisar amostras de lodo de esgoto anaeróbio fornecido e obteve os valores de 4,4% e 5,3% de teor de carbono fixo. Silva (2012) relacionou o teor de carbono com a quantidade de carvão formado na pirólise, que juntamente com o teor de cinzas e matéria orgânica não degradada termicamente irão compor a fração sólida do processo pirólítico.

Em análises realizadas em lodo anaeróbio por Sanchez et al. (2009) relatou 32,4% de teor de cinzas e por Gascó et al. (2007) 32,5%, valores aproximados ao obtido nesse trabalho. Já Bork (2011) apresentou teor de cinzas de 25,74% em amostras de lodo de esgoto aeróbio e 35,44% em lodo de esgoto anaeróbio. Segundo Fonts et al. (2009), o teor de cinzas é uma variável de grande interesse nos estudos de pirólise de lodo de esgoto, por estar relacionado ao rendimento das frações sólida, gasosa e líquida. À medida que o teor de cinzas do lodo de esgoto aumenta, o rendimento da fração sólida diminui, em detrimento do aumento no rendimento da fração gasosa.

O elevado teor de cinzas no lodo favorece o contato entre os metais presentes e a matéria orgânica, fazendo com que reações de desprendimento dos voláteis ocorram em temperaturas menores, favorecendo assim a formação de fração gasosa (BAYER; KUTUBUDDIN, 1988; VIEIRA, 2000; MOHAN et al., 2006; FAHMI et al., 2008).

O poder calorífico do lodo de esgoto do foi de 21,80 MJ.kg<sup>-1</sup>. Fonts et al. (2009) utilizou em seu estudo três tipos de lodo e apresentaram os seguintes valores de poder calorífico, 12,3, 8,9 e 11,9 MJ.kg<sup>-1</sup>, os valores inferiores ao presente trabalho possivelmente

está relacionado ao maior teor de voláteis em relação ao observado por Fontes et al. (2009) de 47%, 38,3% e 46,6%. A Tabela 5 apresenta o poder calorífico em diferentes tipos de lodo.

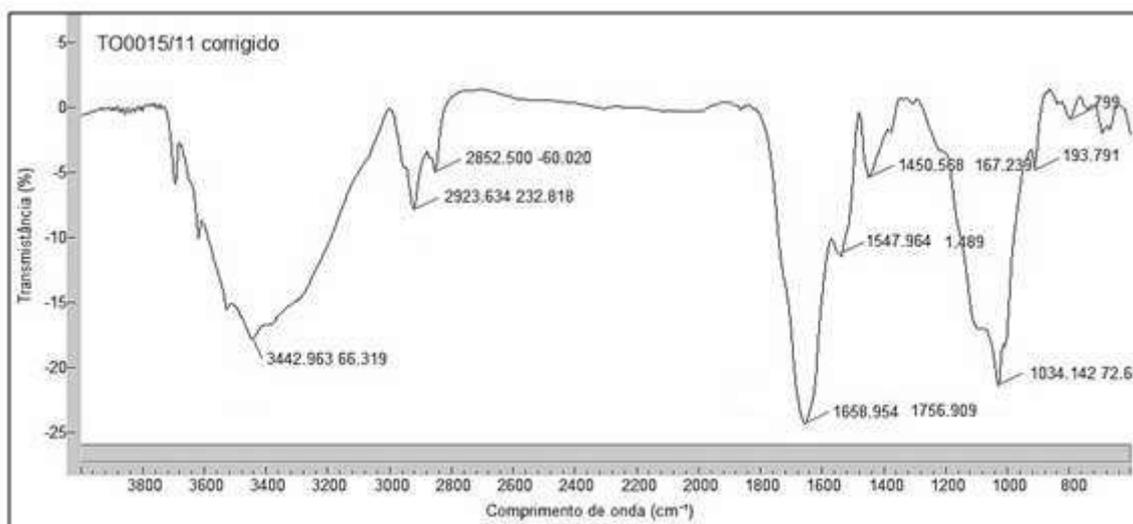
**Tabela 5.** Poder calorífico superior de diferentes tipos de lodos

Tipo de lodo	Poder calorífico (MJ.kg <sup>-1</sup> )	Literatura
Lodo de esgoto anaeróbio	21,80	Presente estudo
Lodo de esgoto anaeróbio	19,22	Colen (2011)
Lodo aeróbio	14,60	Vieira Neto (2012)
Lodo ativado	19,77 - 23	Vieira et al. (2011)
Lodo petroquímico	27,23 – 30,16	Vieira (2004)

Do ponto de vista de conversão de biomassa em energia e biocombustíveis, o poder calorífico é uma propriedade muito importante. O poder calorífico pode ser afetado pelo tipo da amostra, composição química como a umidade e o teor de cinzas e se a matéria orgânica foi ou não digerida (SILVA, 2012; VIEIRA, 2004).

### 3.2. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A identificação por análise de FTIR dos principais grupos funcionais presentes no lodo de esgoto anaeróbio pode ser observado na Figura 2. A interpretação do espectro de FTIR foi baseada em Silverstein et al. (2007) avaliando as regiões de 4000 a 1300 cm<sup>-1</sup> e de 900 a 650cm<sup>-1</sup> dos espectros, nesta região ocorrem absorções correspondentes a importantes grupos funcionais.



**Figura 2.** Espectro do FTIR da amostra de lodo de esgoto doméstico anaeróbio

A banda larga na região de 3600 - 3200 cm<sup>-1</sup> é provocada pelas vibrações de estiramento dos grupos O – H (água, alcoóis, ácidos carboxílicos) e N - H (aminas e amidas). A frequência de amidas primárias e aminas na região de 3500 a 3400 cm<sup>-1</sup> e amidas secundárias em cerca de 3350 cm<sup>-1</sup> (FONTES et al., 2009). No lodo de esgoto os grupos aminas podem estar relacionados com a desnaturação de proteínas.

Os dois picos próximos de 2923 cm<sup>-1</sup> são típicos de deformação axial de C – H de estruturas alifáticas (PEDROZA, 2011). Na região entre 1800 e 1400 cm<sup>-1</sup> aparecem três picos com características de diferentes grupos. As duas primeiras frequências de alongamento são referentes a ácidos graxos (C – O), aldeídos (C = O), amidas (CONH), e alcenos e

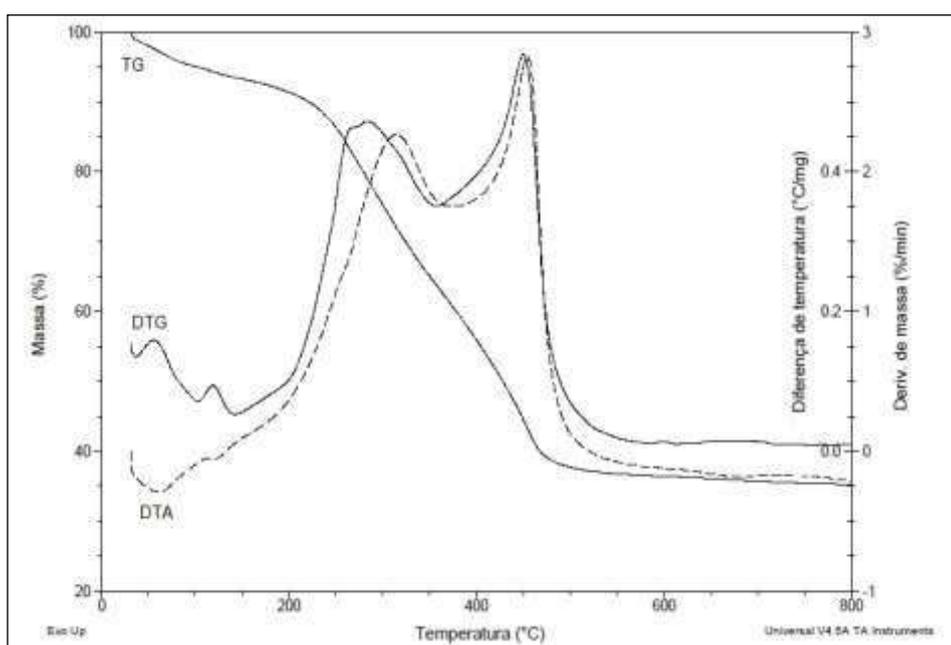
compostos aromáticos (C = C), correspondendo às respectivas regiões,  $1720\text{ cm}^{-1}$ ,  $1740\text{-}1658\text{ cm}^{-1}$ ,  $1650\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$  e  $1600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ . O terceiro pico, situado entre  $1500$  a  $1300\text{ cm}^{-1}$  pode ser associado a grupos de  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ , sendo o grupo  $\text{CH}_2$  possivelmente encontrado na celulose presente no lodo de esgoto.

Em relação à banda de absorção na região entre  $1200$  e  $960\text{ cm}^{-1}$ , a principal contribuição para este pico seriam os silicatos ( $1080\text{ cm}^{-1}$ ), entretanto, existem outras possíveis contribuições, como os polissacarídeos que ocorrem na região entre  $1150$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$ , a região de impressão digital correspondente a  $900\text{ cm}^{-1}$  é menos representativa para a identificação de grupos funcionais, no entanto poderia representar estruturas cicloalifáticas, estruturas aromáticas, alguns derivados halogenados e compostos contendo fósforo (PEDROZA, 2011).

A composição do lodo de esgoto consiste principalmente em componentes de bactérias (ácidos nucleicos, proteínas, carboidratos e lipídios) e seus produtos de degradação, material orgânico não digerido (celulose) e compostos inorgânicos (PARNAUDEAU; DINAC, 2007; VIEIRA et al, 2012). Essa composição foi refletida nos espectros da análise de FTIR da amostra de lodo de esgoto com a presença dos seguintes grupos funcionais: álcool, ácidos carboxílicos, amida, amina, compostos alifáticos, compostos aromáticos e alguns grupos funcionais contendo componentes halógenos de silício ou de fósforo.

### 3.3. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL

O comportamento térmico do lodo de esgoto do presente estudo foi analisado por termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA). As curvas TG permitem a avaliação e cálculo da perda de massa em função da temperatura, já curvas DTG, obtidas a partir da derivada das curvas TG em função do tempo, possibilitam medir a taxa de perda de massa, a qual representa a velocidade das diversas transformações físicas e/ou químicas que ocorrem durante a análise. As curvas DTA caracterizam um fenômeno endotérmico ou exotérmico, através de picos gerados por essas transformações (DWECK, 2008). As curvas de TG, DTG e DTA da amostra em atmosfera oxidante são apresentadas na Figura 11.



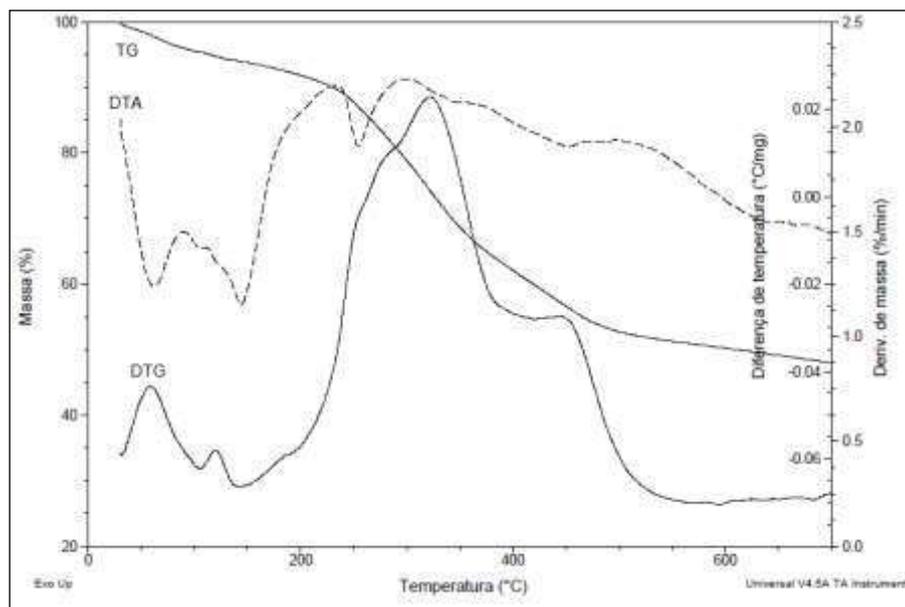
**Figura 11.** Curvas de TG, DTG e DTA de lodo de esgoto em ar

Na curva TG/DTG do lodo de esgoto em ar são observados três eventos, o primeiro entre 35,39°C e 100,61°C apresentou o percentual de perda de massa à temperatura de 100,6°C de 4,92%, correspondente à perda de água livre. O segundo evento observado entre 100,6°C e 141,2°C está relacionado à desidratação da amostra devido à adsorção de água nos poros do lodo, correspondendo a uma perda de massa de 6,44%, valor bem próximo obtido na determinação do teor de umidade pela análise de termogravimétrica clássica (6,85%).

Dweck et al. (2006) observaram que a água livre ao analisar amostras de lodo de esgoto é liberada até 150°C antes da etapa de combustão. Na curva de DTA pode-se observar os dois picos endotérmicos característicos aos dois primeiros eventos.

O terceiro evento apresentou dois picos sobrepostos entre 141,26°C e 566,50°C, referentes à liberação do material volátil. A perdas de massa nessa faixa de temperatura foi de 62,97%, respectivamente, gerando assim, 37,03% de cinzas. Nesse estágio ocorre a maior perda de massa, envolvendo liberação de calor durante a combustão, conforme observado pelos eventos exotérmicos na curva DTA da Figura 11.

As curvas TG, DTG e DTA referente a análise realizada em atmosfera inerte são apresentadas na Figura 12.



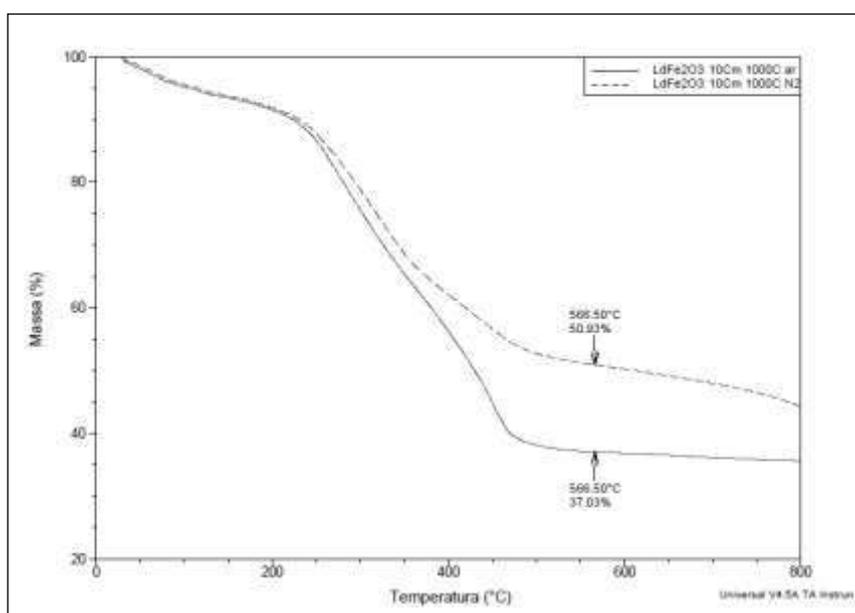
**Figura 12.** Curvas de TG, DTG e DTA de lodo de esgoto em nitrogênio

A partir da análise das curvas TG/DTG em atmosfera de nitrogênio, observadas na figura 12, na pirólise do lodo de esgoto ocorrem três eventos. Pode-se verificar dois eventos, o primeiro entre 31,39°C e 105,50°C, e o segundo entre 105,50°C e 138,59°C, correspondente à perda de umidade e de materiais voláteis leves, com um percentual de perda de massa de 4,61 e 5,89% respectivamente no primeiro e segundo evento, ambos os picos DTA correspondentes são endotérmicos, assim como ocorreu na análise em ar nessa faixa de temperatura.

No terceiro evento, entre 138,59°C e 566,50°C, os picos sobrepostos indicam a liberação de materiais orgânicos presentes do lodo por craqueamento. Essa etapa corresponde à perda de massa de 49,07% da massa total da amostra. A faixa de decomposição da matéria orgânica do lodo de esgoto está bem próximo ao resultado obtido por Karayildirim et al. (2006), que correspondeu a uma faixa de decomposição térmica de 200 a 500 °C, indicando a liberação de material volátil. Virmond (2007) observou que a perda de massa em TG de lodo

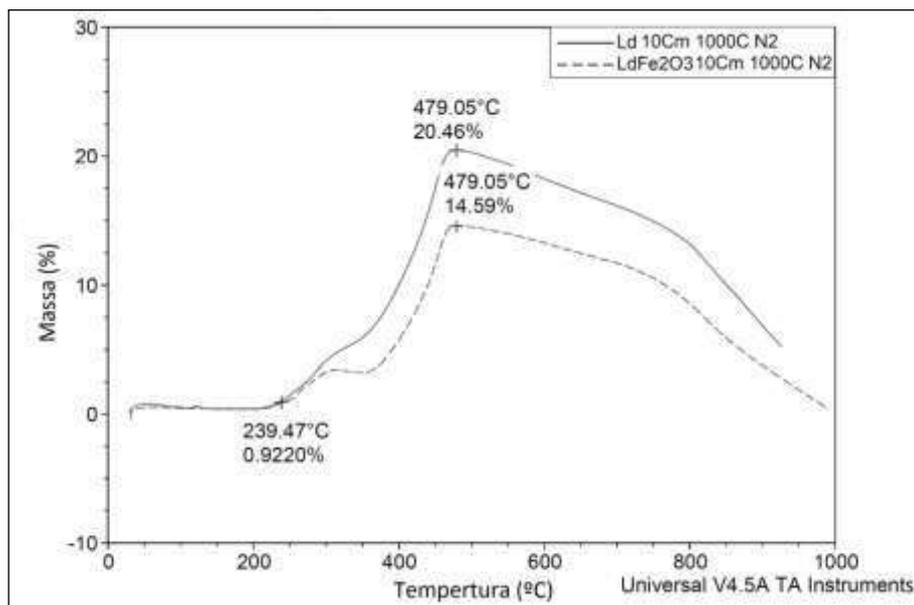
residual é um processo lento, e ocorre em intervalo de temperatura prolongado, entre 160 e 550°C, aproximadamente.

Quando se observa a curva TG em ar e nitrogênio do lodo de esgoto com óxido de ferro, mostrada pela Figura 13, nota-se a diferença entre as massas finais. O resíduo gerado na atmosfera inerte e oxidante foi respectivamente 50,93% e 37,03%. Segundo Viana et al. (2011), a diferença das respectivas massas obtidas na atmosfera inerte e na atmosfera oxidante numa dada temperatura pode estimar o valor do resíduo carbonoso formado, conhecido como coque. O valor estimado do coque formado no presente trabalho foi de 13,9%. De acordo com Correia (2013), quando o lodo de esgoto é pirolisado até aproximadamente 500°C, perde-se parte da matéria orgânica, ou seja, os compostos voláteis, deixando no coque os sólidos inorgânicos que não foram craqueados. Viana et al. (2011), cita como opção promissora à formação do coque a partir da decomposição térmica do lodo de esgoto a otimização da produção para utilização como material adsorvente.



**Figura 13.** Curvas de TG do lodo de esgoto em ar e nitrogênio

A Figura 14 representa uma subtração da curva TG em atmosfera inerte com a curva TG em atmosfera oxidante das amostras de lodo sem catalisador e com a adição de catalisador, resultando a curva de formação do resíduo carbonoso.



**Figura 14.** Início da atividade catalítica do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  em nitrogênio

De acordo com as curvas de formação, é possível observar a variação na massa de 0%, representando o início da pirólise, em que não há resíduo carbonoso. Neste procedimento observa-se também que as perdas de água não afetam o resultado, pois ambos os eventos não são influenciados pela atmosfera da análise, sendo, portanto, detectados da mesma forma e nas mesmas faixas de temperatura tanto na pirólise quanto na combustão do lodo como pode ser observado na Figura 14.

Quando a temperatura atinge 239°C pode-se observar que a perda de massa do lodo com óxido de ferro passa a ser maior que a perda de massa representada na curva correspondente à amostra de lodo sem catalisador. O ponto máximo de perda de massa ocorre em 479°C, onde o lodo sem catalisador apresenta 20,48% em massa de matéria orgânica, enquanto a amostra com óxido de ferro apresenta 14,59% indicando uma maior conversão.

Alexandre (2013) ao avaliar o comportamento da pirólise de lodo de esgoto com adição de óxido de cálcio observou que o ponto máximo de perda de massa aconteceu a 478,5°C, apresentando uma percentagem de 18,77% de massa.

### 3.4. RENDIMENTO DOS PRODUTOS OBTIDOS NA PIRÓLISE TERMOCATALÍTICA DE LODO DE ESGOTO

Os resultados obtidos a partir do planejamento estatístico foram tratados para estimar os coeficientes dos efeitos principais e suas interações, investigando os parâmetros que influenciam os rendimentos dos produtos obtidos pelo processo termocatalítico do lodo de esgoto. Os rendimentos das frações bio-óleo, aquosa, sólida e gasosa são apresentadas pela Tabela 6.

**Tabela 6.** Resultados do planejamento 2<sup>3</sup> obtidos para os produtos obtidos no processo de pirólise termocatalítica de lodo de esgoto

Experimento	Fator			Rendimento (%)			
	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Taxa (°C.min <sup>-1</sup> )	FO	FA	FS	FG
01	450	120	10	13,82	12,59	60,92	12,67
02	550	120	10	15,53	14,40	58,90	11,16
03	450	180	10	13,83	12,06	60,97	13,14
04	550	180	10	15,60	13,28	56,52	14,60
05	450	120	30	13,53	12,40	62,87	11,20
06	550	120	30	15,37	13,84	57,77	13,02
07	450	180	30	14,39	13,16	61,39	11,06
08	550	180	30	15,53	13,51	59,81	11,16
09	500	150	20	15,23	13,21	59,63	11,93

Legenda: FO: fração bio-óleo; FA: fração aquosa; FS: fração sólida; FG: fração gasosa

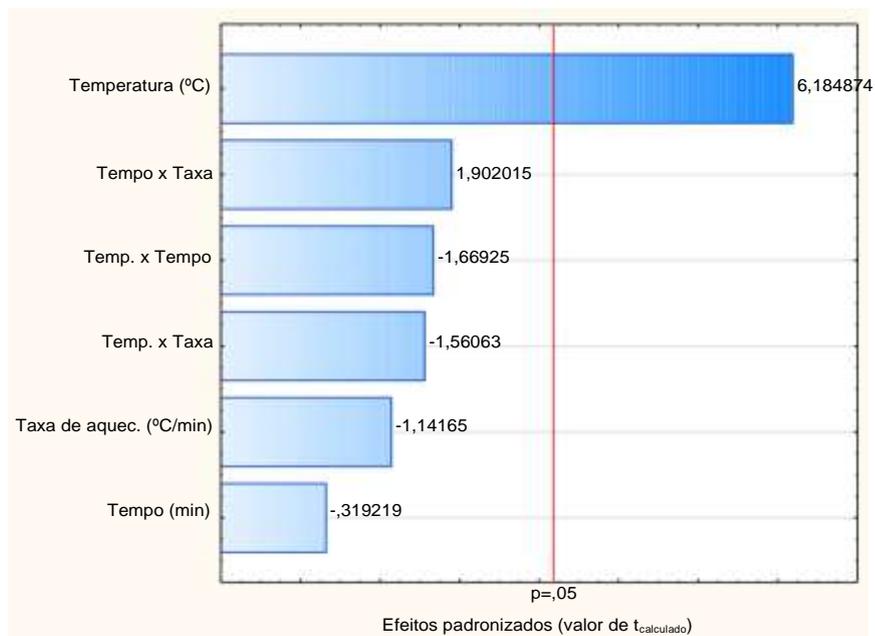
\* Cálculo de rendimento da fração gasosa realizado por diferença

De acordo com os diagramas de Pareto gerados a partir do planejamento fatorial, mostrado nas Figuras 3, 4, 5 e 6 a seguir, indicam que a temperatura teve efeito positivo para as frações de bio-óleo (+ 6,18) (Figura 3) e aquosa (+ 4,45) (Figura 4), já para fração sólida teve efeito negativo (- 4,46) (Figura 5). A fração gasosa não foi influenciada de forma significativa pela alteração de temperatura (Figura 6). Os dados mostram que, o aumento da temperatura de 450°C para 550°C favoreceu o aumento das frações aquosa e bio-óleo, ao passo que ocasionou a diminuição da fração sólida.

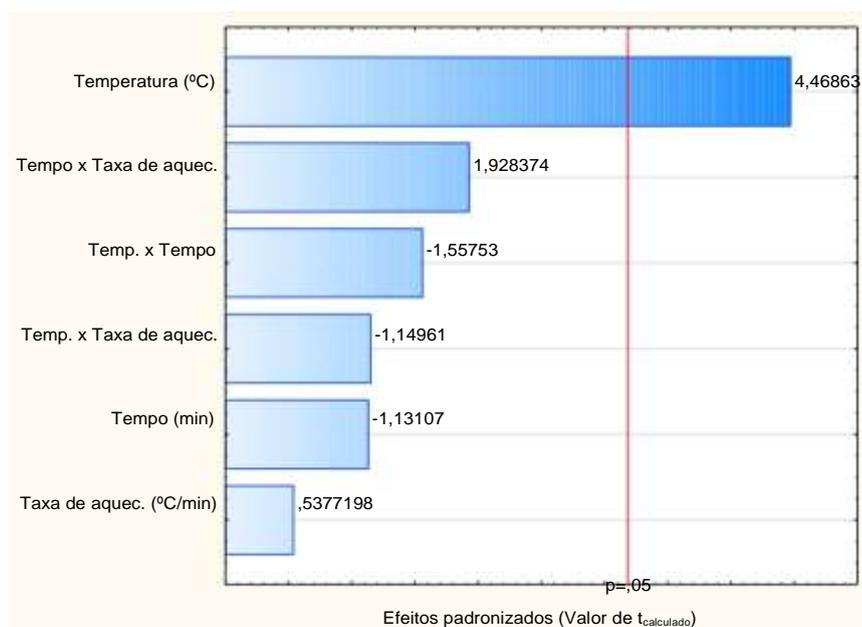
Segundo Viera (2004), Pedroza (2011) e Bridgwater (2007), o maior rendimento da fração de bio-óleo e fração aquosa com o aumento da temperatura, assim como a redução da fração sólida, pode ser atribuído à devolatilização da matéria orgânica e gaseificação parcial de resíduos carbonosos no carvão com o aumento da temperatura. O comportamento dos compostos da biomassa, durante a devolatilização, é resultado da soma dos componentes individuais do lodo, como celulose, hemicelulose, lignina, ácidos húmicos e hidrocarbonetos.

Inguanzo et al. (2002) observou que o rendimento da fração líquida foi maior quando a temperatura foi acrescida de 450°C para 650°C, acima desta temperatura não foi observado aumento da fração. Segundo Fonts et al. (2009), a diminuição de bio-óleo temperaturas acima de 650°C ocorre devido as reações secundárias, como o craqueamento, elevando a produção de fração gasosa. Sanchez et al. (2009) relatou redução da fração sólida com o aumento da temperatura de pirólise de 350°C a 950°C. O rendimento de gás permaneceu relativamente constante no processo utilizando temperaturas entre 350-550°C, somente acima desta temperatura houve um aumento significativo na fração gasosa.

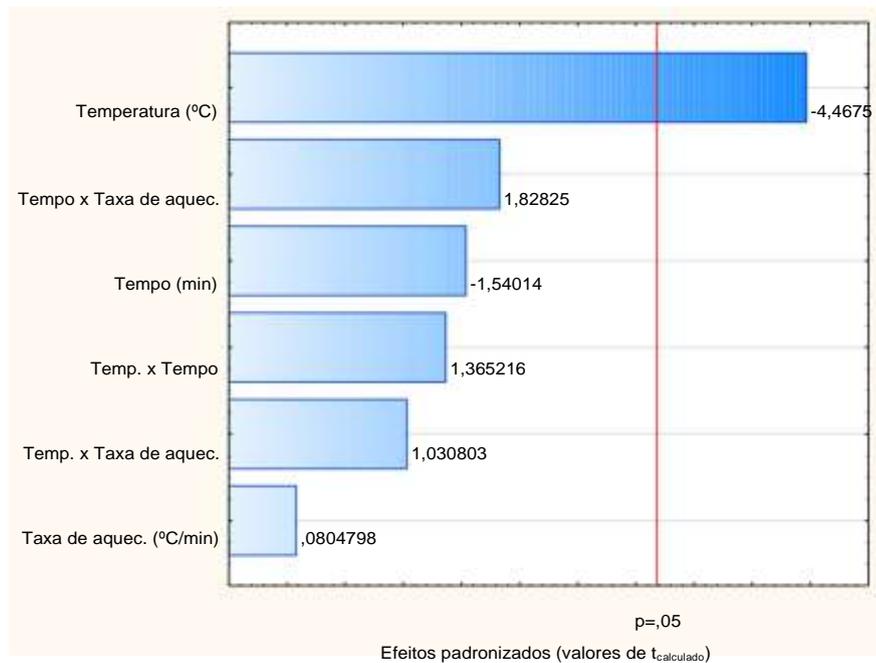
A variação da taxa de aquecimento de 10 até 30°C/min<sup>-1</sup> e o tempo de processo de 120 a 180 min não apresentou efeito significativo no rendimento das frações obtidas, assim como suas interações, observados pelo diagrama de pareto. Dessa forma, os dados obtidos indicam que a obtenção de bio-óleo pode ser realizada a partir de parâmetros que ocasionem menor gasto energético, como menor tempo e maior taxa de aquecimento.



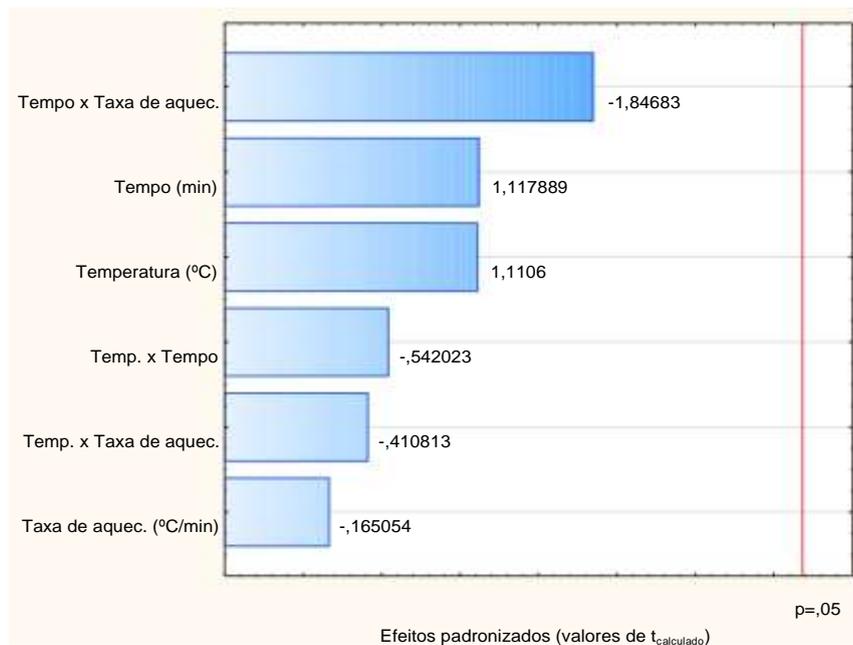
**Figura 3.** Diagrama de pareto obtido no planejamento fatorial  $2^3$  com ponto central para obtenção de bio-óleo a partir da pirólise termocatalítica de lodo de esgoto



**Figura 4.** Diagrama de pareto obtido no planejamento fatorial  $2^3$  com ponto central para obtenção da fração aquosa a partir da pirólise termocatalítica de lodo de esgoto



**Figura 5.** Diagrama de pareto obtido no planejamento fatorial  $2^3$  com ponto central para obtenção da fração sólida a partir da pirólise termocatalítica de lodo de esgoto



**Figura 6.** Diagrama de pareto obtido do planejamento fatorial  $2^3$  com ponto central para obtenção da fração gasosa a partir da pirólise de lodo de esgoto

A tabela 7 apresenta o modelo matemático ajustado e fatores significantes que descreve a obtenção das frações a partir do processo de pirólise, obtido segundo dados dos coeficientes de regressão.

**Tabela 7.** Modelo matemático ajustado obtido a partir dos coeficientes de regressão

Fração	Fatores significantes	Valor R <sup>2</sup>	Modelo matemático
Bio-óleo	Temperatura	0,9394	$14,98 + 0,99X_1 - 0,05X_2 - 0,18X_3 - 0,27X_4 - 0,25X_5 - 0,31X_6$
Aquosa	Temperatura	0,9062	$13,07 + 0,60X_1 - 0,15X_2 + 0,07X_3 - 0,21X_4 - 0,16X_5 + 0,26X_6$
Sólida	Temperatura	0,8957	$60,20 - 2,17X_1 - 0,75X_2 - 0,04X_3 - 0,66X_4 - 0,50X_5 - 0,89X_6$
Gasosa	-	0,651	$11,78 + 0,76X_1 + 0,77X_2 - 0,11X_3 - 0,37X_4 - 0,28X_5 - 1,27X_6$

Os valores de R<sup>2</sup> encontrados a partir dos coeficientes de regressão indicam um bom ajuste do modelo matemático, significando que 93,94%, 90,62% e 89,57% das variações são explicadas ou ajustadas pelo modelo. Os efeitos da média e da temperatura foram significativos para as frações de bio-óleo, aquosa e sólida, a um nível de 95% de confiança.

As tabelas 8, 9, 10 e 11 apresentam a análise de variância (ANOVA) respectivamente para produção das frações bio-óleo, aquosa, sólida e gasosa.

**Tabela 8.** ANOVA para produção de bio-óleo a partir da pirólise de lodo de esgoto

Fatores de variação	S. Q.	G. L.	Q. M.	F <sub>calculado</sub>	P-valor
Regressão	5,64	6	0,94	10,74	0,0005
Erro	0,35	4	0,0875		
Total SS	5,76	10			

$$R^2 = 0,93941; F_{\text{tabelado}}(6;4;0,05) = 6,16$$

\* S.Q.: Soma de quadrados; G.L.: Grau de liberdade; Q.M.: Quadrado médio

**Tabela 9.** ANOVA para produção de fração aquosa a partir da pirólise de lodo de esgoto

Fatores de variação	S. Q.	G. L.	Q. M.	F <sub>calculado</sub>	P-valor
Regressão	4,22	6	0,70	6,37	0,0005
Erro	0,44	4	0,11		
Total SS	4,65	10			

$$R^2 = 0,90626; F_{\text{tabelado}}(6;4;0,05) = 6,16$$

\* S.Q.: Soma de quadrados; G.L.: Grau de liberdade; Q.M.: Quadrado médio

**Tabela 10.** ANOVA para produção de fração sólida a partir da pirólise de lodo de esgoto

Fatores de variação	S. Q.	G. L.	Q. M.	F <sub>calculado</sub>	P-valor
Regressão	30,26	6	5,04	6,36	0,0005
Erro	3,17	4	0,79		
Total SS	30,44	10			

$$R^2 = 0,89576 \quad F_{\text{tabelado}} (6;4;0,05) = 6,16$$

\* S.Q.: Soma de quadrados; G.L.: Grau de liberdade; Q.M.: Quadrado médio

**Tabela 11.** ANOVA para produção de fração gasosa a partir da pirólise de lodo de esgoto

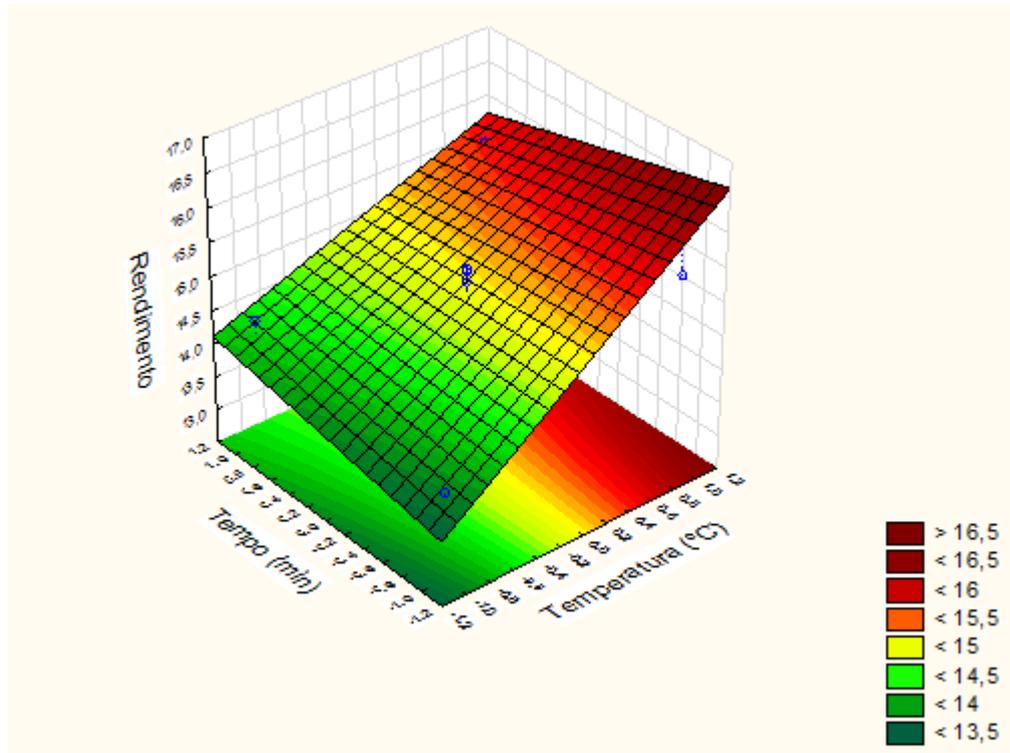
Fatores de variação	S. Q.	G. L.	Q. M.	F <sub>calculado</sub>	P-valor
Regressão	13,46	6	2,24	<b>1,42</b>	0,0005
Erro	6,32	4	1,58		
Total SS	18,11	1-			

$$R^2 = 0,65086 \quad F_{\text{tabelado}} (6;4;0,05) = 6,16$$

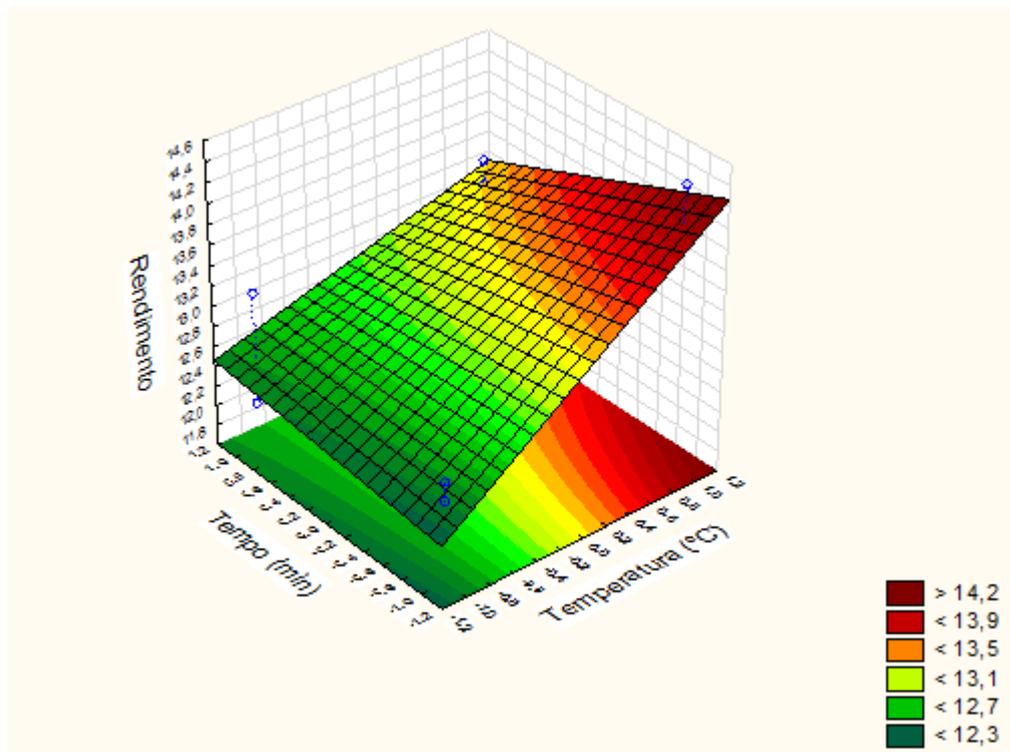
\* S.Q.: Quadrado médio; G.L.: Grau de liberdade; Q.M.: Quadrado médio

Para confirmação da significância dos parâmetros do modelo pela análise da ANOVA, foi realizado o teste F. Para ser significativo estatisticamente, o valor de F obtido da regressão, descrito como F<sub>calculado</sub>, deve ser maior que o valor de F<sub>tabelado</sub> (NETO et al., 2007; RODRIGUES; LEMMA, 2009). Comparando o valor de F<sub>calculado</sub> das frações com o valor de F<sub>tabelado</sub>, verifica-se uma regressão significativa para as frações de bio-óleo, aquosa e sólida. Portanto, os dados experimentais são bem representados pelo modelo ajustado, ou seja, o modelo obtido para as variáveis significativas pode ser utilizado para fins preditivos dentro dos fatores estudados.

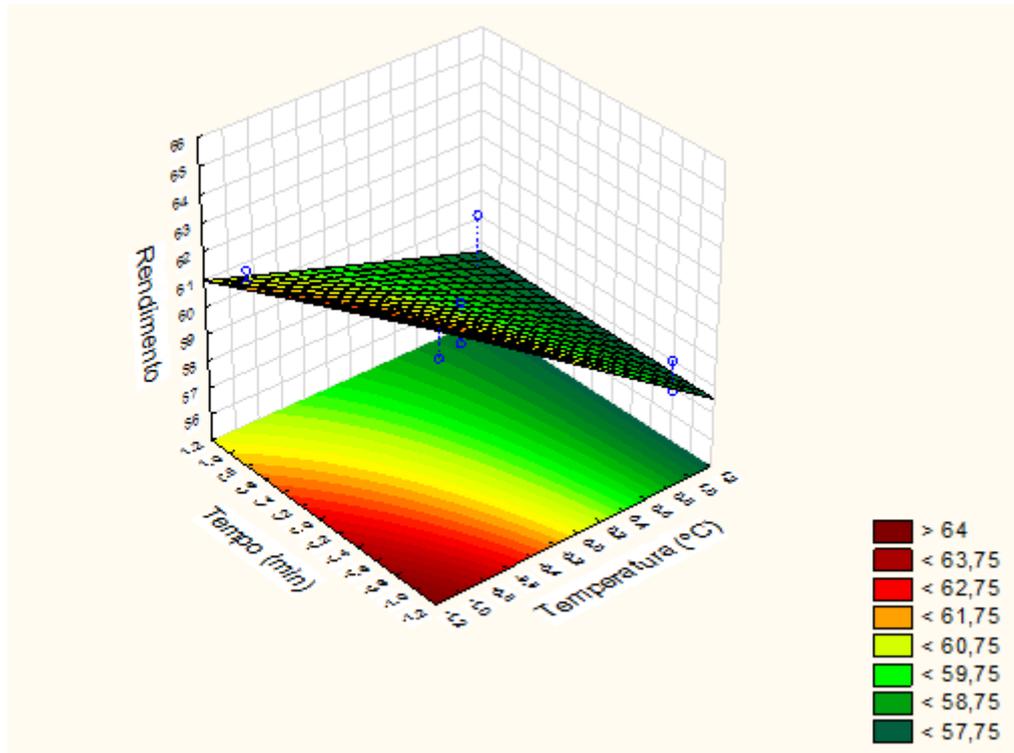
Os rendimentos máximos de bio-óleo foram encontrados em condições de maior temperatura, conforme observado no gráfico de superfície de resposta gerado pelo modelo apresentado pela Figura 7.



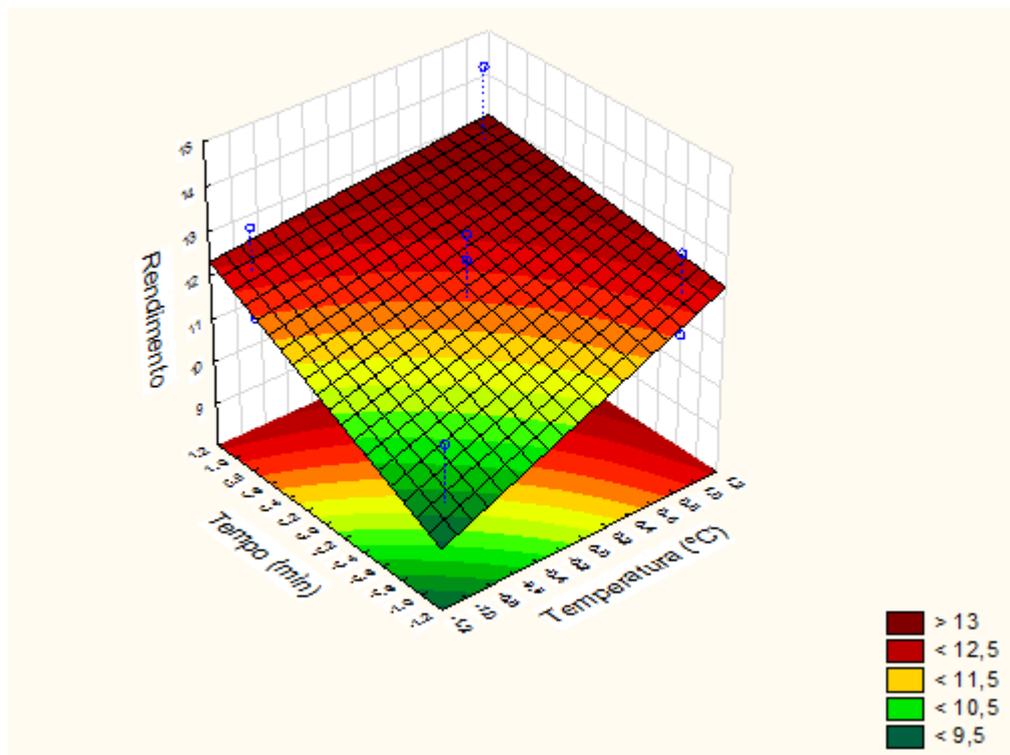
**Figura 7.** Superfície de resposta para a obtenção de bio-óleo a partir da pirólise de lodo de esgoto



**Figura 8.** Superfície de resposta para a obtenção de fração aquosa a partir da pirólise de lodo de esgoto



**Figura 9.** Superfície de resposta para a obtenção de fração sólida a partir da pirólise de lodo de esgoto



**Figura 10.** Superfície de resposta para a obtenção de fração gasosa a partir da pirólise de lodo de esgoto

O rendimento máximo de bio-óleo foi de 15,60%, que corresponde ao experimento realizado com os seguintes parâmetros: temperatura 550°C, taxa de aquecimento 10°C/min e

tempo de residência de 180 min. Já o menor rendimento de bio-óleo foi na ordem de 13,53%, obtido nas condições de experimento de 450°C de temperatura, 30°C/min de taxa de aquecimento e 120 min de tempo de residência, conforme Tabela 6.

SILVA (2012) realizou pirólise de lodo de esgoto sem a adição de catalisador, em condições semelhantes, e obteve os rendimentos de bio-óleo de 11,6 e 11,4%, respectivamente nas temperaturas de processo de 450°C e 550°C.

A obtenção de fração aquosa no processo de pirólise é representada pelo gráfico de superfície de resposta na Figura 8. Parte da umidade presente no lodo residual pirolisado pode ter sofrido condensação para a fração líquida, formando a fração aquosa. De acordo com Sánchez et al. (2009) a formação da fração aquosa durante a pirólise ocorre devido à quebra dos grupos funcionais dos compostos voláteis durante as reações secundárias. O conteúdo de OH na amostra de lodo pode levar a uma maior ou menor formação da fração aquosa. Quando a quantidade desses grupos na amostra de lodo é alta, pode haver uma maior formação de água na fração líquida gerada no processo de degradação térmica.

O teor água produzido é superior ao teor de umidade na matéria prima utilizada (6,8%), isto pode indicar o efeito do catalisador e de sais inorgânicos na reação de desidratação dos compostos orgânicos presentes no lodo.

A produção de fração sólida esperada é que esta fosse a menor possível, objetivando a máxima conversão do material volátil do lodo em bio-óleo. A partir dos experimentos, ocorreu a obtenção de percentuais de 62,87 a 56,52% de fração sólida, respectivamente a 450°C e 550°C, conforme Figura 9 e Tabela 5. O decréscimo na fração sólida a 550°C pode ser atribuído ainda, a um aumento da volatilização, assim como, pode ser atribuído à possível gaseificação parcial do resíduo de carbono (FONTS et al., 2009; SANCHEZ et al., 2009; PEDROZA, 2011).

A devolatilização é o primeiro passo para a produção do carvão por processos térmicos. O comportamento dos compostos da biomassa, durante a devolatilização, é resultado da soma dos comportamentos dos componentes individuais do lodo: celulose, hemicelulose, lignina, ácidos húmicos e hidrocarbonetos (PEDROZA, 2011).

A fração gasosa do presente estudo foi obtida a partir de cálculo de diferença. O efeito das variáveis estudadas na obtenção da fração gasosa durante a pirólise do lodo mostra pelo teste F realizado que o efeito da regressão não foi significativo ao nível de 95% de significância.

O efeito das variáveis estudadas na obtenção de gás durante a pirólise do lodo aponta que a produção da fração gasosa variou de 11,06 a 14,60%, isto representa variação relativamente próxima quando comparada a pirólise de lodo de esgoto com adição de CaO realizada por Alexandre et al. (2012) que apresentou variação entre 13 e 10%, em temperaturas entre 450 a 550°C e na ausência de catalisador por Silva (2012) onde obteve variação de 13,7 a 14,8%.

Segundo Fassinou et al. (2009), o aumento da temperatura favorece uma maior produção de gases não condensáveis, conforme observado pelo gráfico de superfície de resposta apresentado pela Figura 10. Afirma ainda que a decomposição secundária do carvão em altas temperaturas pode gerar produtos gasosos não condensáveis, devido às reações heterogêneas entre carvão e os componentes gasosos.

### 3.5. CONSUMO ENERGÉTICO DO PROCESSO DE PIRÓLISE

O calor total ( $Q_{Tot}$ ) do processo de pirólise se deu da seguinte forma pela equação 1:

$$Q_{sec} = 1000 \times 0,0685 \times [(4,186 \times 80) + 2060] + [1000 \times (1 - 0,0685)] \times 1,95 \times 80 \quad (\text{Eq. 2})$$

$$Q_{temp} = 999 \times 1,95 \times 44 \quad (\text{Eq. 3})$$

$$Q_{Tot} = 323,06 + 866,88 + 300 \quad (\text{Eq. 1})$$

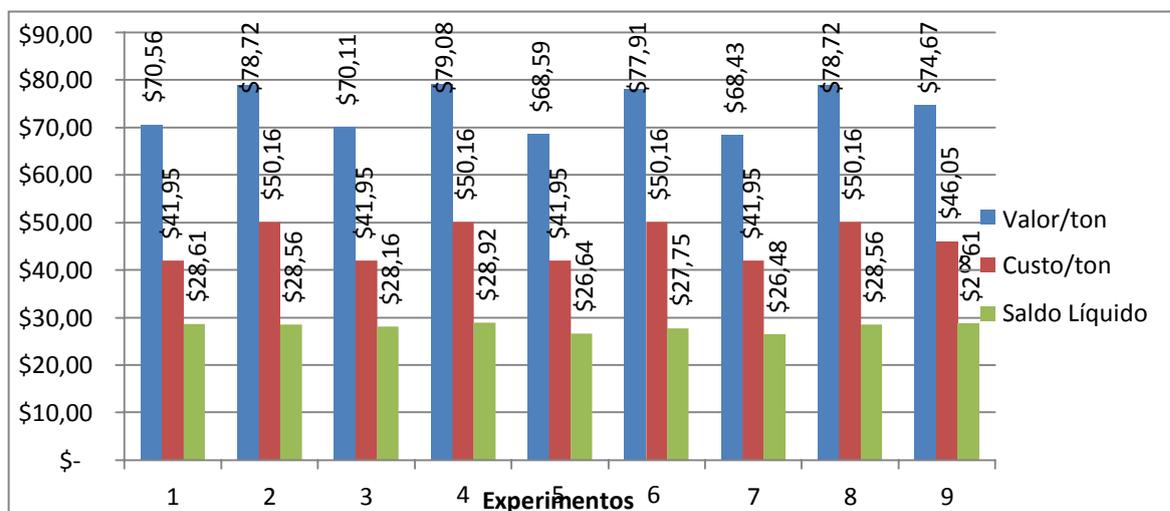
A energia necessária para a secagem do lodo utilizado no presente trabalho calculada pela equação 2 teve como valor 323,06 kJ.kg<sup>-1</sup>. Os valores de calor de desidratação do lodo pesquisados na literatura foram 310,28 kJ.kg<sup>-1</sup> (SÁNCHEZ et al., 2009), 190,03-276,25 kJ.kg<sup>-1</sup> (POKORNA et al., 2009), 416,24 kJ.kg<sup>-1</sup> (LEAL, 2010), 308,47-428,27 kJ.kg<sup>-1</sup> (PEDROZA, 2011) e 296,22 kJ.kg<sup>-1</sup> (ALEXANDRE, 2013).

Os valores de  $Q_{temp}$  foram de 672,70 kJ.kg<sup>-1</sup>, 770,19 kJ.kg<sup>-1</sup> e 867,69 kJ.kg<sup>-1</sup> respectivamente nos processos de pirólise a 450°C, 500°C e 550°C. Os valores encontrados na literatura para lodo foram 477,72-1.647,64 kJ.kg<sup>-1</sup> (SÁNCHEZ et al., 2009), 1160,2 kJ.kg<sup>-1</sup> (POKORNA et al., 2009), 965,14 kJ.kg<sup>-1</sup> (LEAL, 2010), 770,1 kJ.kg<sup>-1</sup> (PEDROZA, 2011) e 672,71-867,70 kJ.kg<sup>-1</sup> (ALEXANDRE, 2013). O calor total ( $Q_{Tot}$ ) representado na equação 1 corresponde ao calor necessário para as reações da pirólise, teve como valor 996,06 kJ.kg<sup>-1</sup> a 450 °C, 1093,56 kJ.kg<sup>-1</sup> a 500 °C e 1191,05 kJ.kg<sup>-1</sup> a 550 °C.

O custo efetivo total (CET) para o bio-óleo do experimento 4 foi calculado pela equação 4:

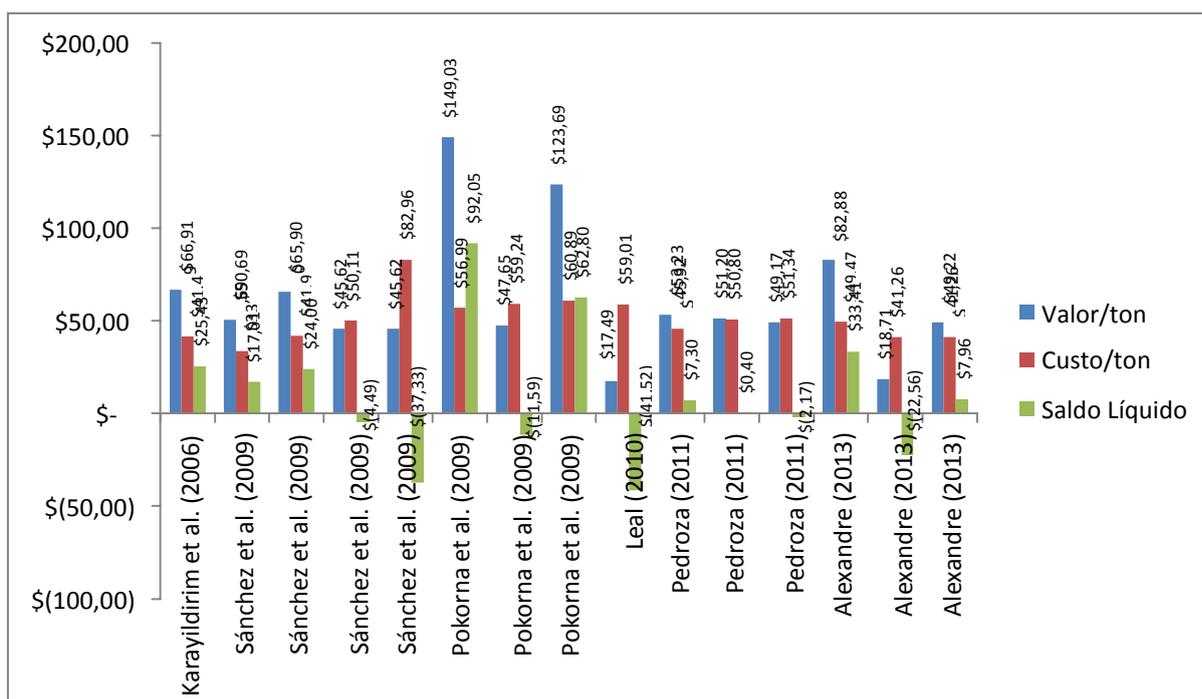
$$CET = 1191,05 \times (0,15/3600) \quad (\text{Eq. 4})$$

O experimento 4 teve um CET de US\$ 50,16. O valor de mercado do bio-óleo de lodo de esgoto calculado pelo rendimento de bio-óleo obtido no experimento 4 e pelo preço do bio-óleo por tonelada foi dado da seguinte forma: Valor de mercado = (15,60% x 506,91) = US\$ 79,08. Subtraindo o CET do valor de mercado foi obtido o saldo líquido. Quanto maior for o rendimento de bio-óleo na pirólise maior será o saldo líquido entre custo e valor de mercado. A figura 15 apresenta o custo efetivo dos experimentos do presente estudo, o tratamento 4 apresentou o melhor resultado em relação do valor econômico US\$ 28,92 ton<sup>-1</sup> de lodo processado.



**Figura 15.** Saldo líquido de produção de bio-óleo obtido do custo efetivo total do processo de pirólise de lodo de esgoto

O custo energético total para o processamento dos lodos pesquisados por Pokorna et al. (2009), Leal (2010), Pedroza (2011) e Sanchez et al. (2009) e Alexandre (2013), como mostra a figura 16. Os valores líquidos foram melhores que parte dos dados obtidos na literatura. O que diminui o saldo líquido são principalmente o teor de umidade e o baixo rendimento. Se esses dois parâmetros puderem ser aprimorados, consequentemente o saldo energético será bem melhor. Com isso, o teor de umidade e material volátil passa a ser considerados, 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 (ALEXANDRE, 2013).



**Figura 16.** Saldo líquido do bio-óleo obtido do custo efetivo total do processo de pirólise de lodo de esgoto em dados da literatura

#### 4. CONCLUSÃO

As características físico-químicas do lodo de esgoto em estudo mostraram que ele apresentou alto teor de sólidos voláteis (54,99%) e cinzas (33,33%) e baixos teores de umidade na amostra (6,85%). A baixa umidade é desejável na biomassa para aplicação em processo de pirólise. Já o alto teor de cinzas se deve a compostos inorgânicos oriundos da geração do esgoto. O poder calorífico se mostrou dentro das faixas encontradas na literatura e aponta para utilização do resíduo como na produção de biocombustíveis.

No processo de pirólise termocatalítica de lodo de esgoto, utilizando a proporção de 5% de óxido de ferro (m/m), as melhores condições para obtenção de bio-óleo, através do planejamento estatístico fatorial  $2^3$  com ponto central, foi o experimento que utilizou maior temperatura (550°C), maior tempo (180 min) e a menor taxa de aquecimento (10°C/min), com o rendimento de 15,6%, sendo apenas o parâmetro temperatura influenciado significativamente.

Foi possível verificar a atividade catalítica do óxido de ferro 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 ferro.

O balanço energético em escala laboratorial mostrou que a produção da fração bio-óleo apresenta-se economicamente viável apresentando saldo líquido positivo máximo de US\$ 28,92 ton<sup>-1</sup>. Os rendimentos, nas condições do estudo, apresentaram saldo energético positivo para todas as alíquotas de bio-óleo.

## 5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA FINANCEIRA. Disponível em:  
<<http://www.agenciafinanceira.iol.pt/economia/crudepetroleobrent/12888044058.html>>  
Acesso em: 10 de novembro de 2013.

ALEXANDRE, G. P.; CORREIA, L. A. R.; CAMPOS, C. E. A.; VIEIRA, G. E. G. Rendimento dos produtos da pirólise de lodo de esgoto produzido em Palmas-Tocantins em diferentes temperaturas. In: **I Simpósio Nacional de Agroenergia. II Seminário de Agroenergia da UFT**. Palmas, 2012.

ALEXANDRE, G. P. **Avaliação da produção de bio-óleo por termocatálise com óxido de cálcio de lodo de esgoto doméstico**. 2013. 121 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia). Universidade Federal do Tocantins. Palmas, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.004 Resíduos sólidos – Classificação**. Rio de Janeiro, ABNT, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.007 - Amostragem de Resíduos**. Rio de Janeiro: ABNT, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.664 – Águas – Determinação de resíduos (sólidos) – Método gravimétrico**. Rio de Janeiro: ABNT, 1989.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 3173/85. **Standard Test of Humidity**. 1985.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 2415/66. **Standard Test Method for ash Determination**. 1986.

BAYER, E.; KUTUBUDDIN, M.; Thermocatalytic Conversion of Lipid-rich Biomass to Oleochemicals Fuel. In: **Conference on Search in Thermochemical Biomass Conversion**, Phoenix, Arizona, U.S.A., 1988.

BORGES, F.; SELLIN, N.; MEDEIROS, S. H. W. Caracterização e avaliação de lodos de efluentes sanitário e industrial como biomassa na geração de energia. **Ciência e Engenharia**. v. 17, p. 27 – 32, 2008.

BORK, J. A. **Caracterização e avaliação das emissões do uso de lodo sanitário seco como combustível em combustor ciclônico**. 2011. 113f. Dissertação (Mestrado em Engenharia química). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2011.

BRIDGWATER, A. V. Biomass pyrolysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 31. p. 7 – 18, 2007.

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass And Bioenergy**, v. 38, p. 68-94, 2012.

CABALLERO, J. A.; FRONT, R.; MARCILLA, A.; CONESA, J. A. Characterization of sewage sludge by primary and secondary pyrolysis. **J. Anal. App. Pyrolysis**, v. 40-41, p. 433-450, 1997.

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

CORREIA, J. E. **Caracterização físico-química e microbiológica do lodo gerado na estação de tratamento de esgoto de Contorno em Feira de Santana, BA.** 2009. 94 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Civil e Ambiental). Universidade Estadual de Feira de Santana. Feira de Santana - BA, 2009.

CORREIA, L. A. R. **Estudo do processo de pirólise para o aproveitamento sustentável de lodo digerido doméstico.** 2013. 134 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia). Universidade Federal do Tocantins. Palmas, 2013.

DWECK, J.; MORAIS, L. C.; MENESES, J. C.; BÜCHLER, P. M. 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.

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

FAHMI, R.; BRIDGWATER, A.V.; DONNISON, I.; YATES, N.; JONES, J.M. The effect of lignin and inorganic species in biomass on pyrolysis oil yields, quality and stability. **Fuel**, v. 87, p. 1230-1240, 2008.

FASSINOU, W. F.; STEENE, L. V. de; TOURE, S.; VOLLE, C.; GIRARD, P. Pyrolysis of Pinus pinaster in a two-stage gasifier: Influence of processing parameters and thermal cracking of tar. **Fuel processing technology**, v. 90, p. 75 – 90, 2009.

FONTES, L. A. O. **Desenvolvimento de uma unidade de pirólise com reator de cilindro rotativo.** 2011. 100 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Petróleo). Centro de Tecnologia. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2011.

FONTS, I.; KUOPPALA, E.; OASMAA, A. Physicochemical properties of product liquid from pyrolysis of sewage sludge. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 4121–4128, 2009.

FONTS, I.; GEA, G.; AZUARA, M.; ÁBREGO, J.; ARAUZO, J. Sewage sludge pyrolysis for liquid production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16. p. 2781– 2805, 2012.

GASCÓ, G.; CUETO, M. J.; MÉNDEZ, A. The effect of acid treatment on the pyrolysis behavior of sewage sludges. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v. 80, p. 496–501, 2007.

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

HOSSAIN, M. K.; STREZOV, V.; NELSON, P. F. Thermal characterization of the products of wastewater sludge pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 85, n.1-2, p. 442-446, 2009.

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, n.1, p. 209-222, 2002.

JI, A.; ZHANG, S.; LU, X.; LIU, Y. A new method for evaluating the sewage sludge pyrolysis kinetics. **Waste Management**, 2009.

KARAYILDIRIM, T., YANIK, J., YUKSEL, B. Characterization of products from pyrolysis of waste sludges. **Energy 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, 2010.

LUZ JUNIOR, G. E. da. **Obtenção de diesel verde por craqueamento termocatalítico de óleo de buriti (*Mauritia flexuosa L.*) sobre materiais nanoestruturados do tipo LaSBA-15**. 2010. 116 f. Tese (Doutorado em Química). Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal - RN, 2010.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Wastewater engineer treatment disposal, reuse**. 4 ed. New York: McGraw- Hill Book, p. 1729, 2002.

MOHAN, D.; PITTMAN Jr., C.; STEELE, P. H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. **Energy & Fuels**, v.20, p. 848-889, 2006.

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

NETO, B. B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. Campinas, Ed. UNICAMP, p. 480, 2007.

OLIVEIRA, E. Y. de. **Estudo de distribuidores para reatores de pirólise utilizando fluidodinâmica computacional**. 2011. 41 f. Monografia (Graduação em Engenharia Química). Escola de Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2011.

PARNAUDEAU, V.; DIGNAC, M. F. The organic matter composition of various wastewater sludges and their neutral detergent fractions as revealed by pyrolysis-GC/MS. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v. 78, p. 140–152, 2007.

PEDROZA, M. M. et al., 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. **Anais..** Foz do Iguaçu, 2010.

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

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

POKORNA, E.; POSTELMANS, N.; JENICEK, P.; SCHREURS, S.; CARLEER, R.; YPERMAN, J. Study of bio-oils and solids from flash pyrolysis of sewage sludges. **Fuel**, v. 88, p. 1344-1350, 2009.

RODRIGUES, M. I., LEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. Campinas-SP: Ed. Cárita, 2009. p. 358.

SALGADO, E. C. **Conversão à baixa temperatura de borra de café solúvel**. 2005. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal Fluminense. Niterói, 2005.

SANCHEZ, M. E.; MENÉDEZ, 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**, v. 33, p. 933-940, 2009.

SHAO, J.; YAN, R.; CHEN, H.; YANG, H.; LEE, H. D. Catalytic effect of metal oxides on pyrolysis of sewage sludge. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n.9, p. 1113–1118, 2010.

SILVA, L. C. A. **Estudo do processo de pirólise de lodo de esgoto em reator de leito fixo em escala laboratorial**. 2012. 67 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia). Universidade Federal do Tocantins. Palmas, 2012.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

VIANA, M. M.; MELCHERT, M. B. M.; MORAIS, L. C.; BÜCHLER, P. M.; DWECK, J. Sewage sludge coke estimation using thermal analysis. **J. Therm. Anal. Calorim.**, v. 106, p. 437-443, Jan. 2011.

VIEIRA, G. E. G. **Resíduos da Produção Industrial de Borracha (ETRI) e Bebida (ETE) – Uma avaliação pela Tecnologia de LTC**. 2000. 200 f. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica). Instituto de Química. Universidade Federal Fluminense. Niterói - RJ, 2000.

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

VIEIRA, G. E. G.; PEDROZA, M; M.; SOUZA, 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**. Novo Hamburgo, v. 12, n. 17, p. 01-106, jan./jun, 2011.

VIEIRA, G. E. G.; ALEXANDRE, G. P.; CORREIA, L. A. R.; CAMPOS, C. E. A. Caracterização química de extratos de lodo de esgoto anaeróbio – Aplicação na geração de energia alternativa na cidade de Palmas-TO. In: XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. **Anais**.. Florianópolis, 2012.

VIEIRA NETO, D. **Estudo da pirólise de lodo sanitário, visando sua valorização energética**. 2012. 95 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia química). Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2012.

VIRMOND, E. **Aproveitamento do lodo de tratamento primário de efluentes de um frigorífico como fonte de energia**. 2007. 134p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2007.

YANIK, J.; KORNMAYER, C.; SAGLAM, M.; YÜKSEL, M. Fast pyrolysis of agricultural wastes: Characterization of pyrolysis products. **Fuel Processing Technology**, v. 88, n.10, p. 942-947, 2007.

## **CAPÍTULO IV**

# CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICO-QUÍMICA DO BIO-ÓLEO OBTIDO EM PIRÓLISE TERMOCATALÍTICA DE LODO DE ESGOTO DOMÉSTICO

Luana Fagundes Teixeira<sup>1</sup>  
Gláucia Eliza Gama Vieira<sup>2</sup>

## RESUMO

O processo de pirólise do lodo de esgoto do presente trabalho foi realizado em um reator de leito fixo em escala de bancada, localizado no Laboratório de Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustíveis (LEDBIO) na Universidade Federal do Tocantins (UFT), visando à produção de bio-óleo. A composição do bio-óleo de pirólise de lodo de esgoto tem apresentado composição complexa e heterogênea, ocasionado por diversos fatores, como a forma de tratamento dos esgotos domésticos e o tipo de processo de pirólise aplicado. O estudo da composição e das propriedades químicas e físico-químicas apresenta relevante importância a respeito da forma de utilização, manipulação e armazenagem do mesmo. Neste estudo foi realizada a caracterização do bio-óleo através de análises físico-químicas, que apresentaram os seguintes valores: pH 7,4, viscosidade 10,09-13,06 mm<sup>2</sup>/s, densidade 0,91-0,95 g/cm<sup>3</sup> e característica não corrosiva. O bio-óleo foi analisado quimicamente por cromatografia gasosa com espectrometria de massas (CG/EM), sendo identificados hidrocarbonetos, ácidos carboxílicos, compostos nitrogenados, ésteres, fenóis e compostos oxigenados.

**Palavras Chave:** Pirólise, lodo de esgoto, bio-óleo

## ABSTRACT

*The pyrolysis of sewage sludge of this work was carried out in a fixed bed reactor bench scale, located in Laboratory Testing and Development on Biomass and Biofuels (LEDBIO) at the Federal University of Tocantins (UFT), order to produce bio-oil. The composition of the pyrolysis of sewage sludge bio-oil has shown complex and heterogeneous composition, caused by several factors such as the form of treatment of wastewater and the type of pyrolysis process applied. The study of the composition and the chemical and physicochemical properties has great importance regarding the method of use, handling and storage of the same. In this study the characterization of bio-oil by physical-chemical analyzes, which have the following values were taken: pH 7.4, viscosity from 10.09-13.06 mm<sup>2</sup>/s, density 0.91-0.95 g/cm<sup>3</sup> and non-corrosive characteristics. The bio-oil emulsion was chemically analyzed by gas chromatography mass spectrometry (GC / MS), identified hydrocarbons, carboxylic acids, nitrogenous compounds, esters, phenols, and oxygenates.*

**Keywords:** Pyrolysis, sewage sludge, bio-oil

## 1. INTRODUÇÃO

No último século, os combustíveis derivados a partir de petróleo foram as principais fontes de energia no mundo. Atualmente, com o aumento na demanda de petróleo emergindo

<sup>1</sup> Mestranda em Agroenergia na Universidade Federal do Tocantins (UFT), Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustíveis (LEDBIO), Palmas-TO. E-mail: luanafagundes1@gmail.com

<sup>2</sup> Doutora em Química, professora adjunto e pesquisadora da Universidade Federal do Tocantins (UFT), coordenadora do Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustíveis (LEDBIO), Palmas-TO. E-mail: glauciaeliza@uft.edu.br

economias, preocupações políticas e ambientais sobre o uso do combustível fóssil, destaca-se a necessidade de desenvolver alternativas econômicas e energéticas para produção sustentável de combustíveis e insumos químicos.

O lodo de esgoto, gerado a partir do tratamento de esgotos, é abundante em material volátil e tem sido considerado um recurso valioso com potencial de conversão em uma diversidade de produtos por meio de processos termoquímicos (FYTILI; ZABANIOTOU, 2008; PEDROZA, 2014).

Rotas termoquímicas, como a pirólise vem sendo reconhecidas como alternativas promissoras para a valorização e aproveitamento de resíduos (INGUANZO et al. 2002). Muitos estudos têm sido voltados para aplicação da pirólise ao lodo de esgoto como possível solução de destinação e para obtenção de produtos renováveis (KARAYILDIRIM et al., 2006; VIEIRA et al., 2009).

A produção de lodo de esgoto está aumentando devido ao aumento do número de estações de tratamento de águas residuais. Na União Europeia mais de 10 milhões de toneladas métricas (base seca) de lodo de esgoto são produzidos anualmente (FONTS et al., 2009). Na China, a produção de lodo aumentou de 12 milhões de toneladas (base seca) para cerca de 22 milhões de toneladas (base seca) do ano de 2007 a 2010 (MINISTÉRIO DE PROTEÇÃO AMBIENTAL DA REPÚBLICA DA CHINA, 2012). No Brasil estima-se que a produção de lodo no está entre 150 a 200 mil toneladas (base seca) por ano (PEDROZA et al., 2010; VIEIRA et al., 2011).

Essa crescente produção de lodo de esgoto tem possibilitado a capacidade de gerar quantidade suficiente de matéria prima para a indústria de pirólise. A tecnologia de pirólise tomou notoriedade a partir da década de 80 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; PICKLER, 2003).

A pirólise é decomposição térmica na ausência de oxigênio, sua aplicação como um processo de gestão do lodo de esgoto gera três produtos: fração sólida, fração gasosa e uma fração líquida (AZUARA et al., 2013). A fração líquida de pirólise de lodo em leito fluidizado consiste em duas fases: uma fase orgânica oleosa (bio-óleo) e uma fase aquosa (FONTS et al., 2009b; SAMANYA et al. 2012). A produção de bio-óleo nesse processo tem despertado significativo interesse, devido ao seu alto potencial para obtenção de produtos químicos e utilização como biocombustível (CZERNIK; BRIDGWATER, 2004; HU et al., 2014).

No presente trabalho, foi obtido bio-óleo a partir da pirólise em reator de leito fixo de lodo de esgoto com adição de  $Fe_2O_3$ , tendo como objetivo a caracterização química (cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa) e físico-química (pH, viscosidade, densidade e corrosividade) desse bio-óleo.

## **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1. COLETA, PREPARO DAS AMOSTRAS DE LODO DE ESGOTO E OBTENÇÃO DO BIO-ÓLEO**

O lodo de esgoto utilizado neste trabalho foi cedido pela empresa Companhia de Saneamento do Tocantins (FOZ/SANEATINS). As amostras foram coletadas na Estação de Tratamento de Esgoto Norte (ETE Norte), no município de Palmas-TO, de acordo com as normas técnicas NBR 10.007 e NBR 10.004, semanalmente durante o período de estiagem correspondente aos meses de maio a outubro.

O lodo de esgoto foi submetido à secagem em forno solar, triturado em moinho (Marconi MA160/1), homogeneizado em sistema de peneiras de Tyler (mesh 42), armazenados em sacos plásticos e identificados.

O bio-óleo em estudo foi obtido a partir do processo de pirólise de lodo de esgoto, em reator de leito fixo em escala laboratorial da marca EDG modelo FTHI-40 bipartido em atmosfera inerte. O processo de pirólise foi realizado em diferentes temperaturas (450, 500 e 550°C), tempo de retenção (120, 150 e 180 min) e taxas de aquecimento (10, 20 e 30°C.min<sup>-1</sup>).

## 2.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIO-ÓLEO

A determinação da densidade do bio-óleo foi realizada com o auxílio de um picnometro de vidro com capacidade de 10 mL à temperatura de 20°C.

A viscosidade cinemática foi obtida de acordo com o método ASTM D446. Para o teste foi utilizado um banho cinemático a temperatura constante de 40°C e um tubo capilar de vidro (tubo de Cannon-Fenske), a viscosidade foi determinada através do escoamento, por gravidade, de uma quantidade conhecida de bio-óleo (8 mL) através do tubo capilar previamente calibrado.

O pH do bio-óleo foi medido utilizando um pHmetro Marte modelo MB10 com eletrodo combinado Ag/AgCl e precisão relativa de 0,01%.

O teste de corrosão foi realizado segundo o método ASTM D130, aproximadamente 10 cm<sup>3</sup> de bio-óleo foram transferidos para um tubo de ensaio, onde parte de uma lâmina de cobre polida ficou submersa no bio-óleo. Em seguida o tubo foi vedado com papel alumínio e submerso em um banho cinemático a 50°C por 3 horas. Após esse período, a lâmina foi retirada, limpa e o grau de corrosão foi interpretado por comparação com a placa de referencia de corrosão padronizada e classificada visualmente nos padrões de uma escala com variação entre classe 1 (ligeira mancha) a classe 4 (mancha pesada).

## 2.3. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

Para as análises por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC/EM) as amostras de bio-óleo foram preparadas de acordo com Leal (2010) e Correia (2013), da seguinte forma: 20 mg de amostra de bio-óleo foram adicionadas a 40 µL de MSTFA (*N*-metil-*N*-(trimetilsilil)trifluoroacetamida), após 15 minutos em banho-maria a 40°C foram diluídos em 1 cm<sup>3</sup> de diclorometano.

As amostras do bio-óleo foram analisadas em CG-EM Varian 2200, foi utilizado hélio 99,99% como gás de arraste, com fluxo na coluna de 1 ml.min<sup>-1</sup>, temperatura do injetor e detector 300°C, injeção tipo Split, razão 1:20, coluna capilar (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm) VF-5ms (5% fenil 95% metilsilicone). 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<sup>-1</sup> e isoterma por 30 min.

# 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 3.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIO-ÓLEO

Foi realizada a caracterização físico-química do bio-óleo através das análises de viscosidade, densidade, pH e teste de corrosão ao cobre, os resultados são mostrados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Valores de pH, densidade, viscosidade cinemática e teste de corrosão do bio-óleo de pirólise de lodo de esgoto obtidos em cada ensaio

Amostras	pH	Densidade (g.cm <sup>-3</sup> )	Viscosidade (mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Corrosão ao cobre
1	7,5	0,9268	11,59	3a
2	7,5	0,9221	10,48	3a
3	7,4	0,9190	10,65	3a
4	7,4	0,9305	12,79	3a
5	7,5	0,9388	11,29	3a
6	7,3	0,9221	12,01	3a
7	7,4	0,9235	11,98	3a
8	7,2	0,9167	10,08	3a
9	7,5	0,9301	10,59	3a
<b>Média</b>	<b>7,4</b>	<b>0,9255</b>	<b>11,27</b>	<b>3a</b>

Os valores de pH das amostras de bio-óleo encontraram-se próximo a neutralidade, com uma média de 7,4, superior aos valores de pH encontrado em bio-óleo obtido a partir de biomassas lignocelulosicas (pH entre 2 a 3) (BRIDGWATER, 2003; FIGUEIREDO, 2011; ALMEIDA, 2008; QIANG et al., 2008). De acordo com Dickerson e Soria (2013), o pH do bio-óleo proveniente de materiais lignocelulosicos e outras biomassas é menor devido à concentração de ácidos carboxílicos, principalmente o acético e o fórmico.

Pedroza (2011) obteve pH entre 5,09 e 6,81 em bio-óleo de lodo, já Correia (2013) e Fonts et al. (2009) obtiveram respectivamente pH 7,5 e 8, valores próximos ao do presente estudo, ao caracterizar o bio-óleo obtido do lodo em processo de pirólise. Segundo Pedroza (2011), valores próximos ao pH neutro no bio-óleo são explicados pela presença significativa de compostos fenólicos na fração líquida, Alexandre (2013) atribui ainda à composição heterogênea e rica em compostos nitrogenados. De acordo com Fullana et al. (2005), os compostos nitrogenados identificados em bio-óleo proveniente de lodo de esgoto são classificados em cinco grupos diferentes com base em seus nomes estruturais, incluindo nitrilas, piridinas, amidas, aminas e poliaromáticos nitrogenados.

O conhecimento de propriedades como a viscosidade e a densidade é de grande importância, pelo seu efeito no sistema de bombeamento e injeção de um combustível. A densidade média do bio-óleo foi de 0,92 g.cm<sup>-3</sup>, valor inferior ao determinado por Pedroza (2011), de 1,05 a 1,09 g.cm<sup>-3</sup> em bio-óleo de lodo anaeróbio, próximo ao encontrado por Vieira (2004), de 0,96 a 0,97 g.cm<sup>-3</sup> em bio-óleo de lodo da indústria petroquímica e do óleo diesel entre 0,82 e 0,88 g.cm<sup>-3</sup> e próximo a densidade do petróleo pesado de 0,92 a 1 g.cm<sup>-3</sup> (BRASIL, 2011; BRASIL, 2000).

Perry e Chilton (1984) atribuem um valor de densidade de 0,9 g.cm<sup>-3</sup> para o bio-óleo de lodo, valor semelhante ao encontrado também por Fonts et al. (2009b) ao caracterizar o bio-óleo obtido por meio de pirólise de lodo anaeróbio.

O conhecimento da viscosidade de um óleo é de relevante para projetar adequadamente o sistema de bombeamento ou injeção do combustível no motor, assim como sua temperatura e condições de armazenamento (BAROUTIAN *et al.*, 2010; FRANCO; NGUYEN, 2011). A eficiência de um motor depende, dentre outros fatores, do alcance da sua potência máxima, que por sua vez, está ligada a viscosidade na etapa de queima do combustível (HEYWOOD, 1988).

A viscosidade do bio-óleo obtido a partir de biomassas lignocelulosicas podem ter uma ampla variação, entre 25 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> até 1000 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>, dependendo da matéria-prima o qual foi obtido, da presença de água, compostos leves no bio-óleo e do tempo de armazenamento (BRIDGWATER, 2003; 2012). Segundo Fonts et al. (2012) e Bridgwater (2012), a

viscosidade do bio-óleo de lodo de esgoto tem sido investigada por um número limitado de pesquisadores. Os valores encontrados no presente estudo apresentou variação entre 10,48 a 12,79  $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , dentro da faixa de 7,9 a 16,9  $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  determinada por Fonts et al. (2009), superiores aos encontrados por Vieira (2004) em bio-óleo de lodo petroquímico (4,2  $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Cao e Pawłowski (2012) verificou diferenças significativas na viscosidade e composição de bio-óleo obtidos a partir de diferentes amostras de lodo de esgoto. Segundo Boocock et al. (1992), a presença de ácidos carboxílicos de cadeia longa que permaneceram após a pirólise resultam em um aumento da viscosidade do bio-óleo.

O bio-óleo obtido a partir do lodo apresenta ainda valores de viscosidade inferiores ao de óleos vegetais *in natura*, que de forma geral apresentam uma faixa de viscosidade entre 60 e 80  $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (SCHRIMPF, 2002; GUERRA; FUCHS, 2010). Podendo ser uma alternativa sustentável e potencial para uso em motores estacionários, como grupos geradores, para produção de energia elétrica em locais de difícil acesso e zonas rurais.

O grau de corrosão do bio-óleo ao cobre está relacionado com as peças metálicas produzidas com ligas de cobre, as quais se encontram presentes em veículos e equipamentos movidos a combustível, assim como instalações de armazenamento. A corrosividade ao cobre é causada pela presença de enxofre no combustível (ADÃO, 2006), o bio-óleo em estudo apresentou baixa quantidade de enxofre (0,01%).

O resultado do teste de corrosão do bio-óleo, como mostra a Figura 1, apresenta uma mancha escura na parte inferior da lâmina de cobre. Quando comparada ao padrão ASTM D130, apresentada na Figura 2, o bio-óleo encontra-se descrito como 3a, tido como não corrosivo, valor encontrado dentro da mesma faixa por Alexandre (2013) e Correia (2013) em estudos com bio-óleo de lodo de esgoto anaeróbico.



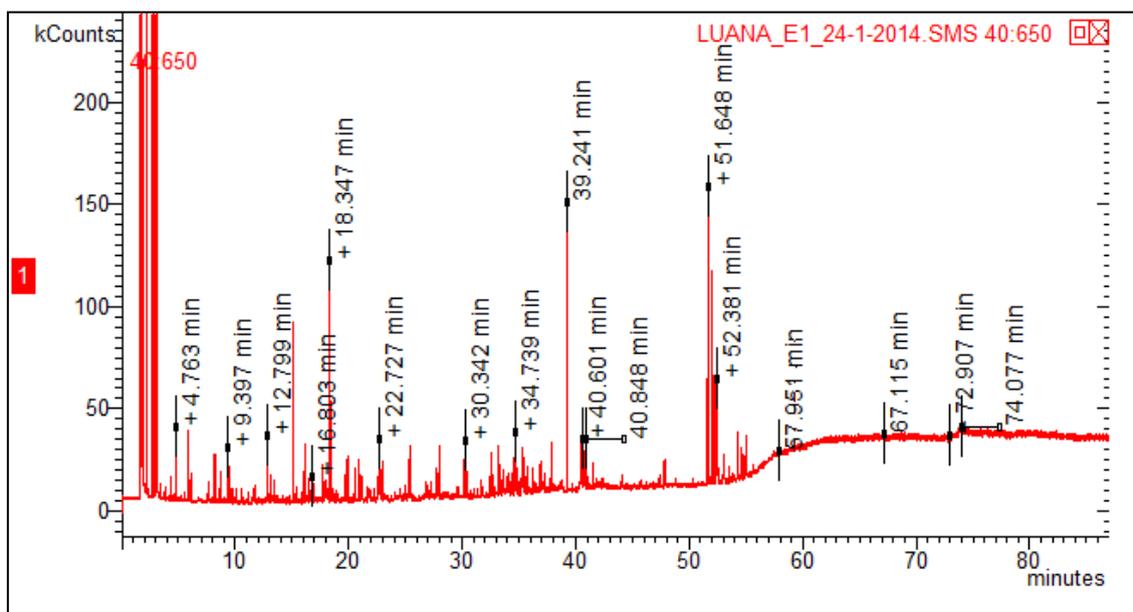
**Figura 1.** Lâmina de cobre utilizada no teste de corrosão do bio-óleo de lodo de esgoto



**Figura 2.** Referência de corrosividade ao cobre do método ASMT D130

### 3.2. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

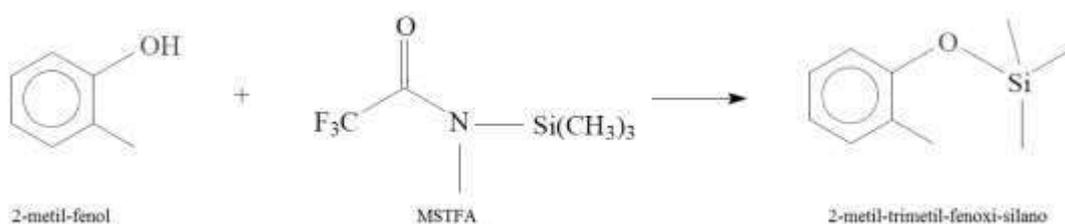
O bio-óleo obtido foi caracterizado quimicamente por GC/EM. O bio-óleo é uma mistura complexa, composta por diversos compostos orgânicos e uma ampla variedade de grupos funcionais (SÁNCHEZ et al., 2009; VIEIRA et al., 2009; VIEIRA et al., 2012; VIERA, 2004). A figura 3 apresenta o cromatograma de íons totais obtido a partir da análise de GC/EM do bio-óleo de lodo de esgoto.



**Figura 3.** Cromatograma de íons totais do bio-óleo de pirólise de lodo de esgoto anaeróbio

Foram identificados 207 compostos químicos nas amostras de bio-óleo analisadas. Nos primeiros minutos da análise é possível visualizar uma extrapolação da área do gráfico correspondente ao agente derivatizante MSTFA (N-Methyl-N-(trimethylsilyl) trifluoroacetamide) e ao solvente diclorometano.

A derivatização com o MSTFA promove a trimetilsilanização de compostos orgânicos, trocando hidrogênios ativos pelo grupo trimetilsilil (-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), com a finalidade de aumentar a estabilidade térmica dos compostos orgânicos que possuem hidrogênio ativo em sua composição, apresentando vantagens como a facilidade de ser separado e analisado. Dessa forma, compostos aparecem em sua forma derivatizada, como, por exemplo, o 2-metil-trimetil fenoxi silano, corresponde ao composto derivatizado do 2-metil-fenol, como mostra a Figura 4.

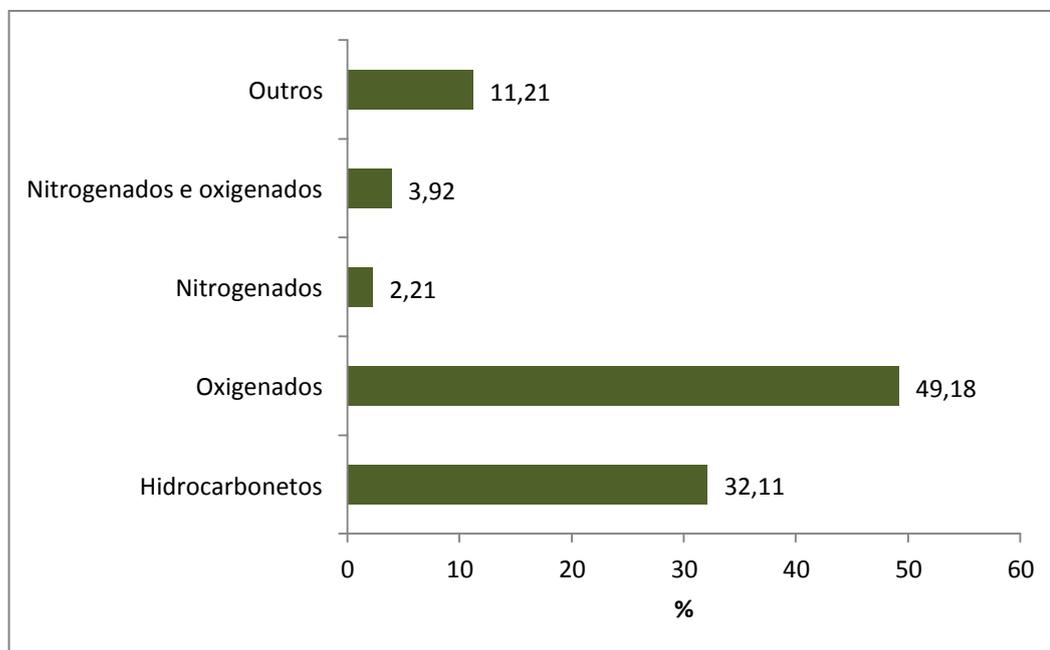


**Figura 4.** Derivatização do 2-metil-fenol com MSTFA

Fonte: Correia (2013)

Devido a grande quantidade de compostos com funções mistas, os compostos identificados no bio-óleo foram divididos em cinco grupos principais, de acordo com a

composição química. Os grupos foram: hidrocarbonetos, oxigenados, nitrogenados, oxigenados e nitrogenados e outros. Foram encontradas diferenças significativas entre os grupos químicos, a Figura 5 mostra a composição média em percentagem por área dos respectivos grupos.

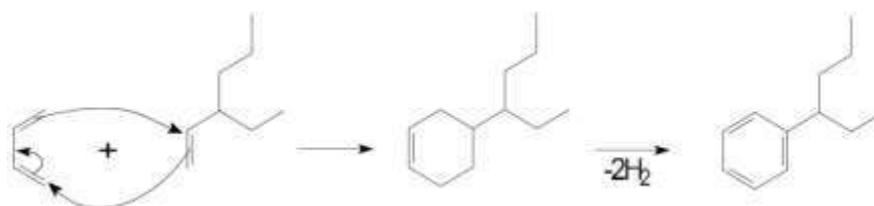


**Figura 5.** Percentagem da concentração relativa por área dos compostos identificados no bio-óleo de pirólise de lodo de esgoto anaeróbico

Diversos hidrocarbonetos alifáticos foram formados no processo de pirólise, com número de carbonos que variaram de C6 a C36, dentre eles, o decano, 2,4,6-trimetiloctano, (E)-3-dodeceno, (E)-6-dodeceno, 2,6,7-trimetil-decano, 7-tetradeceno, 9-tetradeceno, nonadecano, 6-metil-octadecano, 10-henecoiseno, 1-hexacoseno, hexatriacontano, tetradecano, tridecano, 2,4-dimetil-hexano, tetracontano e 4-noneno.

Karayildirim et al. (2006) ao caracterizar bio-óleo de lodo de esgoto verificou que a fração alifática foi predominante formada por n-alcanos e alcenos, e a maior parte da cadeia linear dos hidrocarbonetos foram distribuídos na faixa de C12 a C28, hidrocarbonetos parafínicos e olefinas com número de carbonos que variaram entre C10 e C30 também foram relatados por Alexandre (2013) em bio-óleo de lodo anaeróbico gerado a partir da pirólise com adição de CaO, que obteve um percentual de 34,94% de hidrocarbonetos nas amostras de bio-óleo caracterizadas em seu estudo, ao passo que Correia (2013) ao analisar amostras de bio-óleo obtido de lodo sem a adição de catalisador apresentou uma concentração relativa por área de aproximadamente 21% de hidrocarbonetos.

Dentre os hidrocarbonetos aromáticos identificados, o benzeno, estireno, tolueno, naftaleno e fenol (trimetil fenoxi silano; forma derivatizada) foram encontrados em grande parte das amostras analisadas. Uma grande quantidade de compostos aromáticos é encontrada no bio-óleo, isso pode ocorrer devido à fragmentação de moléculas de cadeia longa, seguido de ciclização e desidrogenação (ALEXANDRE, 2013). De acordo com o mecanismo de ciclização, uma substância com ligação dupla pode reagir, resultando em um composto constituído por um anel de seis carbonos com uma dupla ligação, após a perda de dois mols de H<sub>2</sub> obtém-se o aromático, conforme pode ser explicado pela reação Diels-Alder na figura 6.



**Figura 6.** Mecanismo da reação Diels-Alder

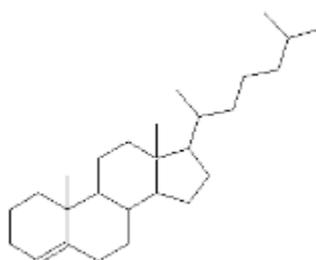
Fonte: Alexandre (2013)

Dentre os compostos oxigenados estão alcoóis, cetonas, ácidos graxos e fenóis que representam uma concentração relativa de 49,18%, Alexandre (2013) ao caracterizar o bio-óleo de lodo com adição de CaO apresentou uma percentagem de 37,13% de compostos oxigenados. O bio-óleo obtido por Correia et al. (2013) a partir da pirólise de lodo sem adição de catalisador apresentou aproximadamente 44% de oxigenados. A Tabela 2 apresenta alguns dos principais compostos presentes no bio-óleo.

**Tabela 2.** Estruturas típicas dos alguns dos principais compostos identificados no bio-óleo por GC/MS

Nome do composto	Tempo de retenção (min)	Área (%)	Estrutura
Nonadecano	22,71	0,77	
Ácido heptadecanoico metil ester	39,52	2,81	
1-hexacoseno	34,58	0,94	
3-Dodecene (E)	16,53	2,16	
Colest-3-eno (5 alpha)	52,38	3,03	
Fenol	12,50	0,87	
Tridecano	18,25	1,57	
Ácido butírico	11,06	1,01	
Ácido caproico	15,89	0,8	
7-tetradecene	13,11	1,29	

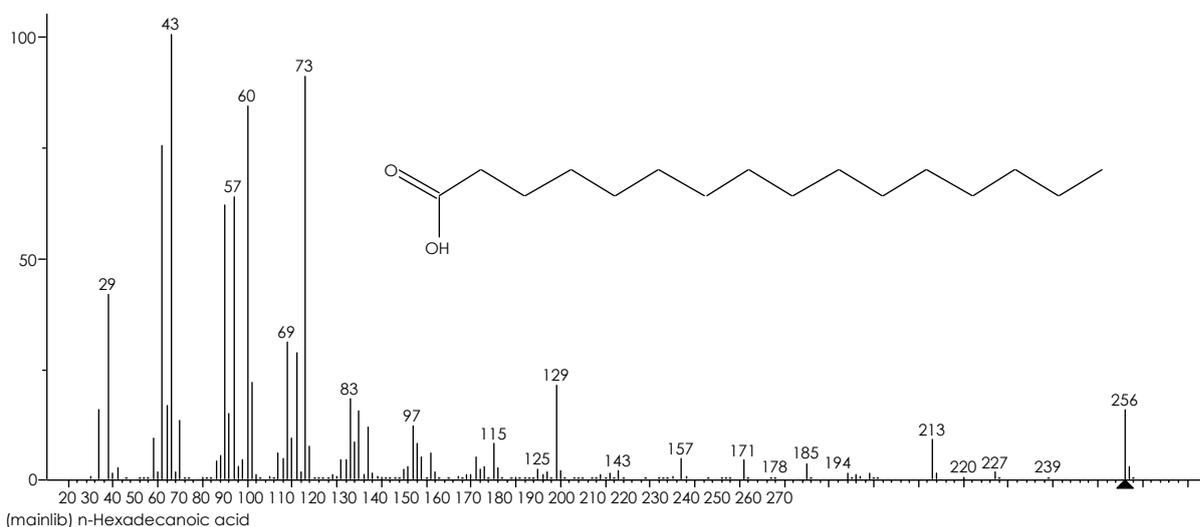
O pico mais abundante do cromatogramas, identificado no tempo de retenção de 51,664 min, corresponde ao colest-4-eno, mostrado na Figura 7. Fonts et al. (2009) relatou que o colesteno foi o esteroide mais representativo encontrado nas amostras de bio-óleo analisadas em seu estudo. Pode-se dizer que a presença de esteróis é uma característica de bio-óleo de lodo de esgoto, pois foram identificados por Domínguez et al. (2005), Fonts et al. (2009), Sanchez et al. (2009), Leal (2010), Alexandre (2013 e Correia (2013) ao realizar caracterização por GC/EM.



**Figura 7.** Estrutura do colest-4-eno identificado nas amostras de bio-óleo a partir de pirólise lodo

A presença de esteróides no bio-óleo pode estar associada à baixa conversão térmica desses compostos presentes no lodo de esgoto, e é confirmada no trabalho de Colen (2011) que identificou esteróides em extrato apolar de lodo, como o colestano, estigmasterol, ergosterol, colesterol e colestano-3-ol (5 beta). Segundo Pakdel e Roy (1996) e Fonts et al. (2009), uma alta proporção de esteróides e hidrocarbonetos alifáticos é interessante do ponto de vista de utilização do bio-óleo como combustível.

Dentre os ácidos carboxílicos identificados, o ácido hexadecanoico foi observado em todas as amostras, identificado no cromatogramas da Figura 4 no tempo de retenção de 39,24 minutos. A figura 8 apresenta seu espectro de massas obtido a partir da biblioteca NIST.



**Figura 8.** Espectro de massa do ácido hexadecanoico

O ácido hexadecanoico, ou ácido palmítico, possui aplicação na indústria de sabões, na fabricação de vela com a parafina, na produção de cristal líquido utilizado na indústria eletrônica e como antioxidantes em tintas (SALES, 2006).

#### 4. CONCLUSÃO

A caracterização físico-química do bio-óleo apresentou uma densidade média de  $0,93 \text{ g.cm}^{-3}$ , pH de 7,4, viscosidade  $11,63 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$  e a corrosividade na escala 3a, tido como não corrosivo, mostrando que a o bio-óleo obtido a partir de lodo possui uma densidade próxima ao do petróleo pesado, viscosidade superior ao diesel de petróleo e pH próximo a neutralidade, conferindo características melhores que o bio-óleo obtido a partir de biomassa vegetal, podendo ser aplicado como uma alternativa sustentável em caldeiras e motores estacionários em substituição aos combustíveis fósseis para geração de energia elétrica.

Na caracterização química por GC/EM foram identificados 208 compostos químicos de diversas funções como ácidos, ésteres, cetonas, aldeídos, fenóis, amidas, hidrocarbonetos e esteróis, tornando o bio-óleo um importante insumo para indústria química pela sua vasta composição, pode ainda ter diversas aplicações como fonte de ácidos graxos para indústria cosmética, de tintas e resinas, além das características potenciais para utilização como biocombustível na geração de energia.

#### 5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADÃO, D. C. **Avaliação físico-química de bio-óleo e biocombustível como aditivo para combustíveis fósseis.** 2006. 67 f. Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais). Departamento de Química. Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2006.

ALEXANDRE, G. P. **Avaliação da produção de bio-óleo por termocatálise com óxido de cálcio de lodo de esgoto doméstico.** 2013. 121 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia). Universidade Federal do Tocantins. Palmas, 2013.

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.** 2008. 167 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em tecnologia de processos químicos e bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D130 – 12. **Standard Test Method for Corrosiveness to Copper from Petroleum Products by Copper Strip Test.**

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D446 – 97. **Standard Specifications and Operating Instructions for Glass Capillary Kinematic Viscometers.**

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.004 Resíduos sólidos – Classificação.** Rio de Janeiro, ABNT, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.007 - Amostragem de Resíduos.** Rio de Janeiro: ABNT, 1987

AZUARA, M.; FONTS, I.; BARCELONA, P.; GEA, G.; MURILLO, G. B. Study of catalytic post-treatment of the vapours from sewage sludge pyrolysis by means of  $\text{c-Al}_2\text{O}_3$ . **Fuel**, v. 107, p. 113-121, 2013.

BAROUTIAN, S; AROUA, M. K.; RAMAN, A. A. A.; SULAIMAN, N. M. N. Viscosities and Densities of Binary and Ternary Blends of Palm Oil, Palm Biodiesel, Diesel Fuel at different temperatures. **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 55. p 504-507, 2010.

BOOCOCK, D. G.; KONAR, S. K.; LEUNG, A.; LY, L. D. Fuels and chemicals from sewage sludge. **Fuel**, v. 9. p 1283–9, 1992.

BRASIL. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Resolução ANP Nº 65 de 9 de dezembro de 2011**. Regulamenta as especificações dos óleos diesel de uso rodoviário. 2011.

BRASIL. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Regulamento técnico 001/2000 da ANP 009 de 21 de janeiro de 2000**. Define os termos relacionados com as reservas de petróleo e gás natural, estabelece critérios para a apropriação de reservas e traça diretrizes para a estimativa das mesmas. 2000.

BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**, v. 91, p.87-102, 2003.

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass And Bioenergy**, v. 38, p. 68-94, 2012.

CAO, Y.; PAWLOWSKI, A. Sewage sludge-to-energy approaches based on anaerobic digestion and pyrolysis: Brief overview and energy efficiency assessment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 3, p. 1657–1665, 2012.

CORREIA, L. A. R. **Estudo do processo de pirólise para o aproveitamento sustentável de lodo digerido doméstico**. 2013. 134 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia). Universidade Federal do Tocantins. Palmas, 2013.

CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. **Energy Fuels**, v. 18, p. 590–8, 2004.

DICKERSON, T.; SORIA, J. Catalytic fast pyrolysis: review. **Energies**, v. 6, p. 514-538, 2013.

DOMINGUÉZ, A.; MENENDEZ, J. A.; INGUANZO, M., PIS, J. J. Investigation into the characteristics of oils produced from microwave pyrolysis of sewage sludge. **Fuel Process Technology**, v. 86, p. 1007–1020, 2005.

FIGUEIREDO, A. L. **Pirólise termoquímica de pós da fibra de coco seco em um reator de cilindro rotativo para produção de bio-óleo**. 2011. 127 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo). Centro de ciências exatas e da terra. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2011.

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

FONTS, I.; JUAN, A.; GEA, G.; MURILLO, M. B.; ARAUZO, J. Sewage sludge pyrolysis in a fluidized bed, 2: Influence of operating conditions on some physicochemical properties of the liquid product. **Ind. Eng. Chem. Res**, v. 48, p. 2.179-2.187, 2009b.

FRANCO, Z.; NGUYEN, Q. D. Flow properties of vegetable oil-diesel fuel blends. **Fuel**, v.90. p. 838-843, 2011.

FULLANA, A.; CONTRERAS, J. A, STRIEBICH, R. C., SIDHU, S. S. Multidimensional GC/MS analysis of pyrolytic oils. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 74, p. 315-326, 2005.

FYTILI, D.; ZABANIOTOU, A. Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, p. 116–40, 2008.

GUERRA, E.; FUCHS, W. Biocombustível renovável: uso de óleo vegetal em motores. **Rev. Acad. Ciênc. Agrária Ambiental**, v. 8, n. 1, p. 103-112, 2010.

HEYWOOD, J. B. **Internal combustion engine fundamentals**. New York: McGraw-Hill Science, 1988. 930 p.

HU, Y.; LI, G.; YAN, M.; PING, C.; REN, J. Investigation into the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in wastewater sewage sludge and its resulting pyrolysis bio-oils. **Science of the Total Environment**, v. 473–474, p. 459–464, 2014.

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. 209–22, 2002.

KARAYILDIRIM, T.; YANIK, J.; YUKSEL, M.; BOCKHORN, H. Characterisation of products from pyrolysis of waste sludges. **Fuel**, v. 85, p. 1498–508, 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.

MINISTÉRIO DE PROTEÇÃO AMBIENTAL DA REPÚBLICA POPULAR DA CHINA. Relatório sobre o estado do ambiental na China. 2012. Disponível em: <[http://zls.mep.gov.cn/hjtj/nb/2010tjnb/201201/t20120118\\_222721.htm](http://zls.mep.gov.cn/hjtj/nb/2010tjnb/201201/t20120118_222721.htm)>. Acesso em: março de 2014.

PAKDEL, H.; ROY, C. Chemical Characterization of Wood Pyrolysis Oils Obtained in a Vacuum Pyrolysis Multiple Hearth Reactor. **ACS Symposium Series**, v. 376, p. 203-220, 1988.

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.. **Bio-óleo e Biogás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo**. 2011. 192 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2011.

PEDROZA, M. M.; SOUSA, J. F.; VIEIRA, G. E. G.; BEZERRA, M. B. D. Characterization of the products from the pyrolysis of sewage sludge in 1 kg/h rotating cylinder reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 105, p. 108–115, 2014.

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

PICKLER, A. de C. **Classificação do óleo produzido por conversão térmica de resíduos de petróleo e de xisto**. 2003. 155 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Instituto de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2003.

POKORNA, E.; POSTELMANS, N.; JENICEK, P.; SCHREURS, S.; CARLEER, R.; YPERMAN, J. Study of bio-oils and solids from flash pyrolysis of sewage sludges. **Fuel**, v. 88, p. 1344-1350, 2009.

QIANG, L.; ZHANG, J.; XIFENG, Z. Corrosion properties of bio-oil and its emulsions with diesel. **Chinese Science Bulletin**, v. 53, n. 23, p. 3726-3734, 2008.

SALES, A. L. C. **Síntese, caracterização e análise térmica dos sais de lítio, sódio e potássio do ácido palmítico e do seu éster etílico**. 2006. 75 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Universidade de São Paulo. São Paulo, 2006.

SAMANYA, J.; HORNING, A.; APFELBACHER, A.; VALE, P. Characteristics of the upper phase of bio-oil obtained from co-pyrolysis of sewage sludge with wood, rapeseed and straw. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 94, p.120–125, 2012.

SANCHEZ, M. E.; MENÉDEZ, 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**, v. 33, p. 933-940, 2009.

SCHRIMPF, E. **Biodiesel ou óleo vegetal: a pergunta pela melhor estratégia de combustíveis**. Alemanha, 2002.

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.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

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

VIEIRA, G. E. G.; ROMERO, G. A.; SELLA, S. M.; DAMASCENO, R. N.; PEREIRA, R. G. Low temperature conversion (LTC) – Na alternative method to treat sludge generated in na industrial wastewater treatment station – Batch and continuous process comparison. **Bioresource Technology**, v.100, 2009.

VIEIRA, G. E. G.; PEDROZA, M. M.; SOUSA, J. F.; PEDROZA, C. M. O processo de pirólise como alternativa para o aproveitamento do potencial energético de lodo de esgoto – uma revisão. **Revista Liberato**. Novo Hamburgo, v. 12, n. 17, p. 81-95, jan./jun. 2011.

VIEIRA, G. E. G.; ALEXANDRE, G. P.; CORREIA, L. A. R.; CAMPOS, C. E. A. Caracterização química de extratos de lodo de esgoto anaeróbico – Aplicação na geração de

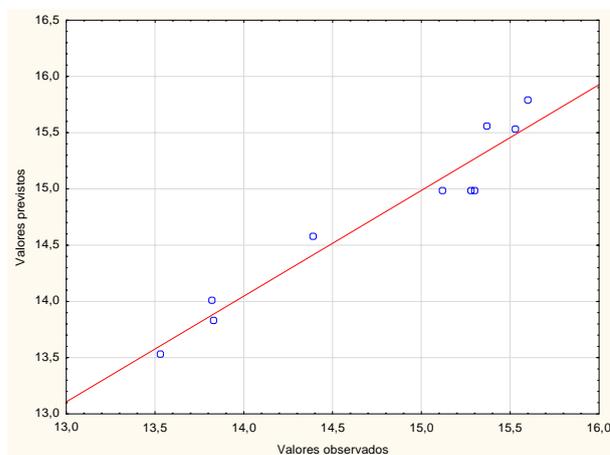
energia alternativa na cidade de Palmas-TO. XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. **Anais..** Florianópolis, 2012.

## **ANEXOS**

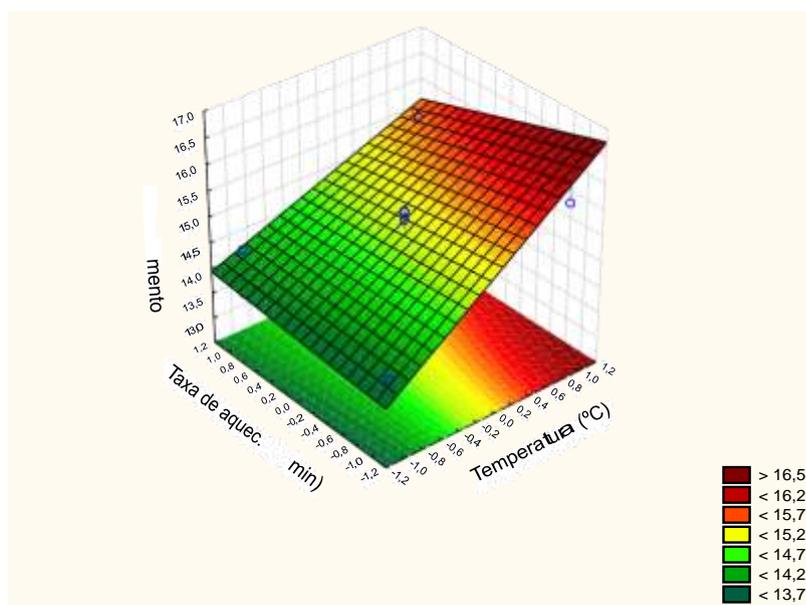
## ANEXO A - Tabelas e gráficos da análise estatística realizada a partir do planejamento fatorial 2<sup>3</sup> com ponto central

**Tabela 1.** Coeficientes de regressão do planejamento 2<sup>3</sup> obtidos da produção de bio-óleo a partir da pirólise termocatalítica de lodo de esgoto doméstico, em um intervalo de 95% de confiança

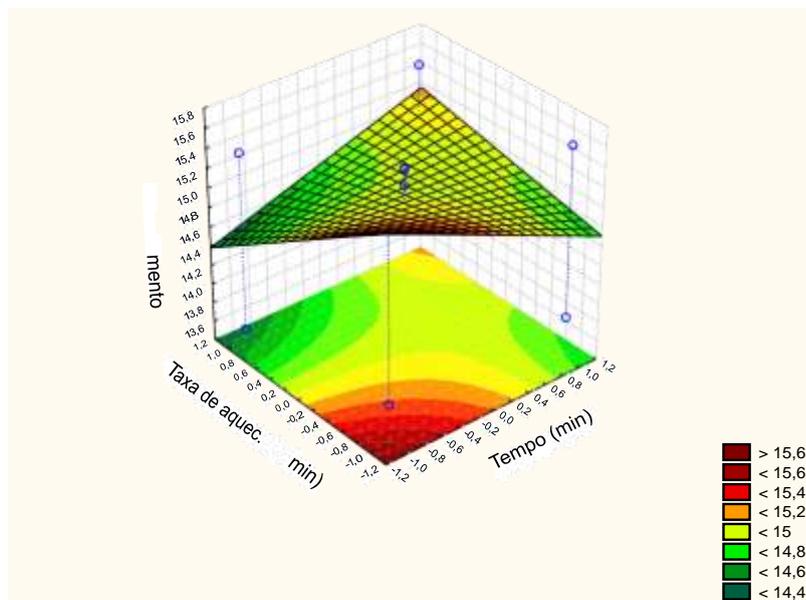
Fatores	Coeficientes de regressão	Erro padrão	T <sub>calc</sub> (3)	p-valor	Estimativas	
					L. Inferior	L. Superior
Média	<b>14,98</b>	<b>0,13</b>	<b>116,25</b>	<b>0,00</b>	<b>14,57</b>	<b>15,39</b>
Temperatura	<b>1,00</b>	<b>0,16</b>	<b>6,18</b>	<b>0,01</b>	<b>0,48</b>	<b>1,51</b>
Tempo	-0,05	0,16	-0,32	0,77	-0,56	0,46
Taxa de aquecimento	-0,18	0,16	-1,14	0,34	-0,70	0,33
Temp. x Tempo	-0,27	0,16	-1,67	0,19	-0,78	0,24
Temp. x Taxa de aquec.	-0,25	0,16	-1,56	0,22	-0,76	0,26
Tempo x Taxa de aquec.	0,31	0,16	1,90	0,15	-0,21	0,82



**Figura 1.** Valores observados versus valores previstos para a obtenção de bio-óleo a partir da pirólise termocatalítica de lodo de esgoto doméstico



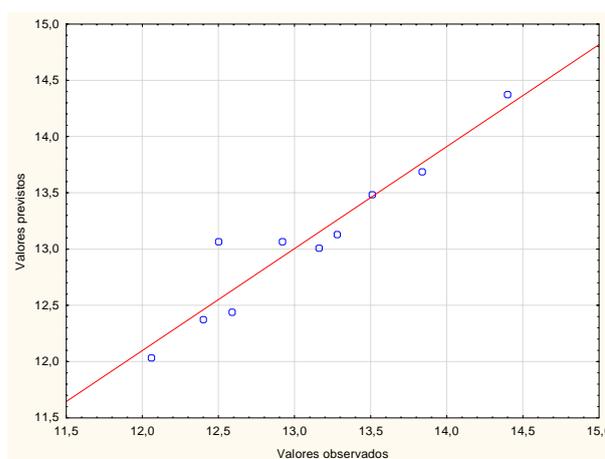
**Figura 2.** Superfície de resposta para a obtenção de bio-óleo a partir da pirólise termocatalítica de lodo de esgoto doméstico de acordo com os fatores taxa de aquecimento e temperatura



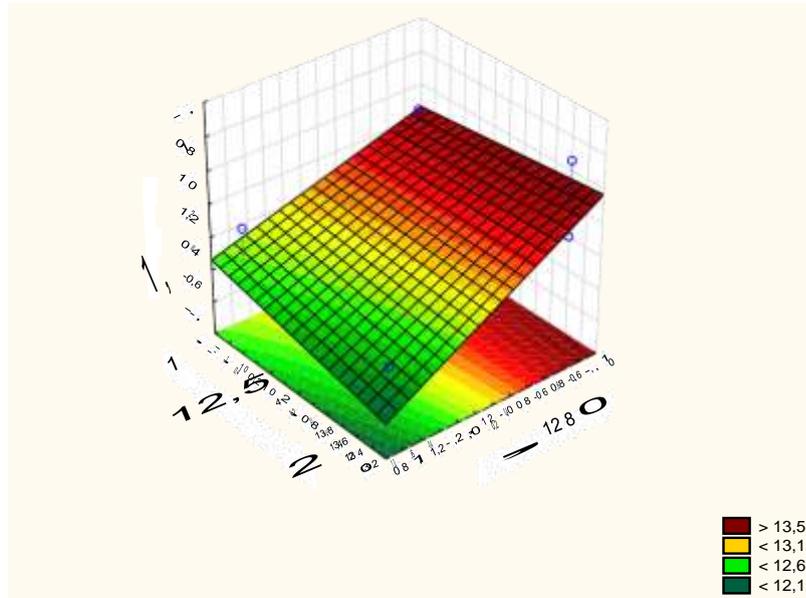
**Figura 3.** Superfície de resposta para a obtenção de bio-óleo a partir da pirólise termocatalítica de lodo de esgoto doméstico de acordo com fatores taxa de aquecimento e tempo

**Tabela 2.** Coeficientes de regressão do planejamento  $2^3$  obtidos da produção de fração aquosa a partir da pirólise termocatalítica de lodo de esgoto doméstico em um intervalo de 95% de confiança

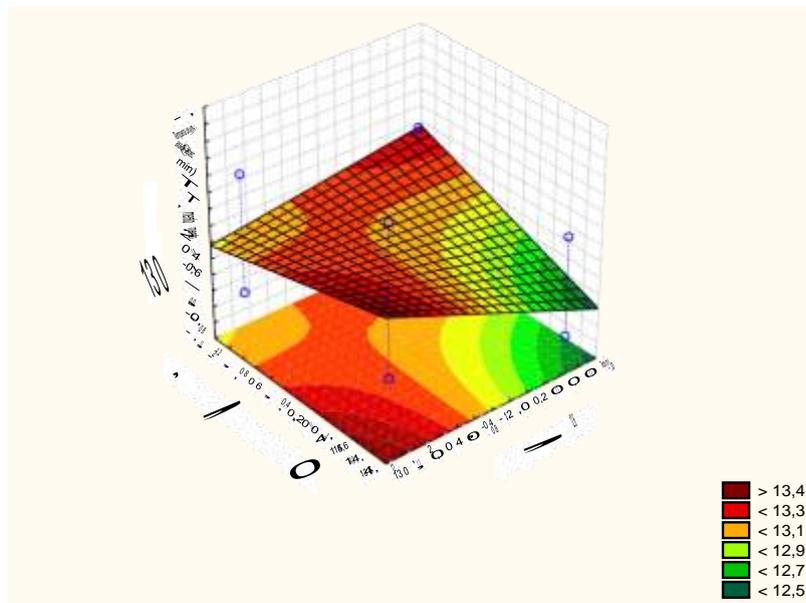
Fatores	Coeficientes de regressão	Erro padrão	$T_{calc} (3)$	p-valor	Estimativas	
					L. Inferior	L. Superior
Média	<b>13,07</b>	<b>0,12</b>	<b>108,35</b>	<b>0</b>	<b>12,68</b>	<b>13,45</b>
Temperatura	<b>0,60</b>	<b>0,13</b>	<b>4,47</b>	<b>0,02</b>	<b>0,17</b>	<b>1,03</b>
Tempo	-0,15	0,13	-1,13	0,34	-0,58	0,28
Taxa de aquecimento	0,07	0,13	0,54	0,63	-0,36	0,50
Temp. x Tempo	-0,21	0,13	-1,56	0,22	-0,64	0,22
Temp. x Taxa de aquec.	-0,16	0,13	-1,15	0,33	-0,58	0,27
Tempo x Taxa de aquec.	0,26	0,13	1,93	0,15	-0,17	0,69



**Figura 4.** Valores observados versus valores previstos para a obtenção de fração aquosa a partir da pirólise termocatalítica de lodo de esgoto doméstico



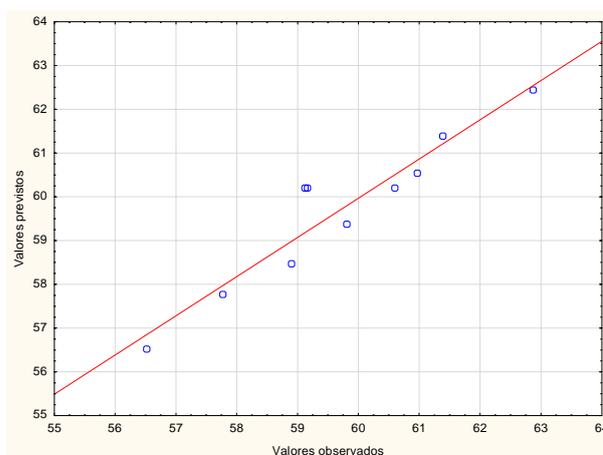
**Figura 5.** Superfície de resposta para a obtenção de fração aquosa a partir da pirólise termocatalítica de lodo de esgoto doméstico de acordo com os fatores taxa de aquecimento e temperatura



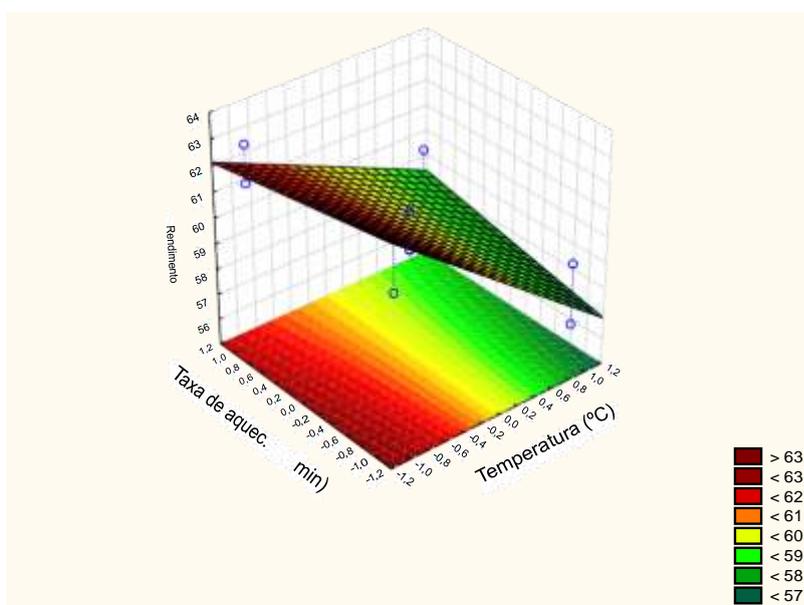
**Figura 6.** Superfície de resposta para a obtenção de fração aquosa a partir da pirólise termocatalítica de lodo de esgoto doméstico de acordo com os fatores taxa de aquecimento e tempo

**Tabela 3.** Coeficientes de regressão do planejamento 2<sup>3</sup> obtidos da produção de fração sólida a partir da pirólise termocatalítica de lodo de esgoto doméstico em um intervalo de 95% de confiança

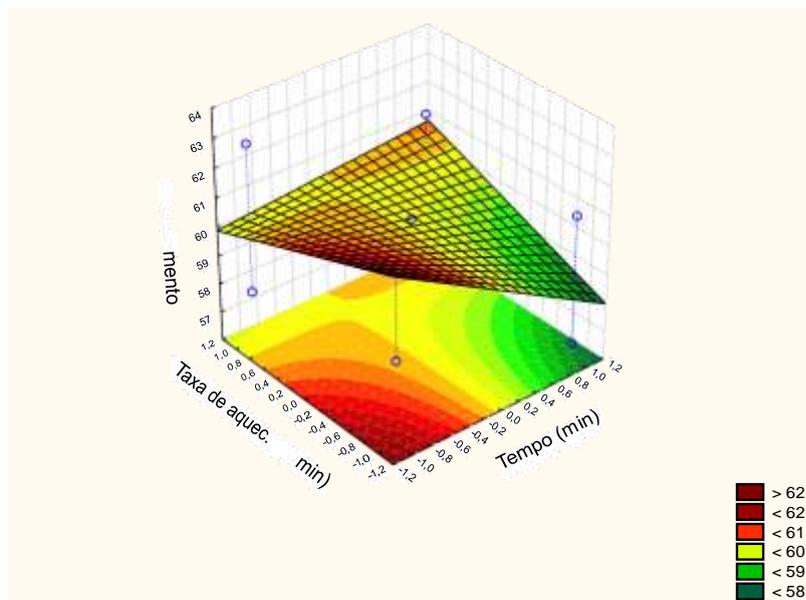
Fatores	Coeficientes de regressão	Erro padrão	T <sub>calc</sub> (3)	p-valor	Estimativas	
					L. Inferior	L. Superior
Média	<b>60,20</b>	<b>0,39</b>	<b>154,87</b>	<b>0,00</b>	<b>58,97</b>	<b>61,44</b>
Temperatura	<b>-2,17</b>	<b>0,49</b>	<b>-4,47</b>	<b>0,02</b>	<b>-3,72</b>	<b>-0,62</b>
Tempo	-0,75	0,49	-1,54	0,22	-2,29	0,80
Taxa de aquecimento	0,04	0,49	0,08	0,94	-1,51	1,59
Temp. x Tempo	0,66	0,49	1,37	0,27	-0,88	2,21
Temp. x Taxa de aquec.	0,50	0,49	1,03	0,38	-1,05	2,05
Tempo x Taxa de aquec.	0,89	0,49	1,83	0,16	-0,66	2,43



**Figura 7.** Valores observados versus valores previstos para a obtenção de fração sólida a partir da pirólise termocatalítica de lodo de esgoto doméstico



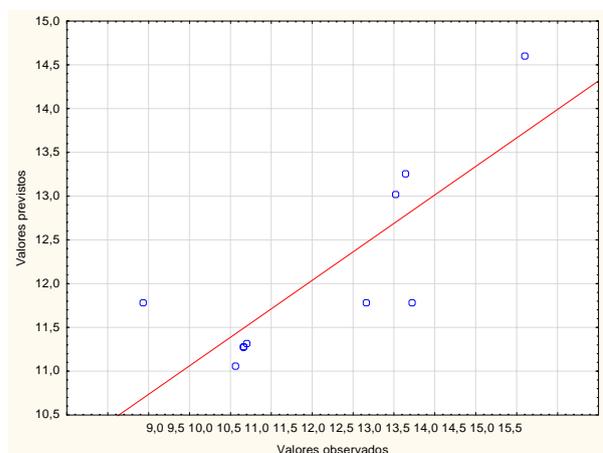
**Figura 8.** Superfície de resposta para a obtenção de fração sólida a partir da pirólise termocatalítica de lodo de esgoto doméstico de acordo com os fatores taxa de aquecimento e temperatura



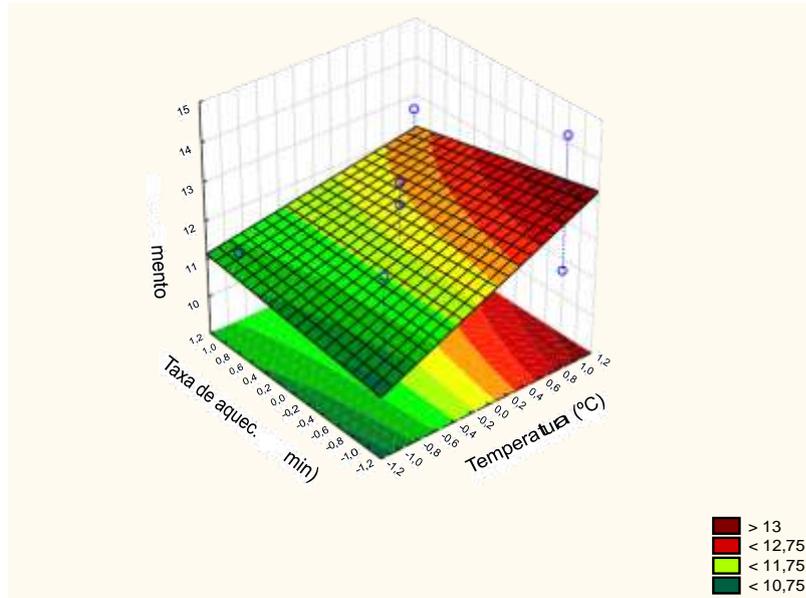
**Figura 9.** Superfície de resposta para a obtenção de fração sólida a partir da pirólise termocatalítica de lodo de esgoto doméstico de acordo com os fatores taxa de aquecimento e tempo

**Tabela 4.** Coeficientes de regressão do planejamento  $2^3$  obtidos da produção de fração gasosa a partir da pirólise termocatalítica de lodo de esgoto doméstico, em um intervalo de 95% de confiança

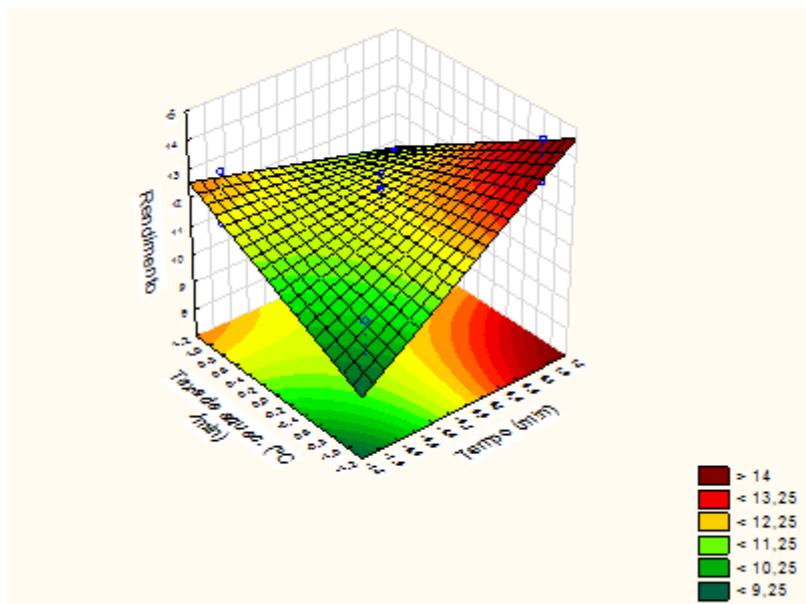
Fatores	Coeficientes de regressão	Erro padrão	$T_{\text{calc}} (3)$	p-valor	Estimativas	
					L. Inferior	L. Superior
Média	<b>11,78</b>	<b>0,55</b>	<b>21,47</b>	<b>0,00</b>	<b>10,04</b>	<b>13,53</b>
Temperatura	0,76	0,69	1,11	0,35	-1,42	2,94
Tempo	0,77	0,69	1,12	0,35	-1,42	2,95
Taxa de aquecimento	-0,11	0,69	-0,17	0,88	-2,30	2,07
Temp. x Tempo	-0,37	0,69	-0,54	0,63	-2,55	1,81
Temp. x Taxa de aquec.	-0,28	0,69	-0,41	0,71	-2,46	1,90
Tempo x Taxa de aquec.	-1,27	0,69	-1,85	0,16	-3,45	0,92



**Figura 10.** Valores observados versus valores previstos para a obtenção de fração gasosa a partir da pirólise termocatalítica de lodo de esgoto doméstico

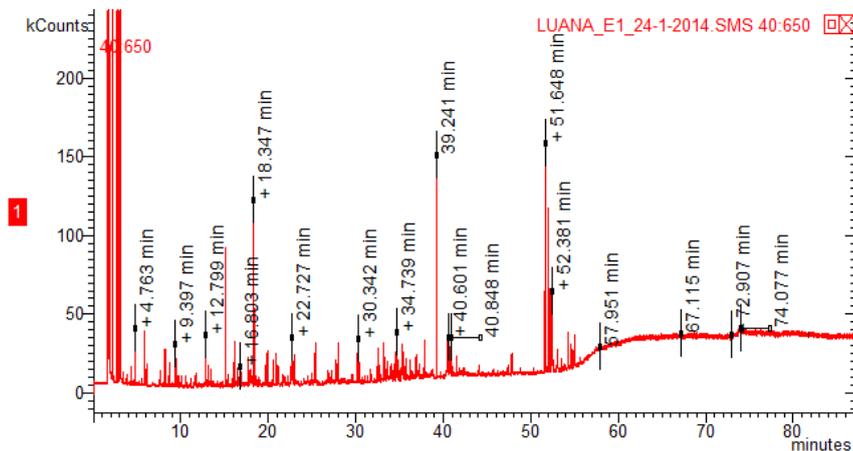


**Figura 11.** Superfície de resposta para a obtenção de fração gasosa a partir da pirólise termocatalítica de lodo de esgoto doméstico de acordo com os fatores taxa de aquecimento e temperatura

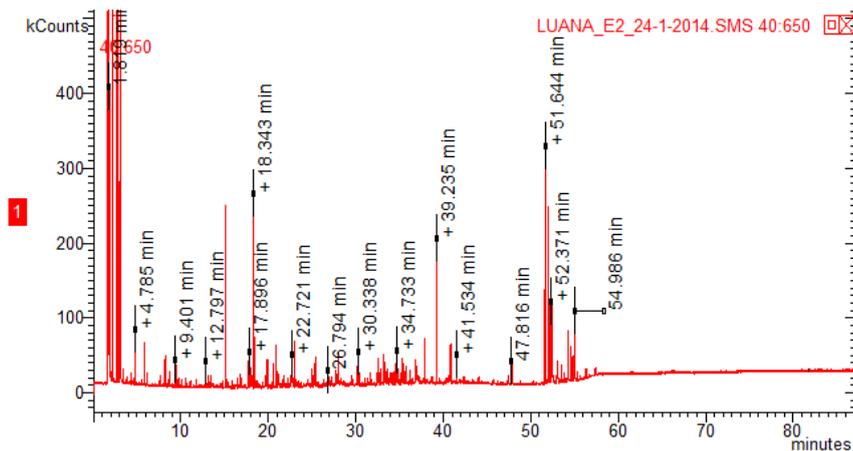


**Figura 12.** Superfície de resposta para a obtenção de fração gasosa a partir da pirólise termocatalítica de lodo de esgoto doméstico de acordo com os fatores taxa de aquecimento e tempo

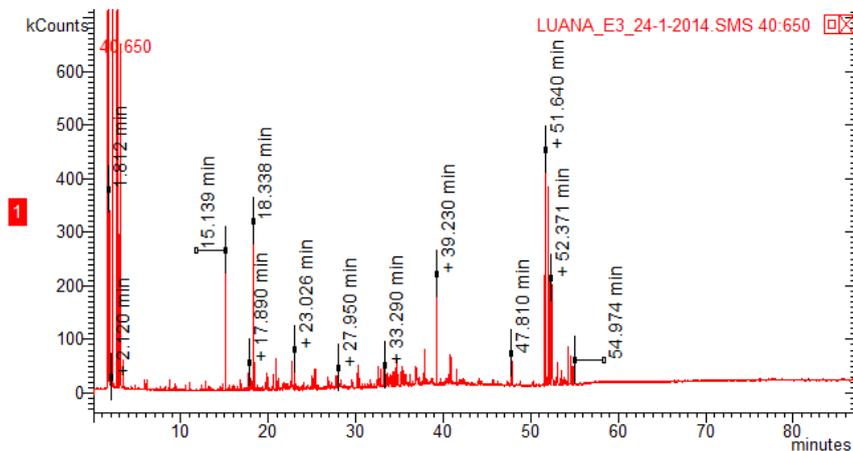
**ANEXO B – Cromatogramas de íons totais das amostras de bio-óleo obtidas a partir de pirólise termocatalítica de lodo de esgoto**



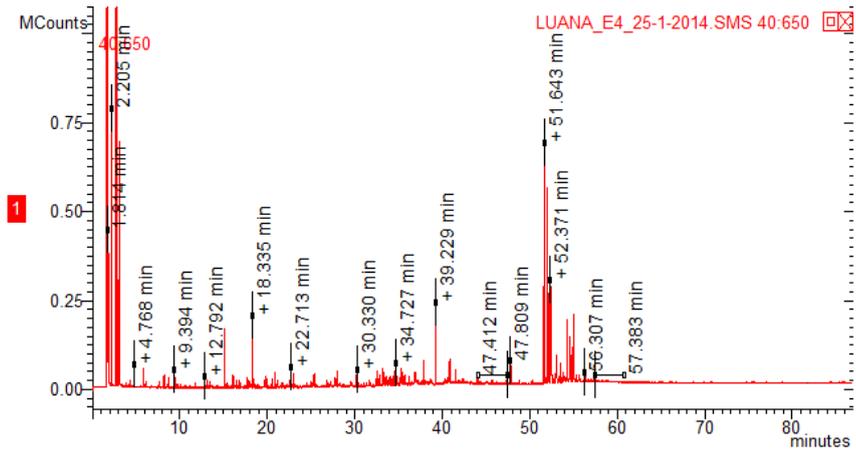
**Figura 1.** Cromatograma de íons totais do bio-óleo de pirólise termocatalítica de lodo de esgoto no ensaio 1



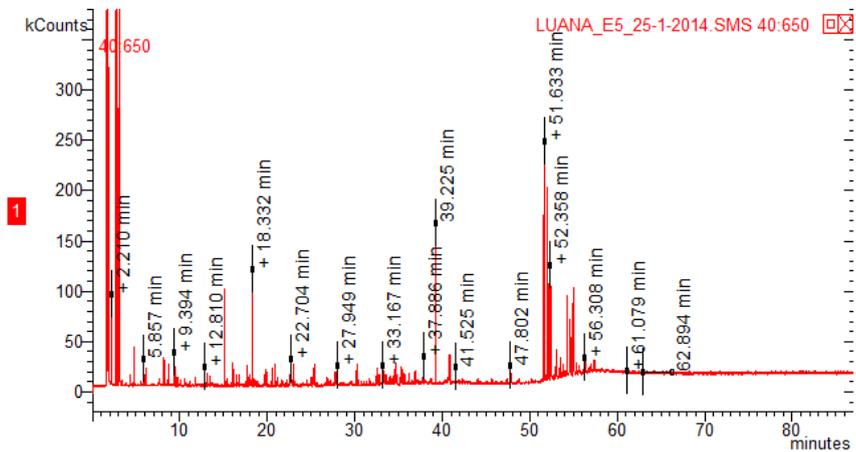
**Figura 2.** Cromatograma de íons totais do bio-óleo de pirólise termocatalítica de lodo de esgoto no ensaio 2



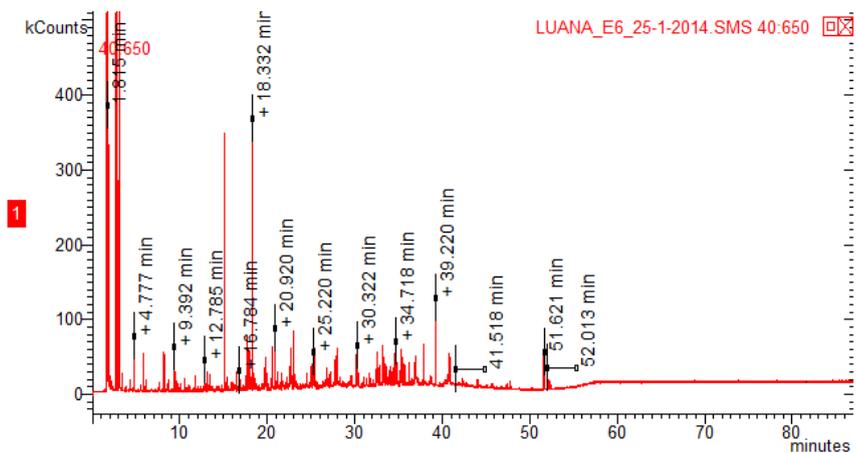
**Figura 3.** Cromatograma de íons totais do bio-óleo de pirólise termocatalítica de lodo de esgoto no ensaio 3



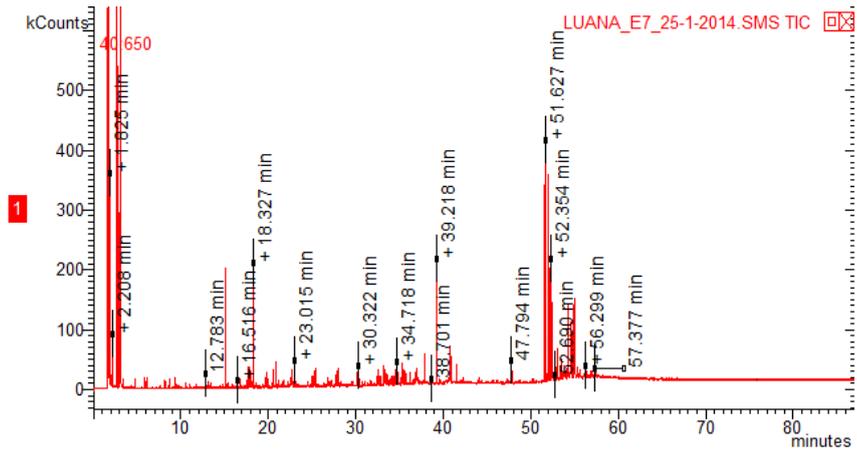
**Figura 4.** Cromatograma de íons totais do bio-óleo de pirólise termocatalítica de lodo de esgoto no ensaio 4



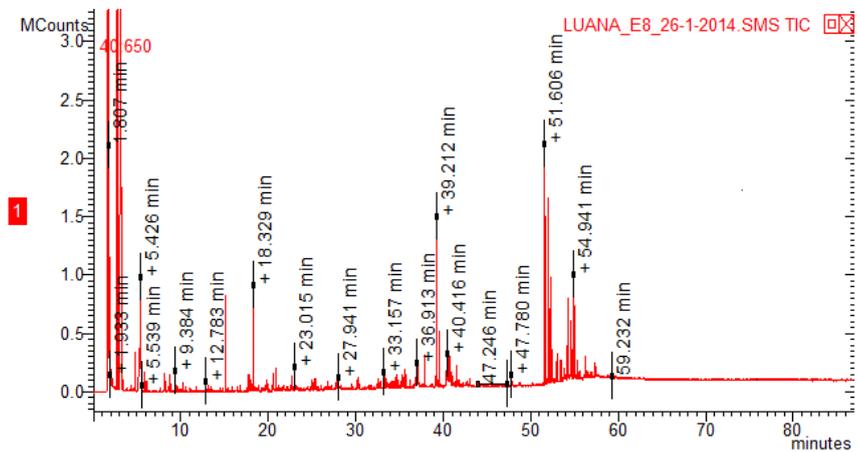
**Figura 5.** Cromatograma de íons totais do bio-óleo de pirólise termocatalítica de lodo de esgoto no ensaio 5



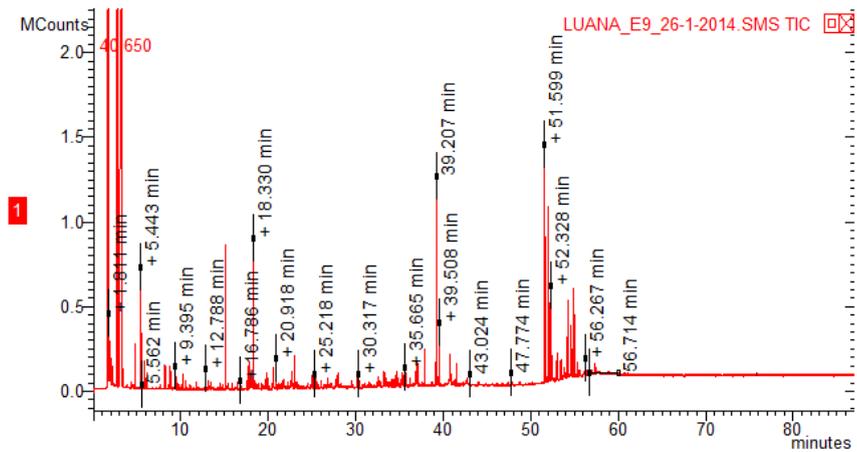
**Figura 6.** Cromatograma de íons totais do bio-óleo de pirólise termocatalítica de lodo de esgoto no ensaio 6



**Figura 7.** Cromatograma de íons totais do bio-óleo de pirólise termocatalítica de lodo de esgoto no ensaio 7



**Figura 8.** Cromatograma de íons totais do bio-óleo de pirólise termocatalítica de lodo de esgoto no ensaio 8



**Figura 9.** Cromatograma de íons totais do bio-óleo de pirólise termocatalítica de lodo de esgoto no ensaio 9

ANEXO C – Compostos identificados no bio-óleo nas análises de GC/MS

Tempo de retenção (min)	Composto	Fórmula molecular	Peso molar	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Área total (%)
1.410	Methanetirol	CH4S	48					x					0,0064
1.532	Cyclopropane, 1,1-dimethyl- trans	C5H10	70		x		x		x	x	x		0,033579
1.537	Ciclopropano, 1,2 - dimetil-, cis	C5H10	70	x									0,007746
1.825	Silanol, trimethyl	C3H10OSi	90			x		x	x	x	x	x	0,483111
1.939	Ethanol, 2-(trimethylsilyl)	C5H14OSi	118								x		0,010467
2.113	Silanol,trimethyl-,formate	C4H10O2Si	118		x	x		x	x	x	x		0,124239
2.118	Silane, ethoxytrimethyl	C5H14OSi	118								x		0,04154
2.205	Trichloromethane	CHCL3	118	x	x		x		x		x		2,970496
3.883	Butanenitrile, 3-methyl	C5H9N	83							x	x	x	0,013062
4.358	1-Butyne, 3,3-dimethyl	C6H10	82								x	x	0,02331
4.755	Toluene	C7H8	92	x		x		x		x	x	x	0,820399
4.776	Spiro[2.4]hepta-4, 6-diene	C7H8	92		x		x						0,378813
5.281	Acetamide,2,2,2-trifluoro-N-methyl-N-(thimethylsilyl)	C6H12F3NOSi	199							x			0,388697
5.562	4-Nonene	C9H8	126							x	x	x	0,013362
5.839	Silane,butoxytrimethyl	C7H18OSi	146					x		x			0,085518
5.849	Silane, butoxytrimethyl	C7H18OSi	146	x	x		x				x		0,591211
5.857	Silane, butoxymethyl	C7H8OSi	146					x					0,166916
6.074	Tetrachloroethylene	C2Cl4	164	x			x	x		x	x	x	0,330016

6.102	Tretachloroethylene	C2Cl4	164		x												0,049479
7.642	Pentanenitrile, 4-methyl	C6H11N	97		x			x									0,041033
7.655	Pentanenitrile	C6H11N	97											x			0,014093
7.656	Pentanenitrile, 4-methyl-	C6H11N	97		x												0,03477
8.131	Ethybenzene	C8H10	106	x	x		x	x		x	x						0,376981
8.187	Ethylbenzene	C8H10	106	x	x	x	x	x		x							0,614937
8.198	p-xylene	C8H10	106											x	x		0,084646
8.681	Trisiloxane, octameyethyl	C8H24O2Si3	236	x	x	x	x	x	x	x	x	x					2,272153
9.384	Styrene	C8H8	104		x		x	x		x	x	x					0,662051
9.397	1,3,5,7 - Cyclooctatetraene	C8H8	104	x												x	0,186247
9.703	Hexane,2,4-dimethyl	C8H18	114					x		x							0,055845
9.714	Silane, trichlorodocosyl	C22H45Cl3Si	442				x	x									0,189764
10.589	Benzene,(1-methylethyl)	C9H12	120											x			0,02656
10.595	Isopropylbenzene	C9H12	120					x									0,070041
10.596	Benzene, (1-methylethyl)	C9H12	120											x	x		0,027261
11.066	Butanoic acid, 3-methyl-, trimethylsilyl ester	C8H18O2Si	174											x			1,018165
11.170	1-octyn-3-ol, 4,ethyl	C10H18O	154													x	0,012976
11.715	Benzene, propyl	C9H12	120				x	x		x	x						0,138517
12.500	Phenol, 4-methyl	C7H8O	108	x			x									x	0,897444
12.783	Cyclotetrasiloxane	C8H24O4Si4	296					x		x							0,170228
12.783	Cyclotetrasiloxane, octamethyl	C8H24O2Si4	296	x	x					x	x	x	x				0,947532
12.810	Phosphonic acid, (p-hydroxyphenyl)	C6H7O4P	174				x										0,142231

12.832	Benzonitrile	C7H5N	103							x								0,030045		
12.836	Cyclotetrasiloxane, octamethyl	C8H24O4Si4	296														x		0,013501	
12.843	Phenol	C6H6O	94	x															0,141344	
13.109	6-Dodecene,(E)	C12H24	168														x	x	0,069302	
13.113	7-tetradecene	C14H28	196		x		x	x	x	x	x	x	x	x					1,295591	
13.124	Cyclooctane, methyl	C9H18	126	x															0,077395	
13.411	Decane	C10H22	142														x	x	0,017472	
13.414	Octane, 2, 4, 6-trimethyl	C11H24	156							x									0,066354	
13.417	Tetradecane	C14H30	198															x	0,026774	
13.426	Decane, 2, 6, 7-trimethyl	C13H28	184		x					x								x	x	0,147889
14.781	Hexanoic acid, trimethylsilyl ester	C9H20O2Si	188							x								x	x	0,064989
15.132	Silane, trimethylphenoxy	C9H14OSi	166	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x						4,770768
15.349	Benzene, butyl-	C10H14	134							x								x	x	0,126593
15.389	Hexanoic acid	C6H12O2	254																x	0,813472
16.517	Cyclooctane, methyl-	C9H18	126							x									x	0,079369
16.785	Hydroxylamine, O-decyl	C10H23NO	173	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x						0,804812
16.799	Oxalic acid, isobutyl nonyl ester	C15H28O4	272	x	x															0,170872
17.633	Silane, trimethyl (2-methylphenoxy)	C10H16OSi	180		x		x	x	x	x	x	x	x							0,649591
17.999	Benzene, pentyl	C11H16	148							x	x	x							x	0,146556
18.133	N-Trimethylsilyl-2-pyrrolidione	C7H15NOSi	157							x									x	0,174422
18.257	Tridecane	C13H28	184																x	1,579954
18.347	Ciclopropanecarboxylic acid 3(2,2- dichlorovinyl) 2,2	C21H20CL2O3	390	x																0,687655



24.517	Benzene, heptyl	C13H20	176				x	x					0,061672		
24.984	7-Heptadecene, 17-chloro	C17H33Cl	272		x							x	0,185024		
24.987	Benzene, 1-methyl- 3,5-bis ([trimethylsilyl]oxy)	C13H24O2Si2	268		x	x		x	x	x	x		0,328539		
25.220	Benzaldehyde, 3-methoxy-4-[(trimethylsilyl)oxy]	C11H16O3Si	224					x	x				0,276168		
25.440	hexadecanoic acid, Z-11-	C16H30O2	254	x			x	x	x				0,517285		
26.779	4-Hydroxyphenylethanol	C14H26O2Si2	282									x	x	0,037321	
26.782	Benzoic acid, 3-[(trimethylsilyl)oxy]-trimethylsilyl ester	C13H22O3Si2	282		x	x		x				x	0,203157		
27.182	Benzene, octyl	C14H22	190									x	x	x	0,060031
27.753	1-Heptadecanol	C17H36O	256					x	x	x				0,216626	
27.773	9-Nonadecene	C19H38	266		x			x				x		0,238266	
27.941	Hexatriacontane	C36H74	506									x		0,034239	
27.949	Octadecane, 6-methyl	C19H40	268				x							0,079777	
28.336	Benzene, nonyl	C15H24	204									x		0,014519	
29.567	Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl	C14H42O7Si7	518										x	0,039698	
29.571	Silane, [2-methoxy-4-(1-propenyl)phenoxy]trimethyl	C13H20O2Si	236									x		0,03125	
30.150	1-hexadecanol	C16H34O	242									x		0,033332	
30.157	10-Heneicosene	C21H42	294			x		x		x	x	x		0,331749	
30.160	Cyclohexadecane	C16H32	117			x								0,068098	
30.168	1-Eicosanol	C20H42O	298		x			x	x					0,300453	
30.342	1-hexadecanol, 2-methyl-	C17H36O	256	x										0,175337	
30.469	Silane, trimethyl(1-phenylethoxy)	C11H18OSi	194									x		0,026487	
30.472	Silane, trimethyl (1-phenylethoxy)	C11H18OSi	194							x				0,026694	

30.486	1,2-Butadiene, 1, 1,4-triphenyl-3-trimethylsilyl-4-trimethylsilyloxy	C28H34OSi2	318				x											0,03792
31.057	Benzene (1-butylheptyl)	C17H28	232														x	0,020318
31.304	Benzene (1-propyloctyl)	C17H28	232														x x	0,012337
31.469	Dodecanoic acid trimethylsilyl ester	C15H32O2Si	272														x	0,032233
31.680	Benzene, 1, 1'-(1,3-propanediyl)bis	C15H16	173		x	x		x		x	x	x	x					0,113948
32.504	Levoglucosan, tris(trimethylilyl)	C15H34O5Si3	378				x					x	x					0,115886
32.596	2.Hexyl-1-octanol	C14H30O	214	x	x	x	x	x	x	x	x						x	0,719826
32.666	Benzene, (1-methyldecyl)	C17H28	232						x		x	x						0,176149
32.862	1,2,4,4,6-Pentamethyl-1,4-dihydropyridine-3,5-dicarbonitrile	C12H15N3	201					x									x	0,043471
33.167	Etthyl iso-allochololate	C26H44O5	436						x									0,085923
33.182	Cholesta-8,24-dien3-ol,4-methyl-,(3 beta, 4alpha)	C28H44O4	398	x														0,163928
33.275	5-Methyl-2-trimethylsilyloxy-acetophenone	C12H18O2Si	222							x	x							0,149315
33.278	Acetic acid, [4-(1,1-dimethylentyl)phenoxy]-, methyl ester	C13H18O3	222						x									0,061359
33.295	2-[4-methyl-6-(2,6,6 - trimethylcyclohex - 1-enyl)hexa-1,3,5-trienyl]cyclohex-1-em	C23H32O	324	x						x								0,107864
33.922	1-Dimethyl(3-chloropropyl)silyloxytetradecane	C19H41ClOSi									x							0,041653
34.029	Benzene (1-ethydecyl)	C18H30	246		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x				0,355359
34.243	Silane, [bicyclo[4.2.0]octa-3,7-diene-7,8-diylbis(oxy)bis[trimethyl]	C14H26O2Si2	282														x	0,017231
34.273	Trimethyl[4-1,1,3,3-tetramethylbuty)phenoxy]silane	C17H30OSi	278		x	x			x	x	x	x						0,309703
34.575	Tritetracontane	C43H88	604														x	0,037032

34.583	1-Hexacosene	C626H52	364	x		x	x		x	x	x		0,425422
34.867	Benzene (1-methylundecy)	C18H30	246						x	x	x		0,119929
35.182	1-Dimethyl(3-chloropropyl)silyloxy pentadecane	C20H43ClSi	362			x				x	x		0,092667
35.206	1-Dimethyl(chloromethyl)silyloxy pentadecane	C18H39ClOSi	334		x			x					0,117082
35.246	Benzene (1-pentylheptyl)	C18H30	246								x		0,060637
35.249	Benzene, (1-pethylheptyl)	C18H30	246							x			0,053231
35.256	Benzene, (1-hexylheptyl)	C19H32	260	x	x		x		x			x	0,378575
35.266	Benzene, (1-pentylloctyl)	C19H32	260			x		x					0,275133
35.381	Benzene (1-butylnonyl)	C19H32	260		x		x	x	x	x	x	x	0,550705
35.666	Tetradecanoic acid, trimethylsilyl ester	C17H36O2Si	300					x		x			0,07241
35.671	Benzene, (1-propyldecyl)-	C19H32	260	x	x	x		x					0,089334
35.672	Androst-5,7-dien-3-ol-17-one	C19H26O2	286				x						0,04327
35.685	7-Acetyl-6-ethyl-1,1,4,4-tetramethyltetralin	C18H26O	258		x								0,082961
35.693	Benzene, (1-propylheptadecyl)	C26H46	358	x									0,065698
36.158	Benzene (1-ethylundecy)	C19H32	260				x	x		x	x		0,192936
36.749	Tetracontane, 3,5,24-trimethyl	C43H88	604							x			0,014712
36.754	Octadecanal	C18H36O	268						x				0,030853
36.813	Hexadecanenitrile	C16H31N	237		x		x	x	x		x	x	0,269217
36.822	Heptadecanenitrile	C17H33N	260			x							0,057749
36.908	1-Hexene, 6-phenyl-4-(1-phenylethoxy)	C20H24O	280								x		0,108781
36.913	Benzene (1-methyldodecyl)	C19H32	260							x		x	0,099515
36.977	Benzene, (1-methyldodecyl)	C19H32	260		x	x		x	x		x		0,369656

37.305	Cyclopropanebutanoic acid, 2-[[2-[[2-[(2-pentylcyclopropyl)methyl]cyclopropyl]m	C25H42O2	374	x													0,065364
37.872	Silane, (hexadecyloxy)trimethyl	C19H42OSi	314		x			x		x		x					0,459633
37.877	1-Dimethyl (chloromethyl)silyloxy)trimethyl	C19H42OSi	348							x							0,140434
37.890	1-Dimethyl(chloromethyl)silyloxyhexadecane	C19H41ClOSi	348			x	x										0,262901
37.902	1-Dimethyl(3-chloropropyl)silyloxyhexadecane	C21H45ClOSi	376	x										x			0,293039
39.207	Hexadecanoic acid, 14-methyl ester	C18H36O2	284	x								x	x	x			2,328275
39.528	Heptadecanoic acid, methyl ester	C18H36O2	284		x	x	x	x	x							x	2,813933
40.416	8,11- Octadecadienoic acid, methyl ester	C19H34O2	294	x								x					0,396384
40.553	9-Octadecenoic acid, 2,3-dihydroxypropyl ester	C21H40O4	356	x								x					0,387752
40.580	1-Decanol, 2-hexyl	C16H34O	242		x	x											0,029139
40.638	Hexadecanal, 2-methyl	C17H34O	254												x		0,010133
40.811	7-Methyl-Z-tetradecen-1-ol acetate	C17H32O2	268									x	x	x			0,256684
40.825	3, 7, 11, 15 - Tetramethyl -hexadecanol, trimethylsilyl ether	C23H50OSi	370						x	x						x	0,321881
40.843	1-Dodecanol, 3,7,11-trimethyl	C15H32O	228		x												0,177333
40.848	Docosanoic acid, 1, 2, 3-propanetriyl ester	C69H134O6	1058	x													0,114162
41.504	1-Dimethyl(pro-2-enyl)silyloxyoctadecane	C23H48OSi	368									x	x				0,157163
41.517	1-Dimethyl (chloromethyl)silyloxyoctadecane	C21H45ClOSi	376									x					0,088357
41.525	1,3-Dioxane, 5-(hexadecyloxy)-2-pentadecyl-, trans	C35H70O3	538		x	x	x										0,061901
41.528	1-Dimethyl(3-chloropropyl)silyloxyoctadecane	C23H49ClOSi	404			x											0,066615
41.534	1-Dimethyl(chloromethyl)silyloxyoctadecane	C21H45ClOSi	376		x				x								0,174769
41.745	Ethyl Oleate	C20H37O2	210											x			0,022624

47.780	1,2- Benzenedicarboxylic acid, diisooctyl ester	C24H38O4	390		x	x	x				x		0,115907
51.627	Cholest-3-ene (5.alpha)	C27H46	370		x		x	x	x	x		x	3,300706
51.664	Cholest-4-ene	C27H46	370	x	x	x	x		x	x	x	x	6,038476
51.867	Cholestan-3-ol, acetate (3.beta.,5.alpha)	C29H50O2	430		x		x	x	x	x	x		3,239721
52.013	Cholest-5-em-3-ol (3.beta)-, 9-octadecenoate, (Z)	C45H78O2	650				x						0,174777
52.034	Cholestane, 3-chloro	C27H47Cl	406		x								0,806319
52.200	Cholest-7-ene (5.alpha)	C27H46	370						x				0,665032
52.328	Cholest-2-ene	C27H46	370								x		0,51849
52.371	Cholest-3-ol, acetate, (3.beta., 5.alpha)	C29H50O2	430			x							0,67128
52.454	Cholest-3-ene (5.beta)	C27H46	370		x	x	x			x	x	x	3,324722
52.690	Cholesta-3,5-diene	C27H44	368						x		x		0,022253
52.921	Cholest-5-em-3-ol (3.beta), tetradecanoate	C41H72O2	596							x	x	x	0,16179
53.033	26,27-Dinorergost-5-em-3-ol, benzoate, (3.beta.)	C33H48O2	650			x			x				0,105893
53.043	Cholest-5-em-3-ol (3.beta)-, 9-octadecenoate	C45H78O2	650		x		x						0,309134
53.080	Cholest-8(14)-en-3-one, (5.alpha)	C27H44O	384						x				0,079421
53.081	Cholestan-6-one, 3-(acetyloxy)-, (3.alpha., 5.alpha.)	C29H48O3	444			x	x						0,128413
55.588	Beta-sitosterol acetate	C31H52O2	456						x				0,056729
16.5214	3-Dodecene (E)	C12H24	168	x	x				x	x	x	x	2,166122

## ANEXO D – Trabalhos publicados em anais de eventos



I SIMPÓSIO NACIONAL DE AGROENERGIA

II SEMINÁRIO DE AGROENERGIA DA UFT

23 a 25 de maio de 2012

### A COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURAL DO LODO PARA USO DE ENERGIA MAIS LIMPA

A.G.N. COLEN<sup>1</sup>, L.A.R. CORREIA<sup>2</sup>, L. F. TEIXEIRA<sup>2</sup>, G. P. ALEXANDRE<sup>2</sup>, G.E.G. VIEIRA<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Mestre em Agroenergia pelo Programa de Pós-graduação *Stricto Sensu* em Agroenergia da Universidade Federal do Tocantins - UFT.

E-mail: [aymetal@gmail.com](mailto:aymetal@gmail.com).

<sup>2</sup> Mestrandos do Programa de Pós-graduação *Stricto Sensu* em Agroenergia da Universidade Federal do Tocantins - UFT.

E-mail: [ligiaquimica81@gmail.com](mailto:ligiaquimica81@gmail.com); [luanafagundes1@gmail.com](mailto:luanafagundes1@gmail.com); [gersoalexandre@yahoo.com.br](mailto:gersoalexandre@yahoo.com.br)

<sup>3</sup> 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](mailto:glau.eliza@ig.com.br)

**RESUMO:** A biomassa é considerada um recurso renovável com alto potencial energético, e seu aproveitamento se tornou um desafio para sociedade, visando a crescente demanda por energia, as diversas mudanças climáticas e a redução da disponibilidade dos recursos energéticos. Na busca por novas fontes de energia a sociedade e seus diversos setores percebe a necessidade de utilizá-las, tendo em vistas que o homem encontra uma nova forma de produzir energia através das biomassas, dentre tantas o LODO de esgoto foi alvo de estudo para utilização na produção não somente de energia, mas também na produção de bio óleo. Visando esta produção, foi realizado estudo para a viabilização destes, em que consistem na determinação da quantidade de cinzas, materiais voláteis, umidade, GC/MS, MEV, GC/FIT e poder calorífico. Para o presente trabalho foi utilizado os dados do MEV, que é a microscopia de varredura, onde através deste se determinará os compostos químicos presentes na amostra de lodo de esgoto, coletado na ETE – Vila União localizada no município de Palmas, Tocantins.

**PALAVRAS-CHAVE:** MEV. Lodo de esgoto. Energia, Biomassa.

**Key-words:** MEV. Sewage sludge. Energy. Biomass.

**INTRODUÇÃO:** A importância das energias renováveis têm sido crescente devido às diversas mudanças climáticas globais, 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 energética<sup>1</sup>. Dentre os diversos tipos de biomassa, o lodo de esgoto é visto como uma alternativa para seu uso como fonte de energia, e tem recebido atenção considerável nos últimos dez anos, uma vez que a sua gestão, de forma economicamente e ambientalmente aceitável ainda é uma das questões críticas que a sociedade enfrenta atualmente<sup>2</sup>. Lodo é o termo utilizado para os sólidos gerados durante o processo de tratamento de esgotos<sup>3</sup>. A natureza do lodo é bastante heterogênea e considerada uma mistura de vários compostos orgânicos, inorgânicos e poluentes antropogênicos<sup>4,5</sup>. O lodo de esgoto pode ser utilizado na obtenção de biocombustíveis a partir da

<sup>1</sup> YANIK, J.; KORNMEYER, C.; SAGLAM, M.; YÜKSEL, M. Fast pyrolysis of agricultural wastes: Characterization of pyrolysis products. **Fuel Processing Technology**, v. 88, p. 942–947, 2007.

<sup>2</sup> HOSSAIN, M.K.; STREZOV, V.; NELSON, P.F. Thermal characterisation of the products of wastewater sludge pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 85, p. 442–446, 2009.

<sup>3</sup> 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, I.; CARVALHO, P. de. C. T. de.; MELFI, A. J.; MELO, W.J. de.; MARQUES, M.O. (Editores). *Biossólidos na Agricultura*. 2 ed. Sao Paulo: ABES/SP, cap. 3, 2002.

<sup>4</sup> THIPKHUNTHOD, P.; MEEYOO, V.; RANGSUNVIGIT, P.; RIRKSOMBOON, T. Describing sewage sludge pyrolysis kinetics by a combination of biomass fractions decomposition. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 79, p. 78–85, 2007.

<sup>5</sup> CZECHOWSKI F.; MARCINKOWSKI, T. Sewage sludge stabilisation with calcium hydroxide: Effect on physicochemical properties and molecular composition. **Water Research**, v. 40, p. 1895-1905, 2006.

aplicação do processo térmico e se apresenta como um recurso de longo prazo, econômico e ambientalmente viável, com vantagens de prevenir impactos ambientais advindos da sua disposição incorreta e obtendo um produto de valor econômico<sup>6</sup>. No presente trabalho foi avaliado o comportamento químico e estrutural do lodo proveniente da ETE Vila União localizada no município de Palmas-TO no período da estiagem, para futura aplicação como fonte de energia em processo térmico de pirólise.

**MATERIAL E MÉTODOS:** As coletas de lodo de esgoto do lodo residual na ETE Vila União, no município de Palmas - TO foram realizadas de acordo com a norma técnica NBR 10.007, as amostras foram colocadas à exposição desta fonte de energia em caixas de papelão forrada por papel alumínio e coberto por uma tampa de acrílico no forno solar artesanal. O Poder calorífico superior PCS do lodo bruto foi determinado em bomba calorimétrica Parr 1341, a combustão foi efetuada em excesso de O<sub>2</sub> e pressão de 20 a 30 atm realizada na Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN. Os extratos de lodo foram caracterizados quimicamente por CG/EM, sendo primeiramente derivatizados com MSTFA (N-Methyl-N-(trimethylsilyl) trifluoroacetamide), segundo metodologia proposta por Little (1999)<sup>7</sup>. A espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier (FT-IR) detecta a presença de grupos funcionais bem como a composição química do lodo das amostras LD 17. Os espectros de infravermelho abrangendo a região de 4000 – 400cm<sup>-1</sup> foram obtidos em espectrofotômetro FTIR, Thermo Nicolet, modelo Nexus 470 na UFRJ. Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente em pastilhas sólidas de brometo de sódio (NaBr), e foram adquiridos com resolução de 4cm<sup>-1</sup> e 32 scans/min.



FIGURA 1: Microscópio Eletrônico de Varredura.

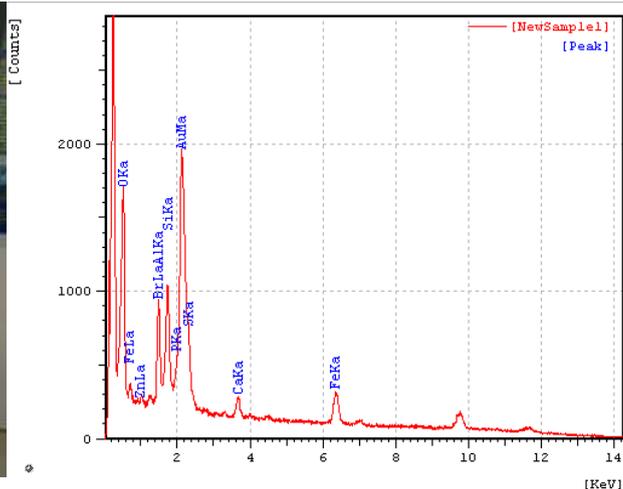


FIGURA 2: Espectro de MEV da amostra de lodo.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** A presença dos compostos identificados na amostra de lodo de esgoto pode estar relacionada as características intrínsecas de um lodo gerado como resultado do tratamento de um esgoto essencialmente doméstico, composto principalmente de lipídeos, proteínas e carboidratos provenientes dos alimentos. Somando-se a estes, há a contribuição dada pelo resíduo endógeno de bactérias anaeróbias formadoras do lodo, uma importante fonte de aminoácidos, que após processo de desnaturação, liberam aminas (MOCELIN, 2007; CHAGAS, 2000; LEAL, 2010).

Os compostos aromáticos e os éteres encontrados no lodo estão associados a presença de substâncias húmicas, resultado do processo de decomposição da matéria orgânica, sendo em geral divididas em: ácidos fúlvicos, formados por anéis aromáticos com um grande número de cadeias laterais, possuem oxigênio na forma de grupos funcionais (COOH, OH e C=O), ácidos húmicos,

<sup>6</sup> VIEIRA, G. E. G.; ROMEIRO, G. A.; DAMASCENO R. N.; KUNIGAMI C. N.; SANCTOS, M. S., E. Bayer e M. Kutubuddin. Low Temperature Conversion of Beverage Industry Residue – GC/MS Evaluation; *Adv. Food Sci.*, Vol. 22 5/6, pag.: 170-177, 2000.

<sup>7</sup> LITTLE, J. L. *Journal of Chromatography A*, 844 (1999) 1-22.

compostos químicos de alto peso molecular, que podem formar ligações de hidrogênio, contêm oxigênio como componente estrutural (éter e acoplamentos de éster), e humina, fração pobremente definida, insolúvel em ácidos devido a firmeza da sua ligação a fração mineral (STEVENSON, 1994; SCHNITZER, 1999; LEAL, 2010).

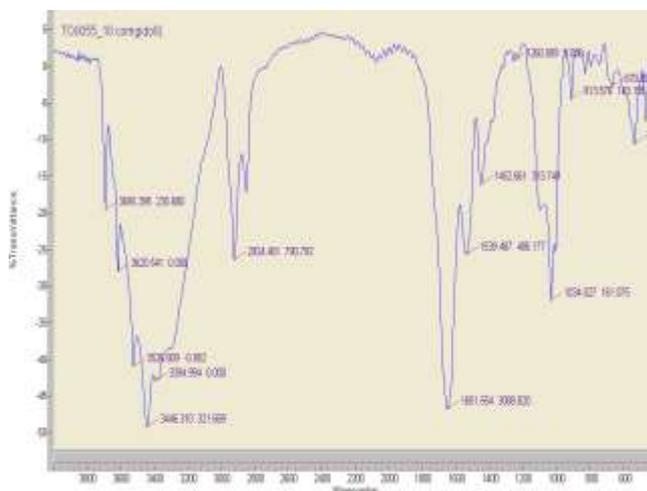
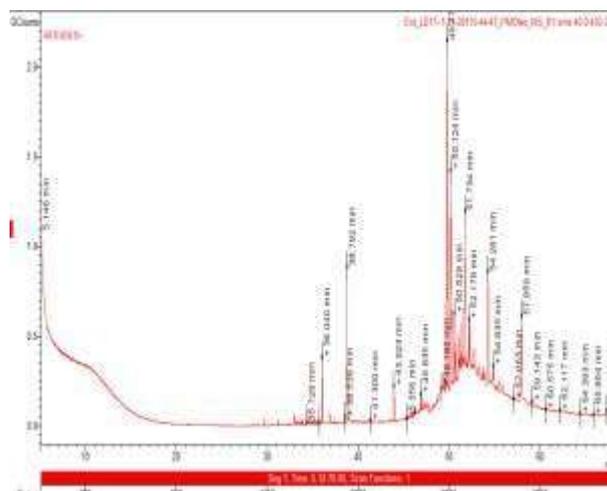


FIGURA 3. Bandas de absorção do FT-IR de amostra 1 de lodo de esgoto.





## APLICAÇÃO DE PROCESSO TERMOCATALÍTICO A RESÍDUO SÓLIDO

Luana Fagundes Teixeira<sup>1</sup>, Gerso Pereira Alexandre<sup>2</sup>, Lígia Araújo Ramos Correia<sup>3</sup>, Carlos Eduardo Abranches Campos<sup>4</sup>, Gezer Lamounier de Aguiar Junior<sup>5</sup>, Arilza Pickler<sup>6</sup>, Luis Fernando Peixoto Gallo<sup>7</sup>, Jo Dweck<sup>8</sup>, Glauca Eliza Gama Vieira<sup>9</sup>

<sup>1</sup>Engenharia de Alimentos, Mestranda do Programa *Stricto Sensu* em Agroenergia pela Universidade Federal do Tocantins (UFT). Email: luanafagundes1@gmail.com

<sup>2</sup>Químico licenciatura, Mestre em Agroenergia pela Universidade Federal do Tocantins (UFT). Email: gersoquimicoalexandre@gmail.com

<sup>3</sup>Ciências com habilitação em Química, licenciatura, Mestranda do Programa *Stricto Sensu* em Agroenergia pela Universidade Federal do Tocantins (UFT). Email: ligiaquimica81@gmail.com

<sup>4</sup>Engenharia Ambiental, Graduando do Curso de Engenharia Ambiental pela Universidade Federal do Tocantins (UFT). Email: carloseac19@hotmail.com

<sup>5</sup>Engenharia de Alimentos, Graduando do Curso de Engenharia de Alimentos pela Universidade Federal do Tocantins (UFT). Email: gezer200@hotmail.com

<sup>6</sup>Química, Doutora em Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Centro de Pesquisas da PETROBRAS (CENPES). Email: arilza@petrobras.com.br

<sup>7</sup>Engenheiro de Equipamentos, Centro de Pesquisas da PETROBRAS (CENPES). Email: gallo@petrobras.com.br

<sup>8</sup>Engenheiro Químico, Doutor em Engenharia Química pela Universidade de São Paulo com Pós-Doutoramento na Rutgers University e na Louisiana State University. Professor titular da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) e professor adjunto da Louisiana State University. Email: jodweck@yahoo.com.br

<sup>9</sup>Química, 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), Vice coordenadora do Programa *Stricto Sensu* em Agroenergia pela Universidade Federal do Tocantins (UFT). Email: glau.eliza@ig.com.br

### Resumo

A produção de resíduos sólidos domésticos e industriais é um dos grandes problemas enfrentados pela sociedade contemporânea, devido ao volume gerado e a sua disposição final. Nesse contexto, tecnologias como a pirólise vêm sendo estudadas como aproveitamento desses resíduos para obtenção de produtos com potencial energético. Nesse trabalho foi realizada uma caracterização (umidade, sólidos voláteis e cinzas), avaliação do comportamento térmico por análise termogravimétrica (TG/DTG) e análise térmica diferencial (DTA) e aplicação do processo de pirólise termocatalítica ao lodo de esgoto residual coletado na ETE Norte, no município de Palmas-TO. Os resultados obtidos nas análises de caracterização físico-química foram de 6,8 % m/m de umidade, 54,9% de sólidos de voláteis e 33,3% de cinzas. A análise termogravimétrica mostrou três eventos de perda de massa, sendo um por volta de 105,5°C, outro entre 105,5 °C e 138,5 °C e o terceiro entre 138,5 e 566,05 °C, envolvendo absorção de calor, ou seja, reações endotérmicas. No processo de pirólise termocatalítica de lodo o rendimento obtido foi de 15,6% de bio-óleo, 13,3% de fração aquosa, 56,5% de fração sólida e 14,6% de fração gasosa.

**Palavras chave:** lodo de esgoto; pirólise; análise termogravimétrica

### Abstract

#### APPLICATION OF THE TERMOCATALYTIC PROCESS SOLID WASTE

The production of domestic and industrial solid waste is a major problem faced by contemporary society, due to the volume generated and its disposal. In this context, technologies such as pyrolysis have been studied for utilization of these wastes to obtain products with potential energy. This work describes a characterization (moisture, volatile solids and ash), evaluation of the thermal behavior by thermogravimetric analysis (TG / DTG) and differential thermal analysis (DTA) and the process of pyrolysis termocatalítica the residual sludge collected in the city of Palmas-TO. The analysis results of physicochemical characterization were 6.8% m / m moisture, 54.9% volatile solids and 33.3% ash. Thermogravimetric analysis showed three weight loss events, one at about 105.5 ° C forth between 105.5 ° C and 138.5 ° C and a third between 138.5 and 566.05 ° C, involving heat

absorption, namely, endothermic reactions. In the pyrolysis process termocatalítica sludge yield obtained was 15.6% bio-oil, 13.3% of the aqueous fraction, 56.5% of the solid fraction and 14.6% of gaseous fraction.

**Keywords:** *sewage sludge, pyrolysis, thermogravimetric analysis*

## INTRODUÇÃO

A gestão dos resíduos sólidos domésticos e provenientes de processos industriais são questões de grande relevância nos âmbitos ambientais e socioeconômicos. Em um contexto global, acredita-se que a produção de resíduos nas próximas décadas aumentará gradualmente, considerando o desenvolvimento da população, urbanização e industrialização (CAO; PAWLOWSKI, 2012). Essa perspectiva vem incentivando nos últimos anos, a busca e aplicação de tecnologias que visem o aproveitamento destes (FONTS et al., 2009).

Dentre os resíduos sólidos, o lodo de esgoto é gerado a partir do tratamento de esgotos, considerado problemático pelas estações de tratamento de esgotos (ETEs), e em grande parte descartado de maneira não sustentável (VIEIRA et al., 2009; SILVA, 2012). O lodo de esgoto é uma mistura heterogênea complexa de materiais orgânicos e inorgânicos que apresenta grande potencial na obtenção de biocombustíveis e de compostos de interesse (METCALF; EDDY, 2002; VIEIRA, 2000).

A aplicação do processo de pirólise como forma de aproveitamento de resíduos sólidos é uma alternativa viável a sua disposição e uma tecnologia de grande interesse na sua conversão em produtos de valor agregado (FONTS et al., 2009). Sua utilização está diretamente ligada às suas características e ao seu comportamento frente a condições de pirólise (ZHENG; KOZINSKI, 2000).

A pirólise pode ser definida como um processo de degradação térmica de qualquer material orgânico, na ausência parcial ou total de um agente oxidante, ou até mesmo, em um ambiente com uma concentração de oxigênio suficiente para evitar a gaseificação intensiva do material orgânico (PEDROZA, 2011; VIEIRA, 2000).

Durante a pirólise são gerados produtos gasosos, líquidos e sólidos, que são produzidos em diferentes proporções a partir do rompimento das ligações, levando à obtenção de produtos com capacidade energética e propriedades melhores do que aquelas da biomassa inicial (VIEIRA, 2004).

O processo de pirólise pode ser térmico ou catalítico, ambos são realizados da mesma forma, no entanto, a pirólise catalítica acontece na presença de substâncias como óxidos metálicos, carbonatos, sulfatos, ou zeólitas, que agem como catalisadores, permitindo que as transformações de matérias-primas em determinado processo sejam otimizadas (KIM; PARKER, 2008; PARK et al., 2010; COSTA, 2006). Sua utilização em processos com a finalidade de melhorar seus produtos é bastante explorado, todavia, poucos estudos foram feitos abrangendo o processo de pirólise em presença de catalisadores e seus efeitos, sendo também chamado pirólise termocatalítica (ALMEIDA, 2008).

Este trabalho tem como objetivos a aplicação do processo de pirólise termocatalítica ao lodo de esgoto, obtido na cidade de Palmas-TO, com cálculo de rendimento dos produtos obtidos no processo e avaliação do seu comportamento térmico por análise termogravimétrica.

## MATERIAIS E MÉTODOS

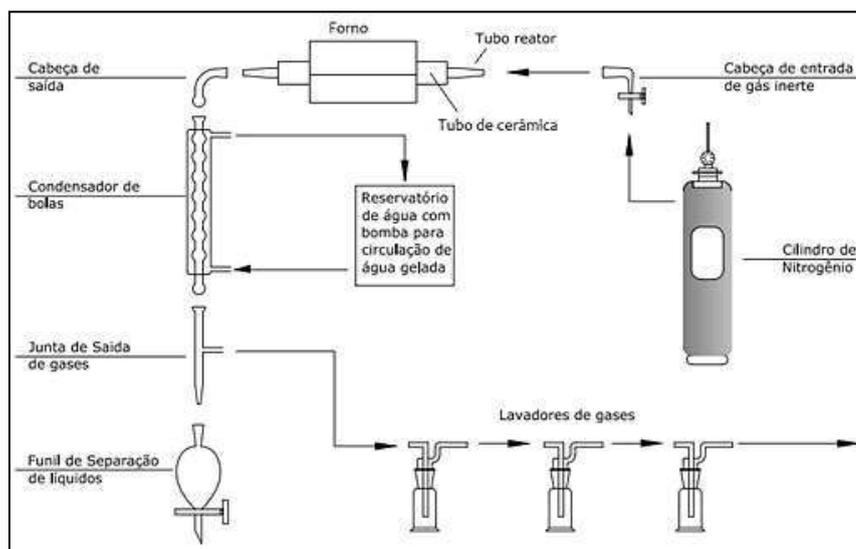
O lodo de esgoto utilizado no presente estudo é proveniente da Estação de Tratamento de Esgoto Norte (ETE Norte), localizada na cidade de Palmas-TO. As amostras foram coletadas na válvula de descarga do reator RAFA (Reator Anaeróbico de Fluxo Ascendente) e levado ao Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustíveis (LEDBIO) na Universidade Federal do Tocantins. O lodo coletado passou por etapa de secagem em forno solar e pesado diariamente até massa constante. Após secagem, as amostras de lodo foram trituradas em moinho, homogeneizadas em peneira com abertura de 0,355mm (ABNT 45/ TYLER 42).

As análises imediatas ou gravimétricas de umidade, sólidos voláteis e cinzas foram realizadas de acordo com os respectivos métodos, ASTM D3173-85 e ASTM D2415-66.

O processo de pirólise foi realizado na unidade de pirólise em escala laboratorial do Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustíveis (LEDBIO), ilustrado pela figura 1.

Para a pirólise termocatalítica foi adicionado catalisador  $Fe_2O_3$ , da marca Cromoline, a amostra de lodo de esgoto na proporção de 5%. Foi utilizada uma alíquota de 40 gramas da amostra no processo de pirólise, que foi realizado em triplicata de acordo com os seguintes parâmetros: temperatura de 550°C, tempo de residência de 180 min e taxa de aquecimento de  $10^{\circ}C \cdot min^{-1}$ . Para obter uma atmosfera inerte durante o processo foi utilizado gás nitrogênio. Ao final do processo as frações foram recuperadas e quantificadas para cálculo de rendimento.

A avaliação do comportamento térmico da amostra de lodo de esgoto foi feita por análise termogravimétrica (TGA), utilizando um aparelho simultâneo TG-DTA da TA Instruments, modelo 2960. As análises foram realizadas em meio com nitrogênio com vazão de  $100ml \cdot min^{-1}$ , desde a temperatura ambiente até 1000°C em cadinhos de alumina, com taxa de aquecimento de  $10^{\circ}C \cdot min^{-1}$



**Figura 1.** Desenho esquemático da unidade de pirólise em escala laboratorial do LEDBIO – UFT  
**Figure 1.** Diagram of pyrolysis unit in the laboratory scale LEDBIO - UFT  
 Fonte: SILVA (2012)

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

A aplicação das análises imediatas das amostras do lodo é fundamental para avaliação da utilização desse material na geração de energia. Seguem na Tabela 1 seus resultados.

**Tabela 1.** Características do lodo de esgoto obtidas pelas análises imediatas  
**Table 1.** Characteristics of sewage sludge obtained by gravimetric analysis

Umidade (%)	Cinzas (%)	Material volátil (%)	Literatura
6,85	34,7	58,8	Presente estudo
3,18 – 6,36	30,30 - 39,71	53,34 - 57,04	SILVA (2012)
12,00 – 24,15	32,2 – 45,01	25,66 - 53,9	PEDROZA (2011)
5,30	47,5	53	POKORNA et al. (2009)
6,8	32,4	59,2	SANCHEZ et al. (2009)

A determinação do teor de umidade da amostra desempenha um relevante papel em processos de pirólise, devido à influência que a água exerce durante a queima (BORGES, et al. 2008). Comparando o valor de umidade com dados da literatura observa-se que fatores como condições climáticas, sazonalidade, tratamento e coleta interferem diretamente no teor de umidade (CORREIA, et al. 2012). Segundo Tsutiya (2002), o teor de cinzas do lodo 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.

O conhecimento do teor de sólidos voláteis é de grande importância no processo de pirólise, segundo Vieira (2004), os mesmos são constituídos por matéria orgânica, que sofre desorção na primeira etapa da pirólise, e posteriormente passam pelo craqueamento e rearranjo químico, formando novos compostos químicos que constituirão o bio-óleo ao serem condensados. O alto valor de sólidos voláteis indica o alto percentual de substâncias orgânicas agregadas que volatilizam até 550 °C. Os rendimentos dos produtos obtidos a partir do processo de pirólise termocatalítica de lodo de esgoto são mostrados na Tabela 2 e pela Figura 2.

**Tabela 2.** Rendimentos dos produtos da pirólise termocatalítica de lodo de esgoto  
**Table 2.** Yields of pyrolysis termocatalytic of sewage sludge

Fração	%
Bio-óleo	15,6
Aquosa	13,3
Sólida	56,5
Gasosa	14,6*

\* Obtido por diferença



**Figura 2.** Frações de bio-óleo, aquosa e sólida, respectivamente, obtidas no processo de pirólise termocatalítica de lodo de esgoto

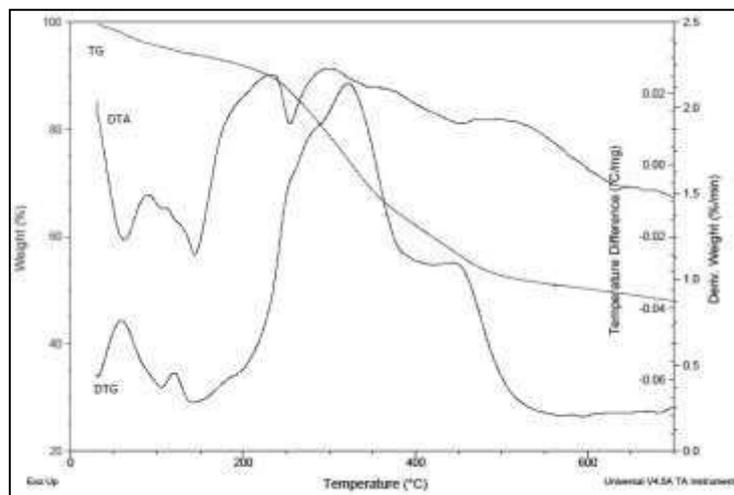
**Figure 2.** Fractions of bio-oil, aqueous and solid, respectively, obtained from the pyrolysis of sewage sludge termocatalítica

Silva (2012) obteve os rendimentos de 11,4%, 15,4%, 58,4% e 14% respectivamente para as frações de bio-óleo, aquosa, sólida e gasosa, ao utilizar lodo de esgoto anaeróbico sem a presença de catalisador em condições semelhantes de processo. Já Sanchez et al. (2009), obteve ao final do processos de pirólise a 550°C, 9% de bio-óleo, 21% de fração aquosa, 49% de fração sólida e 21 % de fração gasosa.

O uso de catalisadores na pirólise pode resultar em otimização no tempo da reação, provocar a indução dos reagentes e obtenção de maiores quantidades de produtos desejados devido à formação de novos intermediários e pela seletividade química inerente a cada tipo de catalisador (SANTOS, 2007). Entretanto, quando se refere à pirólise termocatalítica de resíduos sólidos, há poucos relatos sobre a relação do catalisador no processo (FONTS et al., 2012; BRIDGWATER, 2012; SHAO et al., 2010).

Shao et al. (2010) investigou o efeito de óxidos metálicos na pirólise de lodo de esgoto e observou que a adição de  $Fe_2O_3$  promove uma maior decomposição inicial da amostra de lodo de esgoto, melhora a conversão da hemicelulose a baixas temperaturas, enquanto pode inibir a decomposição da celulose e da lignina em altas temperaturas. Além do seu potencial catalítico, o  $Fe_2O_3$  é usado em diversas aplicações devido à sua não-toxicidade, baixo custo de processamento, disponibilidade e elevada resistência à mudança oxidativa (CAO et al., 2008; LIU et al, 2008).

A figura a seguir apresenta as curvas de TG (termogravimetria), TDG (termogravimetria derivada) e TDA (análise térmica diferencial) da amostra em atmosfera inerte.



**Figura 3.** Curvas de TG, DTG e DTA da amostra em  $N_2$

**Figure 3.** Curves TG, DTA and DTG the sample in  $N_2$

Pode-se observar através das curvas obtidas que no processo de tratamento térmico há dois picos DTG de perda de massa entre aproximadamente 31 e 138°C, que estão relacionados à perda de água presente no lodo. O percentual de perda de massa à temperatura de 138°C foi de 5,89%, valor bem próximo ao teor de umidade obtido por análise gravimétrica de 6,85%. Ambos os picos DTA correspondentes são endotérmicos, ou seja, há consumo de energia.

Entre 140 a 566°C há eventos onde ocorrem perdas de massa, essa etapa corresponde à redução de 49,06% da massa total da amostra. Biagini et al. (2002), no estudo da pirólise de lodo de esgoto, atribuíram as perdas de massa ocorridas a temperaturas inferiores a 600°C à degradação térmica da matéria orgânica. Borges et al. (2008) encontraram perdas de massa de 35 a 39%, também em dois estágios, no intervalo de temperaturas de 170 e 560 °C, quando estudaram a pirólise de lodos doméstico e da indústrias têxtil e de papel. Acredita-se que

esses eventos estão relacionados com reações exotérmicas, a liberação de energia pode estar associada com reações intramoleculares, ou seja, o reordenamento da estrutura dos compostos que compõe a matéria orgânica da amostra em estudo.

## CONCLUSÃO

As análises imediatas da amostra de no lodo de esgoto produzido em Palmas – TO apresentaram alto teor de sólidos voláteis (58,8%) e cinzas (34,7%), e baixo teor de umidade (6,8%). Através da aplicação do processo de pirólise termocatalítica foi obtido 15,6% de bio-óleo, assim como o rendimento das demais frações, mostraram um resultado considerável se comparado com dados encontrados na literatura.

A análise simultânea TG/DTG/DTA em atmosfera inerte foi possível observar a ocorrência dos eventos de perda de massa, sendo a primeira perda até 105°C e a segunda até 138°C, correspondendo a perda de água, ambos endotérmicos pela curva DTA. O terceiro evento também endotérmico esta associado à liberação de voláteis de baixo peso molecular; o último evento ocorre até 566°C, onde ocorre a volatilização e craqueamento de substâncias de massa molecular mais elevada.

## AGRADECIMENTOS

A FOZ SANEATINS, a PETROBRAS e ao prof. Dr. Jo Dweck.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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.** 2008. 167 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em tecnologia de processos químicos e bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2008.

ASTM D 3175-73. Standard test of humidity. **Annual american standard test methods.** 1985.

ASTM D 2415-66. Standard Test Method for ash Determination. **Annual american standard test methods.** 1986.

BIAGINI, E., LIPPI, F., PETARCA, L., TOGNOTTI, L. Devolatilization rate of biomass and coal-biomass blends: an experimental investigation. **Fuel**, v. 81, p.1041-1050, 2002.

BORGES, F.; SELLIN, S.; MEDEIROS, S. H. W. Caracterização e avaliação de lodos de efluentes sanitário e industrial como biomassa na geração de energia. **Ciência & Engenharia**, v. 17, n. 1/2, p. 27 – 32, jan. – dez, 2008.

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**. v. 38, p. 68 – 94, 2012.

CAO, J. L.; WANG, Y.; YU, X. L.; WANG, S. R.; WU, S. H.; YUAN, Z. Y. Mesoporous CuO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite catalysts for low-temperature carbon monoxide oxidation. **Appl. Catal. B** 79, p. 26–34, 2008.

CAO, Y.; PAWLOWSKI, A. Sewage sludge-to-energy approaches based on anaerobic digestion and pyrolysis: Brief overview and energy efficiency assessment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 16, p. 1657–1665, 2012.

CORREIA, L. A. R., ALEXANDRE, G. P., CAMPOS, C. E. A., VIEIRA, G.E.G. Caracterização química de extratos de lodo de esgoto anaeróbio – aplicação na geração de energia alternativa na cidade de Palmas - TO. In.: **XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**,. Búzios. Anais... Búzios: RJ, 2012.

COSTA, A. A. **Síntese, Caracterização e Aplicação de Catalisadores Metaloporfirínicos Suportados em MCM - 41.** 2006. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química. Universidade de Brasília. Brasília. 2006.

FONTES, L. A. O. Desenvolvimento de uma unidade de pirólise com reator de cilindro rotativo. 2011. 100p. Tese (Doutorado) Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2011.

- FONTES, I.; KUOPPALA, E.; OASMAA, A. Physicochemical properties of product liquid from pyrolysis of sewage sludge. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 4121–4128, 2009.
- KIM, Y.; PARKER W. A technical and economic evaluation of the pyrolysis of sewage sludge for the production of bio-oil. **Bioresource Technol.** 99, p. 1409–16, 2008.
- LIU, X. H.; SHEN, K.; WANG, Y. G.; WANG, Y. Q.; GUO, Y. L.; GUO, Z. L.; YONG, Z.; LU, G. Z. Preparation and catalytic properties of Pt supported Fe–Cr mixed oxide catalysts in the aqueous-phase reforming of ethylene glycol. **Catal. Commun.** 9, p. 2316–2318, 2008.
- METCALF, L.; EDDY, H. P. **Wastewater engineer treatment disposal, reuse**. 4<sup>a</sup>ed. New York: McGraw-Hill Book, 2003. 1729 p.
- PARK, H. J.; HEO, S. H.; PARK, Y.; YIM, J.; JEON, J.; PARK, J.; RYU, C.; KIM, S. Clean bio-oil production from fast pyrolysis of sewage sludge: Effects of reaction conditions and metal oxide catalysts. **Bioresource Technology**. 101, p. 83–S85, 2010.
- PEDROZA, M. M. **Bio-óleo e Biogás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo**. 2011. 237 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2011.
- SANTOS, A. L. F. **Produção de Bio-Óleo a partir do Craqueamento térmico de gorduras residuais derivadas de biomassa animal e vegetal**. 2007. 82f. Dissertação (Mestrado em Química) - Pós-Graduação em Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2007.
- SANCHEZ, M. E.; MENÉDEZ, 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. **Biomassa and Bioenergy**, v. 33, p. 933-940, 2009.
- SHAO, J.; YAN, R.; CHEN, H.; YANG, H.; LEE, H. D. Catalytic effect of metal oxides on pyrolysis of sewage sludge. **Fuel Processing Technology**. v. 91, n.9, p. 1113–1118, 2010.
- SILVA, L. C. A. **Estudo do processo de pirólise de lodo de esgoto em reator de leito fixo em escala laboratorial**. 2012. 67 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia). Universidade Federal do Tocantins. Palmas, 2012.
- 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. **Resíduos da Produção Industrial de Borracha (ETRI) e Bebida (ETE) – Uma avaliação pela Tecnologia de LTC**. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica). Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química. Rio de Janeiro 2000.
- VIEIRA, G. E. G. **Fontes alternativas de energia – Processo aperfeiçoado de conversão térmica**. Tese (Doutorado). 2004. 181 f. Universidade Federal Fluminense. Rio de Janeiro, 2004.
- VIEIRA, G. E. G., ROMEIRO, G. A., SELLA, S. M., DAMASCENO, R. N., PEREIRA, R. G. 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, p.1544–1547, 2009.
- ZHENG, G.; KOZINSKI, J.A. Thermal events occurring during the combustion of biomass residue. **Fuel**. v. 79, p. 181– 192, 2000.

## CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIO-ÓLEO OBTIDO DA PIRÓLISE DO LODO DE ESGOTO DA ETE DA CIDADE DE PALMAS-TO

Lígia Araújo Ramos Correia<sup>1</sup>, Gerso Pereira Alexandre<sup>2</sup>, Luana Fagundes Teixeira<sup>3</sup>, Carlos Eduardo Abranches Campos<sup>4</sup>, Aymara Gracielly Nogueira Colen<sup>5</sup>, Marcelo Mendes Pedroza<sup>6</sup>, Gláucia Eliza Gama Vieira<sup>7</sup>

<sup>1</sup>Ciências com habilitação em Química, licenciatura, Mestranda do Programa *Stricto Sensu* em Agroenergia pela Universidade Federal do Tocantins (UFT). Email: [ligiaquimica81@gmail.com](mailto:ligiaquimica81@gmail.com)

<sup>2</sup>Químico licenciatura, Mestre em Agroenergia pela Universidade Federal do Tocantins (UFT). Email: [gersoquimicoalexandre@gmail.com](mailto:gersoquimicoalexandre@gmail.com)

<sup>3</sup>Engenharia de Alimentos, Mestranda do Programa *Stricto Sensu* em Agroenergia pela Universidade Federal do Tocantins (UFT). Email: [luanafagundes1@gmail.com](mailto:luanafagundes1@gmail.com)

<sup>4</sup>Engenharia Ambiental, Graduando do Curso de Engenharia Ambiental pela Universidade Federal do Tocantins (UFT). Email: [carlosecac19@hotmail.com](mailto:carlosecac19@hotmail.com)

<sup>5</sup>Engenharia Ambiental, Mestre em Agroenergia pela Universidade Federal do Tocantins (UFT). Email: [aymetal@gmail.com](mailto:aymetal@gmail.com)

<sup>6</sup>Químico Industrial, Doutor 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@ifto.edu.br](mailto:mendes@ifto.edu.br)

<sup>7</sup>Química, 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), Vice coordenadora do Programa *Stricto Sensu* em Agroenergia pela Universidade Federal do Tocantins (UFT). Email: [glau.eliza@ig.com.br](mailto:glau.eliza@ig.com.br)

### Resumo

A pirólise é um processo térmico muito usado na produção de bio-óleo de lodo de esgoto. No presente trabalho foi realizado a aplicação do processo de pirólise ao lodo de esgoto coletado da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) Vila União do município de Palmas-Tocantins para a obtenção dos rendimentos dos produtos como fração sólida, líquida (bio-óleo e emulsão de água e óleo) e gasosa e as análises físico-químicas do bio-óleo pela densidade, viscosidade, pH e corrosão ao cobre. No processo de pirólise foi obtido o maior rendimento do bio-óleo (16,69 %) na amostra 1, da fração aquosa teve um aumento da amostra 1 (11,81%) para amostra 3 (13,57%), na fração sólida as amostras tiveram valores de rendimento semelhantes com valor médio de 57,59% e a fração gasosa obteve o maior valor na amostra 1 (14,14%). Nas características físico-químicas foram determinadas: densidade média de 0,94 g.cm<sup>-3</sup>, viscosidade média de 13,3 mm<sup>2</sup>/s, pH 7,5 e a corrosividade foi de 3a, na qual apresenta características que indicam o potencial energético como combustível.

**Palavras chaves:** Pirólise, bio-óleo, caracterização, lodo de esgoto.

### Abstrat

Pyrolysis is a thermal process widely used in the production of bio-oil from sewage sludge. In the present work *Physic-chemical characterization of bio-oil obtained from pyrolysis of sewage sludge from ETE of the city of Palmas – TO* was performed applying the process of the pyrolysis of sewage sludge collected from the Sewage Treatment Plant (ATP) Union Village in the city of Palmas-Tocantins to obtain yields of products such as solid fraction, liquid (bio-oil and emulsion of water and oil) and gaseous and physic-chemical analysis of bio-oil by density, viscosity, pH, and copper corrosion. In the pyrolysis process, the higher yield was obtained from bio-oil (16,69%) in sample 1, the aqueous fraction was increased from sample 1 (11,81%) for sample 3 (13,57%) in the fraction solid samples had values similar yield with an average of 57,59% and the gaseous fraction obtained the highest value in sample 1 (14,14%). In the physical-chemical characteristics were determined: average density of 0,94 g.cm<sup>-3</sup>, average viscosity of 13, 3 mm<sup>2</sup>/s at pH 7,5 and was the third corrosivity, which has characteristics that indicate potencial energy as fuel.

**Keywords:** pyrolysis, bio-oil, characterization, sewage sludge.

### INTRODUÇÃO

O lodo de esgoto é um resíduo orgânico inevitável e abundante, sendo um subproduto gerado no processo de tratamento de esgoto residual e industrial numa Estação de Tratamento de Esgoto (ETE). O lodo é classificado de acordo com os estágios do tratamento em que foram originados, e desta forma são geralmente referenciados como primário, secundário ou digerido (GASCÓ et al., 2005; JARDÉ et al., 2005; THIPKHUNTHOD et al., 2006). Estações de tratamento de águas residuais municipais produzem enormes quantidades de lodo por ano.

A Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) denominada Vila União, localizada no bairro Vila União, na cidade de Palmas (Tocantins), de responsabilidade da Companhia de Saneamento do Tocantins (Foz/Saneatins) produz o lodo biológico gerado no reator UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) uma quantidade de 33,6 m<sup>3</sup> de lodo produzido por mês (SANEATINS, 2013).

Todos os indícios sugerem que a produção de lodo continuará a aumentar e uma solução adequada para o escoamento da quantidade produzida se faz necessário (THIPKHUNTHOD et al., 2006). Os métodos mais

comuns para lidar com o problema são incineração, uso agrícola e eliminação em aterros sanitários (THIPKHUNTHOD et al., 2006; VIEIRA et al., 2011).

Segundo Vieira (2004) a pirólise de lodo de esgoto em atmosfera inerte, livre de oxigênio, a baixas temperaturas (500 °C), é um meio alternativo para a utilização dessa biomassa na geração de energia e diminuição dos impactos causados pela disposição inadequada do lodo. No processo de pirólise a decomposição térmica da biomassa é realizada em atmosfera inerte, nas faixas de temperatura 350 °C a 800 °C dando origem a três fases: uma sólida, o carvão vegetal; outra gasosa, não condensável; e por fim uma fase líquida composta por duas frações, uma aquosa e outra oleosa, conhecida por bio-óleo (VIEIRA, 2004). A proporção relativa destas fases varia em função da temperatura, do processo e do tipo de reator empregado (KIMURA, 2009).

Os produtos obtidos possuem maiores valores de aquecimento que o material de origem (GENOVESE et al., 2006) e podem ser usados para abastecer energeticamente o próprio processo ou serem comercializados como produtos químicos, solventes, combustíveis e outros produtos derivados de biomassa (DINIZ, 2005; PEDROZA, 2011b). Devido a seus poderes energéticos, esses materiais obtidos possuem utilizações potenciais diversas (PEDROZA et al., 2011a).

O bio-óleo pode ter diversas aplicações industriais dependendo da sua composição química que varia de acordo com a origem do lodo, mas no geral é constituído por hidrocarbonetos e ácidos graxos em proporções diferentes (VIEIRA, 2000; VIEIRA et al, 2009). Pode conter mais de 200 compostos identificados com alto valor energético (PEDROZA, 2011a) e apresenta ausência de compostos sulfurados, o que aponta para a possibilidade de aplicação deste produto como biocombustível (PEDROZA, 2011b).

Este trabalho teve como objetivo aplicar o processo de pirólise ao lodo de esgoto para obtenção dos rendimentos dos produtos com potencial energético e determinar as características físico-químicas do bio-óleo obtido da pirólise do lodo de esgoto doméstico produzido em um Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente (RAFA) na ETE Vila União, em Palmas - Tocantins, por meio das análises de densidade, viscosidade, pH e corrosão ao cobre.

## **MATERIAL E MÉTODOS**

### **Preparação de amostra**

O lodo de esgoto utilizado neste estudo foi obtido na empresa FOZ/SANEATINS – Companhia de Saneamento do Tocantins na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) Vila União no município de Palmas – TO. O processo de secagem das amostras foi realizado no período de estiagem utilizando um forno solar. 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 nos procedimentos analíticos.

### **Pirólise do lodo de esgoto – obtenção de bio-óleo**

Para a obtenção do bio-óleo, três amostras de lodo de esgoto, de 50 gramas cada, foram submetidas a um processo de pirólise em bancada (Figura 1) constituída pelo sistema de alimentação de gás inerte (**a**), tubo reator de quartzo (**b**), sistema de condensação do bio-óleo (**c**), sistema de separação de líquidos (**d**) e lavadores de gases (**e**), utilizando nitrogênio (N<sub>2</sub>) como gás de arraste e inertizante, localizado no Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustíveis – LEDBIO/UFT. A temperatura inicial foi de 25°C (temperatura ambiente) aumentando a uma taxa de 20 °C.min<sup>-1</sup> até a temperatura de 500°C, sendo esta mantida por 150 minutos. No final do processo pirolítico foram coletados os destilados (fração orgânica - bio-óleo e fração aquosa - emulsão água/óleo), armazenada a fração sólida e, após passar por lavadores de gases, desprezada a fração gasosa.

### **Densidade, Viscosidade, pH e corrosão ao cobre das alíquotas de bio-óleo**

A análise da densidade do bio-óleo foi realizada com o auxílio de um picnometro de vidro de 10 mL a uma temperatura de 20 °C. A viscosidade das amostras foi determinada utilizando um equipamento Banho cinemático, modelo EL-BC/219-S de acordo com o método padrão ASTM D446. O pH do líquido pirolenhoso obtido foi determinado em pHmetro digital, da marca Bel Engineering, modelo W3B - pH Meter, a uma temperatura de 20 °C. O teste de corrosão ao cobre foi realizado de acordo com a metodologia padrão ASTM D 130 com adaptações.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **Produtos da pirólise do lodo de esgoto – características gerais**

Os rendimentos (em triplicata) dos produtos da pirólise do lodo de esgoto estão apresentados na Tabela 1. A Figura 2 mostra os produtos obtidos, a fração líquida da pirólise consiste na fração orgânica (**1**), conhecida como bio-óleo e na fração aquosa (**2**) composta por uma emulsão de água e óleo. Essas duas frações são observadas no funil de separação com duas camadas separáveis, de modo que ao ser separado, a parte do bio-

óleo pode ser analisada. O maior rendimento do bio-óleo (16,69 %) foi obtido na amostra 1, tendo valor médio de 15,88 %. Este valor foi superior ao encontrado por Leal (2010) (6%), Mafra (2012) (12,88%), Silva (2012) (11,4 - 11,6%) e Pedroza (2011b) (10,5 %) utilizando o mesmo tipo de lodo – anaeróbio num reator de cilindro rotativo de 33,7 rpm a 500 °C em regime contínuo. Alexandre (2013) relatou sobre aumento das frações líquidas: aquosa (12,6 - 18,3%) e orgânica (8,7 - 16,3%) com o aumento da temperatura de pirólise de 450 até 550 °C utilizando também lodo anaeróbio só que adicionado com óxido de cálcio.



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

A fração aquosa da amostra 1 para a amostra 3 aumentou o valor de 11,81% para 13,57%, isso possivelmente ocorreu pelo tempo que a amostra ficou armazenada de uma pirólise para outra tendo absorvido umidade. O conteúdo de OH na amostra de lodo pode levar a uma maior ou menor formação da fração aquosa. Quando a quantidade desses grupos na amostra de lodo é alta, pode haver uma maior formação de água nos líquidos gerados no processo de degradação térmica. Nesse sentido uma amostra de lodo de esgoto com menor quantidade de compostos oxigenados pode reduzir a quantidade de água formada durante a pirólise, aumentando a qualidade do bio-óleo (SILVA, 2012).

Adicionalmente mais dois produtos foram obtidos durante a pirólise do lodo de esgoto: a fração sólida (3) conforme a Figura 2 e gasosa. Na fração sólida foi obtido rendimento semelhante na triplicata com valor médio de 57,59%. Alexandre (2013) no seu estudo de pirólise do lodo com adição de óxido de cálcio obteve o maior valor da fração sólida (59%) na menor temperatura utilizada 450 °C e menor valor de 52% na maior temperatura utilizada 550 °C. Conforme relatado por Sánchez et al. (2009), o aumento da temperatura final da pirólise do lodo de esgoto dá origem a uma diminuição na fração sólida. Já a fração gasosa obteve maior valor na amostra 1 (14,14%) sendo menor do que o maior valor encontrado por Alexandre (2013) (20,0%) na temperatura de 550 °C. Observa-se que em temperaturas maiores (550 °C) ocorre reações secundárias que decompõem os produtos voláteis em cadeias carbônicas menores, aumentando a produção de gases não condensáveis gerando o menor rendimento em bio-óleo (FONTES et al., 2012; PEDROZA, 2011b; SILVA, 2012).

Tabela 1: Produtos da pirólise do lodo de esgoto Table

1: Products from the pyrolysis of sewage sludge

Produtos	Amostra de lodo de esgoto % (m/m)		
	1	2	3
Bio-óleo	16,69	15,88	15,06
Fração Aquosa	11,81	12,69	13,57
Fração Sólida	57,36	57,59	57,81
Fração Gasosa	14,14	13,85	13,56

### Caracterização físico-química do bio-óleo

#### *Densidade, Viscosidade, pH e corrosão ao cobre das alíquotas de bio-óleo*

A densidade média foi de 0,9367 g/cm<sup>3</sup>, sendo que a normativa nº 80/99 da ANP especifica a densidade apenas como anotação, não restringindo o uso combustível do produto por esta característica. O valor encontrado é próximo aos óleos combustíveis utilizados para queima em caldeiras que variam entre 0,957 - 0,980 g.cm<sup>3</sup> (MAFRA, 2012) e bem próximo ao encontrado em bio-óleo de lodo da indústria petroquímica por Vieira (2004) (0,96-0,97 g/cm<sup>3</sup>) e em lodo adicionado óxido de cálcio por Alexandre (2013) (0,98 g/cm<sup>3</sup>) e inferior ao determinado por Pedroza (2011b) (1,05-1,09 g/cm<sup>3</sup>) em bio-óleo de lodo doméstico anaeróbio.

A viscosidade é a propriedade que determina as condições de armazenamento do óleo combustível (KIMURA, 2009). De acordo com a Tabela 2 as amostras de bio-óleo apresentaram valores semelhantes com valor médio de 13,271 mm<sup>2</sup>/s, próximo do valor obtido por Alexandre (2013) que variou de 10,1 a 13,3 mm<sup>2</sup>/s em lodo de esgoto anaeróbio adicionado com oxido de cálcio e superior do que encontrado por Pedroza (2011b) entre 2,5-3,1 cSt de lodo de esgoto anaeróbio e em bio-óleo de lodo petroquímico de 4,2 mm<sup>2</sup>/s (VIEIRA, 2004). Isto pode estar associado ao tempo entre a produção do bio-óleo e a realização da análise (90 dias). Pois, o bio-

óleo é instável, podendo sofrer polimerização e condensação ao longo do tempo causando alterações na viscosidade (PEDROZA, et al., 2011a).

Tabela 2: Resultados das análises da triplicata do bio-óleo  
Table 2: Results of the triplicate analysis of bio-oil

Análises	Bio-óleo		
	1	2	3
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,9391	0,9322	0,9387
Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)	13,235	13,018	13,560
pH	7,5	7,5	7,5
Corrosão ao cobre	3a	3a	3a

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, influenciam o pH para valores alcalinos (ALEXANDRE, 2013). Os valores do pH encontrados nas amostras do bio-óleo foi na média de 7,5, valor próximo de neutro, semelhante do obtido por Alexandre (2013) também com valor médio de pH de 7,5. Pedroza, (2011b) obteve bio-óleos de lodos de esgotos com pH entre 5,09 – 6,81 situado também na neutralidade

As amostras de bio-óleo estudadas apresentaram pela tabela padrão da ASTM D 130 manchas escuras na tira de cobre, classificada como 3a. Isto significa que o bio-óleo de lodo de esgoto doméstico não é corrosivo. A corrosão é devida principalmente a presença de ácido acético, ácido fórmico e compostos sulfurosos (ALEXANDRE, 2013).

## CONCLUSÃO

A caracterização físico-química do bio-óleo mostrou a densidade média de 0,94 g.cm<sup>-3</sup>, a viscosidade média de 13,3 mm<sup>2</sup>/s, pH de 7,5 e a corrosividade foi 3<sup>a</sup>. Isto mostra que o bio-óleo de lodo de esgoto doméstico apresenta densidade semelhante aos óleos combustíveis, viscosidade superior ao diesel de petróleo, pH próximo da neutralidade e com isso não é corrosivo.

Dessa forma, o bio-óleo é um produto importante e de grande valor econômico, pois pode ser aplicado como combustível ou como fonte para produção de produtos químicos. O melhor rendimento do bio-óleo (16,69%) ocorreu na amostra 1 obtendo maior valor que muitos autores que também utilizaram o lodo anaeróbio no processo de pirólise.

## AGRADECIMENTOS

À professora doutora Gláucia Eliza Gama Vieira, ao professor doutor Marcelo Mendes Pedroza do IFTO, à FOZ/SANEATINS pelo fornecimento das amostras de lodo de esgoto utilizadas nessa pesquisa e à equipe do Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustíveis – LEDBIO/UFT no desenvolvimento deste trabalho.

## REFERÊNCIAS

- ALEXANDRE, G. P. **Avaliação da produção de bio-óleo por termocatálise com óxido de cálcio de lodo de esgoto doméstico**. 2013. 124 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia). Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2013.
- ANP 80/99. Portaria ANP nº 80, de 30/04/1999. Especificação dos óleos combustíveis de origem nacional ou importados a serem comercializados em todo o território nacional. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.
- 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**.
- DINIZ, J. **Conversão térmica de casca de arroz a baixa temperatura: produção de bio-óleo e resíduo sílico-carbonoso absorvente**. 2005. 185 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Exatas e Naturais, Santa Maria– RS, 2005.
- FONTS, I.; GEA, G.; AZUARA, M.; ÁBREGO, J.; ARAUZO, J. Sewage sludge pyrolysis for liquid production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. Zaragoza. v. 16, p. 2781–2805, Mar. 2012.
- FOZ/SANEATINS. Companhia de Saneamento do Tocantins. Palmas, 2013.

- 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**. Madrid. v. 74, p. 413-420, Apr. 2005.
- GENOVESE, A. L.; UDAETA, M. E. M.; GALVÃO, L. C. R. **Aspectos Energéticos da Biomassa como Recurso no Brasil e no Mundo**. AGRENER GD. Campinas – São Paulo. 2006.
- JARDÉ, E.; MANSUY, L.; FAURE, P. Organic markers in the lipidic fraction of sewage sludges. **Water Research**. v. 39, p. 1215-1232. Apr. 2005.
- KIMURA, L. M. **Uma contribuição à pirólise de biomassa: avaliação de alguns resíduos da agroindústria como fonte de energia alternativa**. 2009. 105 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009.
- 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 (Graduado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2012.
- PEDROZA, M. M.; VIEIRA, G. E. G.; SOUSA, J. F. Chemical Characteristics of sewage sludge produced in Brazil. **Revista Aidis**. Natal. v. 4, p. 35-47, Dic. 2011a.
- PEDROZA, M.M. **Bio-óleo e Biogás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo**. 2012. 237 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011b.
- 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**. Oviedo. V. 33, p. 933-940, Mar. 2009.
- SILVA, L. C. A. **Estudo do processo de pirólise de lodo de esgoto em reator de leito fixo em escala laboratorial**. 2012. 66 p. Dissertação (Mestrado em Agroenergia). Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2012.
- THIPKHUNTHOD, P.; MEEYOO, V.; RANGSUNVIGIT, P.; KITIYANAN, B.; SIEMANOND, K.; RIRKSOMBOON, T. Pyrolytic characteristics of sewage sludge. **Chemosphere**. Bangkok. v. 64, p. 955-962, Feb. 2006.
- 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). Instituto de Química. Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2000.
- VIEIRA, G. E. G.; PEDROZA, M. M.; SOUSA, J. F.; PEDROZA, C. M. O processo de Pirólise como alternativa para o aproveitamento do potencial energético de lodo de esgoto – uma revisão. **Revista Liberato**. Novo Hamburgo. v. 12, p. 01-106, Jun. 2011.
- VIEIRA, G. E. G.; ROMEIRO, G. A.; SELLA, S. M.; DAMASCENO, R. N.; PEREIRA, R. G. Low temperature conversion (LTC) – An alternative method to treat sludge generated in an industrial wastewater treatment station – Batch and continuous process comparison. **Bioresource Technology**. Niterói. v. 100, p. 1544–1547. Oct. 2009.
- VIEIRA, G. E. G. **Fontes Alternativas de Energia – Processo Aperfeiçoado de Conversão Térmica**. 2004. 185 p. Tese (Doutorado em Química Orgânica). Instituto de Química. Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2004.