



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

**Caracterização Química da fase gasosa de lodo residual doméstico
por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa obtida
a partir da pirólise**

Aluno: Sóstenes Fernandes Dos Santos

Orientador: Gláucia Eliza Gama Vieira

**PALMAS/TO
2015**



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

**Caracterização Química da fase gasosa de lodo residual doméstico
por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa obtida
a partir da pirólise**

Aluno: Sóstenes Fernandes Dos Santos

Orientador: Gláucia Eliza Gama Vieira

**Dissertação apresentada à Universidade
Federal do Tocantins como parte dos
requisitos para obtenção do Título de Mestre
em Agroenergia.**

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Tocantins**

S237c Santos, Sóstenes Fernandes dos .
Caracterização Química da fase gasosa de lodo residual doméstico por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa obtida a partir da pirólise. / Sóstenes Fernandes dos Santos. – Palmas, TO, 2015.

76 f.

Dissertação (Mestrado Acadêmico) - Universidade Federal do Tocantins – Câmpus Universitário de Palmas - Curso de Pós-Graduação (Mestrado) em Agroenergia, 2015.

Orientadora : Gláucia Eliza Gama Vieira

1. Características químicas e biológicas dos resíduos (lodo) gerados nas estações de tratamento de esgoto. 2. Estudo das características químicas e físico-químicas do lodo de esgoto da ETE Vila União em Palmas-TO. 3. Caracterização química da fração gasosa obtida a partir da pirólise de lodo de esgoto. 4. Cromatogramas da pirólise de lodo residual. I. Título

CDD 333.7

TODOS OS DIREITOS RESERVADOS – A reprodução total ou parcial, de qualquer forma ou por qualquer meio deste documento é autorizado 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.

Elaborado pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFT com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).



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

**Caracterização Química da fase gasosa de lodo residual doméstico
por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa obtida
a partir da pirólise**

Aluno: Sóstenes Fernandes Dos Santos

APROVADA EM 02/07/2015

Profa. Dra. Gláucia Elisa Gama Vieira (Presidente- UFT)

Prof. Dr. Sérgio Donizeti Azevedo (Examinador Interno - UFT)

Prof. Dr. Marcelo Mendes Pedrosa (Examinador Externo)

DEDICATÓRIA

A minha esposa Maria Dulceleusa Ribeiro Fonseca Fernandes e meu filho Pedro Henrique Ribeiro Fernandes que sempre me incentivaram. E, por eles, é que continuei em busca desta conquista. Onde quer que eles estejam, eu ofereço as glórias desta conquista.

Aos meus pais, Cícero Antônio Dos Santos e Antônia Maria Fernandes Costa, pelo carinho e dedicação com que me criaram.

EPIGRAFE

“Não há nada bom nem mau a não ser estas duas coisas: a sabedoria que é um bem e a ignorância que é um mal.”

Platão.

AGRADECIMENTOS

A Deus que sempre esteve presente em minha vida.

Aos meus queridos pais, Cícero Antônio dos Santos e Antônia Maria Fernandes Costa que me educaram para que eu pudesse um dia me tornar um homem bom, honesto e esforçado.

A minha esposa Maria Dulceleusa Fonseca Fernandes, grande amor e grande amiga que enquanto esteve ao meu lado me incentivou e tornou meus dias mais felizes.

A meu filho Pedro Henrique Ribeiro Fernandes que era meu motivo de orgulho e sempre foi tão importante para mim.

Aos meus irmãos, Suetônio Fernandes dos Santos, Cesar Fernandes dos santos, Cirne Fernandes dos santos e Cícero Antônio dos Santos Filho.

A todos da minha família que sempre incentivaram a minha conquista.

A todos os amigos que um dia já passaram por meu caminho.

A minha querida professora Glaucia Elisa que me deu a oportunidade de desenvolver um trabalho tão gratificante.

Ao professor Marcelo Mendes Pedroza pelo apoio que sempre deu a mim e a todos os membros do LEDBIO;

A todos os colegas do LEDBIO – Laboratório de Análises e Desenvolvimento em Biomassas e Biocombustíveis – em especial a Aymara, Carlos, Luanna, Rhute, Carla, Jordana. Agradeço a todos por contribuir diretamente com essa realização.

A todos os Professores do Mestrado em Agroenergia.

Aos colegas do Mestrado em Agroenergia, em especial a Abimael Nunes e Juliana.

A todos que de alguma forma foram fundamentais para que essa conquista se materializasse;

SUMÁRIO

CAPÍTULO – I

Características químicas e biológicas dos resíduos (lodo) gerados nas estações de tratamento de esgoto	11
Resumo.....	12
Abstract.	12
1 Introdução	13
2 Metais pesados.....	14
3 Agentes patogênicos.....	17
4 Considerações finais	23
5 Referências bibliográficas	23

CAPÍTULO II

Estudo das características químicas e físico-químicas do lodo de esgoto da ETE Vila União em Palmas-TO.....	25
Resumo	26
Abstract.....	26
1 Introdução.....	27
2 Metodologia.....	28
2.1 Características físico-químicas de amostras de lodo de esgoto.....	29
2.1.1 Análises imediatas.....	29
2.1.2 Teor de umidade	30
2.1.3 Teor de cinzas.	30
2.1.4 Teor de material volátil	30
2.1.5 Teor de carbono fixo	31
2.2 Análise química.	31

2.2.1 Extração em soxhlet com solvente polar e apolar.	31
3 Resultados e discursões.....	34
3.1 Análise físico-química do lodo residual.....	34
3.2 Análise química do lodo residual.	35
3.3 Análise estatística.....	37
4 Considerações finais	37
5 Referências bibliográficas	38

CAPÍTULO III

Caracterização química da fração gasosa obtida a partir da pirólise de lodo de esgoto.....	42
Resumo.....	42
Abstract.....	42
1 Introdução	43
1.1 Lodo de esgoto	44
1.2 Pirólise.....	45
2 Materiais e métodos.....	50
2.1 Coleta da amostra de lodo de esgoto.....	50
2.2 Preparação da amostra composta.....	50
3 Pirólise de lodo de esgoto	51
4 Resultados e discursões.....	52
5 Análise estatística	61
6 Considerações finais.....	64
7 Referências bibliográficas	64
Anexos.....	68

APRESENTAÇÃO

O uso da biomassa advinda do lodo de esgoto como fonte renovável e sustentável de energia permite diversificar a matriz energética nacional, além de reduzir a emissão de gases do efeito estufa. A geração de resíduos sólidos e efluentes domésticos está diretamente relacionada com a população urbana, seu padrão de vida e hábitos de consumo.

No Brasil, um país com 5.564 municípios, apresenta um total de 5.531 deles atendidos com os serviços de água e 3.069 com os serviços de esgotos. Sendo, respectivamente, 99,4% e 55,0% do total dos municípios brasileiros, em uma população que atualmente apresenta-se com 201,02 milhões de habitantes. Desse total, 157,9 milhões de pessoas recebem em suas casas os serviços de água e 130,5 milhões em serviços de esgotos, respectivamente (PNSB, 2008).

Esse tratamento de água e esgoto produz um lodo residual de aproximadamente 150 a 200 mil toneladas ano, que dispostos em aterros sanitários, passam a ser um grave problema ambiental. Por isso, é interessante processá-los por meio de tratamentos que permitam obter quimicamente valiosos produtos como combustíveis, além de calor e energia.

Nesse contexto, tecnologias como o tratamento térmico por pirólise destacam-se como uma alternativa ambiental correta e, ao mesmo tempo, como aproveitamento desses resíduos. Pode-se obter produtos com grande potencial energético, o que aponta para a possibilidade de aplicação como biocombustível, uma vez que a fração gasosa obtida através da pirólise do lodo residual possui alto poder calorífico e é composta por hidrocarbonetos de até 6 carbonos, hidrogênio, CO e CO₂. Desse modo, torna-se uma alternativa viável para minimizar a crise energética do país na produção e uso de gás, diminuindo a dependência da Bolívia e favorecendo a região norte que devido à distância das fontes não tem o gás inserido na sua matriz.

Neste trabalho, apresenta-se os resultados de pirólise de lodo de esgoto em reator do tipo leito fixo em regime contínuo, direcionando a obtenção de um maior rendimento da fração gasosa do processo, visando a aplicação em escala industrial.

Objetivo Geral

Aplicar o processo de pirólise em escala de bancada ao lodo residual digerido obtido na Estação de Tratamento de Esgoto Vila União, na cidade de Palmas-TO, nas seguintes condições de processo: tempo de residência de 120 minutos, temperatura de 450°C e taxa de aquecimento de 30° por minutos, a fim de caracterizar a fração gasosa obtida experimentalmente utilizando a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG/EM).

Objetivos Específicos

Analisar as características físico-químicas do lodo residual.

Analisar a composição química dos extratos de lodo de esgoto por CG/EM.

Aplicar o processo de pirólise ao lodo de esgoto residual oriundo da estação de tratamento de esgoto da Vila União em Palmas – TO.

Avaliar o rendimento dos produtos obtidos nas condições de processo estudadas.

Identificar os principais compostos orgânicos presentes na fração gasosa e possíveis aplicações futuras da fração gasosa no setor energético e químico.

CAPÍTULO - I

Características Químicas e Biológicas dos Resíduos Gerados nas Estações de Tratamento de Esgoto

Sóstenes Fernandes dos Santos¹, Glaucia Eliza Gama Vieira²

RESUMO

O lodo de esgoto é um resíduo semissólido, pastoso e de natureza predominantemente orgânica gerado em estações de tratamento de esgotos. Esse resíduo pode exibir características indesejáveis, como instabilidade biológica, possibilidade de transmissão de patógenos e grandes volumes. O lodo é uma importante fonte de matéria orgânica, micro e macronutriente. Quando aplicado ao solo pode conferir maior capacidade de retenção de água, maior resistência à erosão, diminuição do uso de fertilizantes minerais e, possivelmente, propiciando maior resistência da planta aos fitopatógenos. No entanto, a presença de metais pesados e microrganismos patogênicos no biossólido podem comprometer o seu uso agrícola. A destinação deste lodo residual que é gerado nas estações de tratamento de esgotos é um grande problema ambiental para as empresas de saneamento, públicas ou privadas e existem possibilidades de tecnologias para o uso sustentável do lodo.

Palavras-chave: Lodo de esgoto, metais pesados, microrganismos patogênicos.

ABSTRAT

Sewage sludge is a semisolid, pasty and predominantly organic nature residual generated in sewage treatment plants. This waste may exhibit undesirable characteristics such as biological instability, possibility of pathogen transmission and large volumes. The sludge is an important source of organic matter, micro and macronutrients. Upon applying it to the soil it makes water holding capacity higher, resistance to erosion greater, decreased use of mineral fertilizers, and it may provide higher plant resistance to pathogens. However, the presence of heavy metals and pathogens in biosolids could compromise its agricultural use. The disposal of the residual sludge that is generated in sewage treatment plants is a major environmental problem for public or private water utilities, but it may also mean possibilities of technologies for sustainable use of sludge.

Keywords: Sewage sludge, heavy metals, pathogenic microorganisms.

¹Químico Industrial, Mestrando do Programa *Stricto Sensu* em Agroenergia pela Universidade Federal do Tocantins (UFT). Email: sostenes@ifto.edu.br, ² 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). E-mail: glau.eliza@ig.com.br.

1 INTRODUÇÃO

De acordo com VIEIRA *et al.* (2011), nas áreas urbanas os principais agentes poluidores de águas são os esgotos, que na maioria das vezes são lançados diretamente nos corpos de água. Frente à degradação intensa dos recursos hídricos, os esgotos de diversas cidades brasileiras vêm sendo tratados em estações de tratamento de esgoto (ETEs), que operam com diferentes sistemas tecnológicos. Nesses sistemas de tratamento de águas residuárias, a água retorna aos mananciais com bom grau de pureza. No entanto, ocorre a geração de um resíduo semissólido, pastoso e de natureza predominantemente orgânica, chamado de lodo de esgoto. A destinação deste lodo residual que é gerado nas ETEs é um grande problema ambiental para as empresas de saneamento, públicas ou privadas.

O gerenciamento do lodo de esgoto proveniente de estações de tratamento é uma atividade de grande complexidade e alto custo, que, se for mal executada, pode comprometer os benefícios ambientais e sanitários esperados destes sistemas (LUDUVICE, 2001; FONTS *et al.*, 2009).

O termo “lodo” tem sido utilizado para designar os subprodutos sólidos do tratamento de esgotos. Nos processos biológicos de tratamento, parte da matéria orgânica é absorvida e convertida, fazendo parte da biomassa microbiana, denominada genericamente de lodo biológico ou secundário, composto principalmente de sólidos biológicos, e por essa razão também denominado de biossólido (FONTS *et al.*, 2009).

Alguns constituintes das águas residuárias tais como metais e ovos de helmintos, ao passarem pela estação de tratamento de esgoto, concentram-se no lodo. Vários componentes orgânicos (ácidos húmicos) e minerais (nitrogênio e fósforo) conferem características fertilizantes ao lodo. Entretanto, outros constituintes são indesejáveis como os metais pesados, os poluentes orgânicos e os microrganismos patogênicos pelo seu risco sanitário e ambiental (OLIVEIRA, 2000 e MONDALA *et al.*, 2009)

A presença desses constituintes no lodo é muito variável, pois depende das características do esgoto bruto e do sistema de tratamento. O esgoto produzido por

uma população saudável conterá menos agentes patogênicos que o produzido por uma população doente. Da mesma forma o esgoto doméstico possui baixos teores de metais pesados, o que diminui o risco sanitário e ambiental. Teores altos de contaminantes químicos no esgoto são características geralmente, de esgotos industriais (PEDROZA, 2011). O recebimento de efluentes industriais junto com o doméstico pode comprometer a qualidade de lodo das estações de tratamento de desse tipo de despejo, principalmente em relação à concentração de metais pesados.

2. METAIS PESADOS

Metais pesados possuem definições variadas, quimicamente, é definido como o elemento químico inorgânico com densidade superior a 5 kg/dm³ em uma temperatura de 300 K ou que possua número atômico superior a 20 (MARQUES *et al.* 2002 e P. LIU, 2012). No aspecto taxológico, são os elementos químicos tóxicos aos mamíferos superiores. Do ponto de vista ambiental, o metal pesado pode ser entendido como aquele que, em determinados teores e tempo de exposição, oferece risco sanitário, comprometendo a atitude biológica dos seres vivos. Na área da agronomia são definidos como elementos químicos tóxicos às culturas vegetais, cujas presenças no solo possam contribuir para a diminuição de produtividade agrícola.

Dentro desse panorama os principais elementos químicos que se enquadram nesses conceitos são: prata (Ag), arsênio (As), cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), mercúrio (Hg), níquel (Ni), chumbo (Pb), antimônio (Sb), selênio (Se) e zinco (Zn).

Outro aspecto importante que deve ser levado em consideração é a acumulação e biomagnificação de metais pesados na cadeia alimentar. Os seres humanos podem se contaminar por esses elementos químicos através da ingestão de partes comestíveis de plantas contaminadas, de consumo de animais previamente contaminados ou de subprodutos preparados com estes vegetais. Os metais pesados possuem efeito cumulativo no organismo e podem provocar, dessa forma, intoxicações crônicas, cânceres, problemas cardíacos e respiratórios, alergias. Esses metais, não metabolizados, permanecem no organismo e exercem seus efeitos tóxicos, combinando-se com um ou mais grupos reativos ligantes, os

quais são indispensáveis para as funções fisiológicas normais (ANDREOLI *et al.*, 2001 e MONDALA *et al.*, 2009).

O lodo de esgoto estritamente doméstico possui geralmente baixas concentrações de metais tóxicos, mas quando esgotos industriais e água da chuva entram em contato com rede coletora de esgoto doméstico, este pode ter sua concentração de metais aumentada significativamente. Altas concentrações de metais em lodos resultam em ações mais restritivas quanto ao uso desse material para fins agrícolas (EUROPEAN COMMISSION, 2012).

Na fase final de tratamento de esgoto, o lodo, material biológico resultante, deve ser tratada com o objetivo de se ter uma menor evolução de odores, baixa atratividade de insetos e maior facilidade de manuseio e destinação final. A concentração total de metais no lodo de esgoto depende muito do tipo de processo de estabilização de matéria orgânica empregada (PIRES e ANDRADE, 2006).

Fuentes *et al* (2004) comparou a distribuição dos metais Cd, Cr, Cu, Ni, Fe, Zn e Pb em diferentes tipos de lodo, a saber: digerido aerobicamente, digerido anaerobicamente e não estabilizado. Segundo os resultados, o tipo de tratamento empregado influencia na presença desses metais nesse resíduo. Em geral, quanto maior o tempo de digestão da matéria orgânica, maior será a quantidade desses elementos na fase sólida.

Quando mais alcalino for o meio, mais compostos insolúveis de chumbo se formam durante o tratamento de esgoto e, conseqüentemente, a concentração desse elemento no efluente será menor. Dessa forma, a concentração de chumbo no lodo será tanto maior quanto mais alcalino for o meio.

Os compostos metálicos se comportam de maneira similar ao chumbo. Logo, dependendo da operação de um sistema de tratamento, pode-se direcionar os metais para a fase líquida ou sólida (ANDREOLI *et al.*, 2001; P. LIU. 2012).

Pesquisa desenvolvida por TSUTYA (2001), no estado de São Paulo, caracterizou quimicamente diversos lodos provenientes de diferentes estações de tratamento de esgoto naquele estado. A composição química de metais não apresentou diferenças qualitativas, porém, em termos quantitativos, ocorreu uma grande variabilidade das concentrações dos metais.

Observam-se diferenças nas concentrações de metais conforme a região em que os lodos foram gerados. Barueri, uma região industrializada do estado de São

Paulo, apresentou os maiores teores de metais pesados no lodo, enquanto que nas regiões poucos industrializados (Humaitá e Bertioga) os teores de metais são bem baixos (TSUTIYA, 2001), Tabela 1.

Tabela 1 - Composição Química do lodo de esgoto (base seca) em ETE's do estado de São Paulo

Elementos	Estação de Tratamento de Esgoto						
	Franca	Suzano	Lavapés	Bertioga	Humaitá	Bichoró	
	-----mg/kg-----						
Zn	1870	1560	2705	682	438	549	556
Cu	348	160	543	120	136	136	231
Cd	18	7	6	6	2,9	1,5	2,6
Pb	189	31	245	151	65	65	74
Ni	349	34	227	32	14	13	12

Fonte: Adaptado de Tsutiya (2001).

Os processos de tratamento biológico podem remover de 24 % a 82 % o teor de metais pesados no esgoto, Tabela 2. Esses elementos podem afetar o metabolismo dos microrganismos dos tratamentos biológicos, inibir o crescimento de microrganismos em tratamentos aeróbios e anaeróbios, bem como comprometer o uso dos corpos aquáticos receptores (P LIU. 2012).

Tabela 2 – Percentual de remoção de metais pesados em estações de tratamento de esgotos

Metal	Tratamento Biológico			
	Filtro biológico	Lodos ativados	Lagoa aerada	Lagoa facultativa
Cr	52	82	71	79
Cu	60	82	74	79
Ni	30	43	35	43
Pb	48	65	58	50
Cd	28	24	-	32

Fonte: P LIU (2012).

3. AGENTES PATOGÊNICOS

Os agentes patogênicos são capazes de causar doenças infecciosas aos seus hospedeiros sempre que estejam em circunstâncias favoráveis, inclusive do meio ambiente. O agente patogênico pode se multiplicar no organismo do seu hospedeiro podendo causar infecção e outras complicações. Os microrganismos encontrados no lodo de esgoto podem ser saprófitas, comensais, simbiontes ou parasitas. Apenas a última categoria é patogênica e capaz de causar doenças ao homem e animais. Dentre os organismos patogênicos, cinco grupos podem estar presentes no lodo: os helmintos, os protozoários, os fungos, os vírus e as bactérias (ANDREOLI *et al.*, 2001).

A origem desses agentes patogênicos no lodo pode ser de procedência humana, o que está associada ao nível de saúde da população e as condições de saneamento básico da região. Ou de origem animal, pelo contato de fezes animais como cães, gatos e roedores nas redes domésticas.

A quantidade de organismos patogênicos nas águas residuárias domésticas e no lodo produzido na estação de tratamento é bastante variável e depende de alguns fatores, tais como, condições socioeconômicas da população, condições sanitárias, região geográfica, presença de indústrias agroalimentares e tipo de tratamento aplicado ao lodo (CASSINI, 2003).

Dentre todos os organismos patogênicos, os helmintos despertam grande interesse, pois o ambiente encontrado nos processos de tratamento de esgoto é propício ao embrionamento de seus ovos (BLACK, 1999). Alguns gêneros como *Ascaris* (Figuras 1, 2 e 3), *Toxocara* (Figura 4) e *Trichuris* (Figura 5) são extremamente resistentes a ampla variedade de condições físicas e químicas, sendo capazes de sobreviver por vários anos no solo (CEBALOS, 2004).

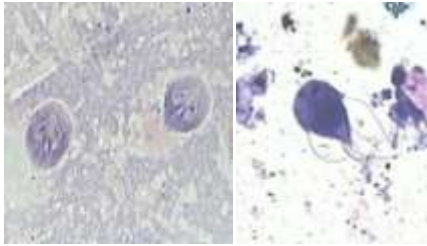


Figura 1 – Giardia lamblia

Fonte: www.ufrgs.br



Figura 2 – Taenia

spp. - ovo em fezes

Fonte: www.ufrgs.br



Figura 3– Taenia solium –
escólex.

Fonte: www.ufrgs.br



Figura 4 – Salmonella spp

Fonte: <http://pt.wikipedia.org/>



Figura 5 - Trichuris trichiura

Fonte: <http://www.ufrgs.br/>

Estudos realizados demonstram uma baixa correlação entre a utilização do lodo de esgoto e a incidência de doenças, no entanto, o mesmo autor mostra a importância de se adotar todos os cuidados higiênicos durante a aplicação desse bio-sólido.

Os principais parasitos (ovos, larvas ou cistos) que são encontrados no lodo e os sintomas que eventualmente podem causar ao homem e animais são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Principais parasitos encontrados no lodo de esgoto

Grupo	Parasito	Sintomas principais
Nematóides	<i>Ascaris lumbricoides</i>	Distúrbios digestivos, dor abdominal
	<i>Ascaris suum</i>	Distúrbios digestivos, tosse, febre
	<i>Ancylostoma duodenale</i>	Anemia, emagrecimento
	<i>Trichuris trichiura</i>	Diarréia, anemia, perda de peso

	<i>Necator americanus</i>	Anemia, emagrecimento
	<i>Toxocara canis</i>	Diarréia, febre, sintomas neurológicos
	<i>Trichostrongylus axei</i>	Gastrite, úlcera gástrica
Cestóides	<i>Taenia solium</i>	Distúrbios digestivos, insônia, anorexia, dor abdominal, distúrbios nervosos
	<i>Taenia saginata</i>	Distúrbios digestivos, insônia, anorexia, dor abdominal, emagrecimento
	<i>Hymenolepis nana</i>	Diarréia, sinais nervosos
	<i>Hymenolepis diminuta</i>	Distúrbios digestivos
	<i>Echinococcus granulosus</i>	Distúrbios digestivos, hepáticos e pulmonares
Protozoários	<i>Entamoeba histolytica</i>	Enterite aguda
	<i>Giardia lamblia</i>	Diarréia, perda de peso
	<i>Cryptosporidium</i>	Gastroenterite
	<i>Toxoplasma gondii</i>	Alterações do sistema nervoso, coriorretinite
	<i>Balantidium coli</i>	Distúrbios digestivos

Fonte: THOMAZ -SOCCOL *et al.*,2000.

Taenia solium merece destaque dentre os helmintos patogênicos por ser uma zoonose de alta incidência na América Latina. No seu ciclo evolutivo ela pode afetar o homem, o seu hospedeiro definitivo, e suínos, os hospedeiros intermediários. O homem pode atuar como hospedeiro intermediário. Nesse caso, a larva desse parasito instala-se no cérebro, nos olhos ou na musculatura. Essa localização cerebral provoca graves transtornos neurológicos (BLACK, 1999).

Ascaris lumbricoides é um nematóide parasita de intestino delgado do homem, que se contamina principalmente pela terra com os ovos desse helminto. Os parasitos adultos, no intestino, são responsáveis pelos distúrbios digestivos tais como cólicas abdominais, diarreia e vômitos. Alguns distúrbios nervosos também

são causados por produtos de secreção e excreção do parasito. Os sinais nervosos mais comuns consistem em agitação noturna, irritabilidade e epilepsia (CASTRO et al, 2000).

Em 1989, cerca de 25 % da população mundial estava infectada com ovos de *Ascaris* destacando-se na contribuição desses números às populações dos países em desenvolvimento. Em estudo epidemiológico realizado no Brasil, no final da década de 80, em uma amostra de 2,5 milhões de pessoas, foi identificada a contaminação por *Ascaris lumbricoides* em 59,5 % desse total (ANDREOLI et al., 2001).

Os ovos de helmintos têm sido empregados e referenciados como excelentes indicadores de contaminação biológica de lodos de esgotos por serem altamente resistentes às condições ambientais adversas e pela elevada frequência com que são encontrados nas fezes humanas. Os ovos de *Ascaris* são conhecidos por serem extraordinariamente resistentes a variações do ambiente, por possuírem uma complexa estrutura de sua casca envoltória. São capazes de sobreviver no solo por períodos de até 7 anos (CEBALOS, 2004).

Estudos realizados com amostras de lodos de esgotos mostram que a ação de temperatura e o tempo de exposição do lodo estão diretamente relacionados com a redução do número de ovos de helmintos viáveis. Ovos de *Ascaris lumbricoides* presentes em lodos brutos e digerido foram eliminados após duas horas de exposição à temperatura de 55 °C.

Em trabalho realizado com ovos de *Ascaris lumbricoides*, nas temperaturas de 22 °C, 30 °C e 40 °C observou-se que eles podem ser inativados à temperatura de 30 °C após um período de 14 dias em meio básico com pH igual a 11,9 e a 40 °C, após sete dias em meio neutro ou alcalino.

Andreoli et al. (2000) estudaram a relação entre temperatura e tempo de exposição de lodo anaeróbio em leitos de secagem cobertos por estufas plásticas. Eles concluíram que a 50 °C por um período de 48 horas, 60 °C por 6 horas e 80 °C por um período de 5 minutos, mostraram eficientes na redução do número de ovos de helmintos viáveis para níveis aceitáveis.

Várias são as vias pelas quais o homem ou os animais podem se infectar por helmintos. A via oral é a mais importante epidemiologicamente, não podendo ser destacados outras vias como a inalação, por exemplo. Quanto à dose infectante, para ovos de helmintos e cistos de protozoários apenas um ovo ou cisto é suficiente para infectar o hospedeiro (OMS, 2012).

Dentre as bactérias entéricas patogênicas que podem estar presentes no lodo de esgoto, a *Salmonella* spp. (Figura 4) e a *Shigella* spp. representam provavelmente o maior risco de infecção para humanos, uma vez que são as bactérias mais encontradas em esgotos domésticos. A presença dessas bactérias no esgoto, sua sobrevivência, densidade, patogenicidade e potencial risco à saúde, tem sido pesquisada e documentada por vários autores (EPA, 2012). Só o estado do Paraná apresentou, de 1194 a 1996, 7031 casos de pessoas contaminadas por *Salmonella* spp. Isso reforça a gravidade da doença, pois entre 27,2 e 55,9 % dos doentes, foram internados em hospitais.

Os principais grupos bacterianos entéricos, suas enfermidades e reservatórios são mostrados na Tabela 4 (EPA, 2012).

Tabela 4 – Grupos bacterianos presentes em lodo de esgoto

Organismo	Doença	Reservatório (em animais)
<i>Salmonella paratyphi</i>	Febre paratifóide	Mamíferos, pássaros e tartarugas
<i>Salmonella typhi</i>	Febre tifóide	Mamíferos, aves domésticas e selvagens
<i>Salmonella</i>	Salmonelose	Bovinos e outros animais
<i>Vibrio cholerae</i>	Cólera	
<i>Yersinia</i>	Gastrenterite	Aves e mamíferos
<i>Campylobacter jejuni</i>	Gastrenterite	Cachorros, gatos, aves
<i>Escherichia coli</i>	Gastrenterite	Animais domésticos
<i>Leptospira ssp.</i>	Leptospirose	Mamíferos, ratos
<i>Shigella ssp.</i>		

Fonte: EPA, 2012.

A transmissão da maioria das bactérias entéricas dá-se por via oral-fecal pela água e alimentos. A inalação de partículas contendo patógenos também é possível. Esta forma de infecção representa maior risco para os indivíduos que trabalham diretamente com o lodo, como é o caso dos trabalhadores de ETE's, transportadores e espalhadores do lodo (TRABULSI e ALTERTHUM, 2005).

Um estudo realizado com lodo de esgoto anaeróbio digerido aplicado em pastagens informa que a resistência dos agentes patogênicos é bem baixa nas regiões altas das folhas da grama do que próximo à superfície do solo (PEDROSA, 2011).

A dose infectante para as bactérias pode variar de um agente patogênico para outro. Em geral, a dose calculada é da ordem de 10^2 – 10^6 organismos (EPA, 2012),

A higienização é uma das etapas de tratamento que tem como objetivo garantir o baixo nível de patogenicidade, tendo como processos mais importantes a compostagem, digestão aeróbia autotérmica, caleação ou estabilização alcalina e secagem térmica.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O lodo de esgoto é constituído principalmente de componentes de microrganismos, principalmente bactérias (ácidos nucléicos, proteínas, carboidratos e lipídios), substâncias húmicas formadas durante a decomposição bacteriana, material orgânico não digerido (celulose) e material inorgânico.

Dentre os processos mais comuns de disposição de lodo de esgoto citam-se reuso agrícola, aterro sanitário e incineração. Todavia, esses processos convencionais de disposição apresentam certas limitações. A aplicação de lodo residual em aterro sanitário é a mais comum alternativa empregada na Europa e Estados Unidos. Os aterros ocupam uma extensa área e talvez seja a grande desvantagem desse sistema. A reciclagem agrícola de lodo pode resultar no acúmulo de compostos nocivos no solo, tais como metais pesados.

A incineração é um dos processos mais utilizado na redução do volume do lodo de esgoto. Quando combinado com cogeração, a incineração pode resgatar grande parte da energia contida no lodo. No entanto, as emissões de gases nocivos possivelmente seja a principal desvantagem dessa forma de disposição de lodo de esgoto.

O tratamento pelo processo térmico da pirólise se destaca como uma alternativa ambientalmente correta a ser empregada no reaproveitamento do lodo residual. As frações líquida e gasosa obtidas durante o processo apresentam elevados poderes caloríficos que podem ser reaproveitados no próprio processo pirolítico. O resíduo sólido gerado durante o processo também pode ser reaproveitado em reações catalíticas favorecendo o rendimento do sistema.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDREOLI, C. V., TAMANIN, C. R, HOLSBACH, B., PEGORINI, E. S., NEVES, P. S. Uso de lodo de esgoto na produção de substrato vegetal. In: **BIOSSÓLIDOS – ALTERNATIVAS DE USO DE RESÍDUOS DO SANEAMENTO**. Rio de Janeiro, Editora ABES, 2006.398 p.

ANDREOLI, C. V., VON SPERLING, M., FERNANDES, F. **Lodos de Esgoto: Tratamento e Disposição Final**. Rio de Janeiro ABES, 2001. 483p.

ANDREOLI, C. V. **A gestão de bissólidos no Paraná**. In: ANAIS DO CONGRESSO BRASILEIRO DE ESPECIALIDADES EM MEDICINA VETERINÁRIA. Curitiba, AMEVE, 202. 43 – 46p.

BLACK, J. G. **Microbiologia – Fundamentos e perspectivas**. Rio de Janeiro, Editora Guanabara Koogan, 4ed., 202. 829p.

BITTON, G. **Wastewater microbiology**. New York, Ed. Wiley, 2001. 381p.
CASSINI, S. T. **Digestão de resíduos orgânicos e aproveitamento de biogás**. Rio de Janeiro, EDITORA ABES, 2003. 210p.

EUROPEAN COMMISSION. **HEAVY METALS IN WASTE**. DG ENV. E3, Project ENV. E3/ETU/2000/0058. 2012.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. **Controlo f pathogens and vector attraction in sewage sludge under 40 CFR Part 503**. Office of Water, Office of Science and technology Sludge Risk Assessment branch. Washington, 1992. 147p.

FUENTES, A., LLORENS, M., SAEZ, J., AGUILAR, M. R., ORTUNO, J.F., MESENGUER, V. F. Phytotoxicity and heavy metals speciation of stabilised sewage sludge. **Journal of Hazardous Materials**, 108, p.161 – 169, 2004.

I. Fonts, M. Azuara, G. Gea, M.B. Murillo, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 85 (2009) 23.

LUDUVICE, M. Processos de estabilização de lodos. In: **Lodos de Esgoto – Tratamento e Disposição Final**. Rio de Janeiro ABES, 2001. 484p.

Mondala, K. Liang, H. Toghiani, R. Hernandez, T. French, *Bioresource Technology* 100 (2009) 36.

M.M. Pedroza, G.E.G. Vieira, J.F. Sousa, *Ingeniería y Ciencias Ambientales: Investigación, Desarrollo y Práctica* 4 (2011) 2.

METCALF & EDDY, INC. **Wastewater engineering: Treatment, disposal and reuse**. New York, Ed. McGraw-Hill, 2002. 1334p.

OLIVEIRA, F. C. **Disposição de lodo de esgoto e composto de lixo urbano num latossolo vermelho-amarelo cultivado com cana-de-açúcar**. 2000. 247p. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

P. Liu, W.J. Liu, H. Jiang, J.J. Chen, W.W. Li, H.Q. Yu, *Bioresource Technology* 121(2012) 1.

PEDROZA, M. M. ; De Sousa, J. F. ; vieira . Characterization of the products from the pyrolysis of sewage sludge in 1 kg/h rotating cylinder reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis (Print)*, v. 105, p. 108-115, 2014.

PIRES, A. M. M. e ANDRADE, C. Metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto. In: **Gestão de Resíduos na Agricultura e Agroindústria**. Botucatu, FEPAF, p.205 – 232, 2006.

TSUTYA, M. T. Características de bio sólidos gerados em estações de tratamento de esgotos. In: **Bio sólidos na Agricultura**. São Paulo, SABESP, 2001.89 – 131p.

TSUTYA, M. T., COMPARINI, J. B., ALEM SOBRINHO, P., HESPANHOL, I., CARVALHO, P. C. T., MELFI, A. J., MELO, W. J., MARQUES, M. O. **Bio sólidos na Agricultura**. São Paulo, SP, 2001. 424p.

CAPÍTULO - II

Estudo das características químicas e físico-químicas do lodo de esgoto da ETE Vila União em Palmas-TO e influência na obtenção da fração gasosa.

Sóstenes fernandesdos santos¹, Glaucia Eliza GamaVieira²

RESUMO

Devido à grande produção de lodo de esgoto que vem aumentando nos últimos anos e as limitações dos meios existentes de eliminação, destaca-se a necessidade de encontrar rotas alternativas para destinar estes resíduos. Biomassa e resíduos, como lodo de esgoto doméstico são as únicas fontes de energia renováveis que podem fornecer elementos químicos como C e H. Por isso, é interessante processá-los por meio de tratamentos que permitam obter quimicamente valiosos produtos como combustíveis, além de calor e energia. Nesse contexto, tecnologias como a pirólise vêm sendo estudadas como aproveitamento desses resíduos para obtenção de produtos com potencial energético. Neste trabalho foi realizada caracterização química e físico-química (umidade, sólidos voláteis e cinzas), além de extração por solvente (ou extração sólido-líquido), com solvente polar e apolar, evidenciando o potencial deste recurso para produção energética de sua fração gasosa.

Palavras-chave: pirólise, biomassa, energia renovável, produção de gás.

ABSTRAT

Due to the increasingly large production of sewage sludge in recent years, and the limitations of existing means of disposal, there is evidently the need to find alternative ways to allocate these residues. Biomass and waste such as sewage sludge are the only renewable energy sources that can provide C and H, so it is interesting to process them through treatments in order to obtain chemically valuable products such as fuels as well as heat and power; thus, technologies such as pyrolysis have been studied as a way of using such waste to obtain energy potential products.

This work was carried out chemical and physico-chemical (moisture, volatile solids and ashes), and solvent extraction (or solid-liquid extraction), with polar and nonpolar solvent, demonstrating the potential of this resource for energy production its gaseous fraction.

Keywords: pyrolysis, biomass, renewable energy, gas production. **Keywords:**

¹Químico Industrial, Mestrando do Programa *Stricto Sensu* em Agroenergia pela Universidade Federal do Tocantins (UFT). Email: sostenes@ifto.edu.br, ² 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). E-mail: glau.eliza@ig.com.br

1 INTRODUÇÃO

A produção de lodo de esgoto produzido por águas residuais urbanas e industriais de estações de tratamento é uma questão de grande preocupação por várias razões. Em primeiro lugar, há um aumento constante da produção destes resíduos, passando a ser um grande problema de eliminação nos países industrializados. Em segundo lugar, a maior parte dos poluentes são metais pesados que removidos em processos de descontaminação reaparecem no lodo de esgoto.

O custo para lidar com esses resíduos é muito alto e complicado. Por isso, o uso agrícola do lodo de esgoto, aterros e incineração são os métodos mais comuns para seu descarte (GONZÁLEZ, 2009). Entretanto, esses processos não removem completamente o risco de contaminação.

Apesar das restrições de controle legal, o uso intensivo de lodos na agricultura dá origem a um aumento na concentração de metais pesados nos solos (SHAO, 2010). Por outro lado, a eliminação por deposição em aterro exige muito de espaço e o solo tem de ser selado adequadamente para impedir a lixiviação de substâncias nocivas.

Finalmente, dispositivos caros devem ser implementados nas plantas de incineração, a fim de evitar a libertação de gases e poluentes. Em vista de tantas desvantagens a pirólise de lodo de esgoto está sendo pesquisado como uma alternativa para o problema do descarte de lodos de esgoto. Os tratamentos destes resíduos correspondem por até 50% dos custos totais de tratamento e disposição (NEYENS *et al.*, 2004 *Apud* APPELS *et al.*, 2011).

Devido ao custo da gestão cada vez maior o lodo de esgoto tem sido recentemente utilizado como uma fonte de biomassa para a produção de energia (TSAI *et al.*, 2009).

Dessa forma, o desenvolvimento de tecnologias alternativas para o aproveitamento do lodo residual e geração de produtos aplicáveis, como energia alternativa, por exemplo, tem sido cada vez mais estudado e aplicado atualmente.

A produção de lodo de esgoto está aumentando por causa do aumento do número de estações de tratamento de águas residuais, e a pirólise do lodo parece ser um caminho promissor para a sua gestão (FONTS *et al.*, 2009), pois esse processo consiste na decomposição química da biomassa e são gerados produtos

com valores agregados, tais como bio-óleo, gases e carvão que têm elevado potencial energético (VIEIRA et al.,2010).

O lodo de esgoto sanitário em sua composição apresenta lipídios, proteínas e carboidratos, e sua quantidade varia muito em relação ao tipo de alimentação da população. A composição e as características do lodo dependem de vários fatores, como o tratamento de estabilização e o tempo das condições de armazenamento do lodo ou os agentes coagulantes utilizados (FONTS et al., 2009).

Diversas tecnologias como a pirólise e gaseificação, têm sido desenvolvidas e representam alternativas viáveis para a utilização de lodos residuais. A pirólise tem recebido maior atenção nos últimos anos como uma via aceitável para o processamento de resíduos. A reação é endotérmica e consiste basicamente de aquecimento da biomassa (tipicamente entre 300 e 600°C) na ausência de ar. Durante o processo há a formação de vapores (que são condensados para produzir um líquido que normalmente é indicada como bio-óleo), carvão e gases não condensáveis que podem ser utilizados para gerar calor e energia para o próprio processo (VIEIRA ,2014).

2 METODOLOGIA

Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustíveis (LEDBIO) localizado no campus de Palmas da Universidade Federal do Tocantins (UFT) seguindo o esquema da figura 2.

O lodo doméstico utilizado neste trabalho foi cedido pela empresa Companhia de Saneamento do Tocantins (FOZ/SANEATINS) com sede no município de Palmas. As amostras foram coletadas na estação de tratamento de águas residuais urbanas, situada no setor Vila União na cidade de Palmas no Estado do Tocantins.

As coletas de lodo de esgoto do lodo residual na ETE Vila União, no município de Palmas - TO iniciaram dia 7 de maio de 2010, com término no mês de outubro de 2011. As amostras de lodo foram coletadas no período de estiagem, durante 6 meses. Foram coletados 10 kg da biomassa aproximadamente na borda reator UASB, e após serem capturadas num recipiente de plástico foi levada a secagem para o forno solar no LEDBIO, (Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento de Biomassa e Biocombustíveis) da UFT (Universidade Federal do Tocantins).

2.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE AMOSTRAS DE LODO

A figura 1 apresenta as etapas empregadas na caracterização do lodo residual utilizado nesta pesquisa.

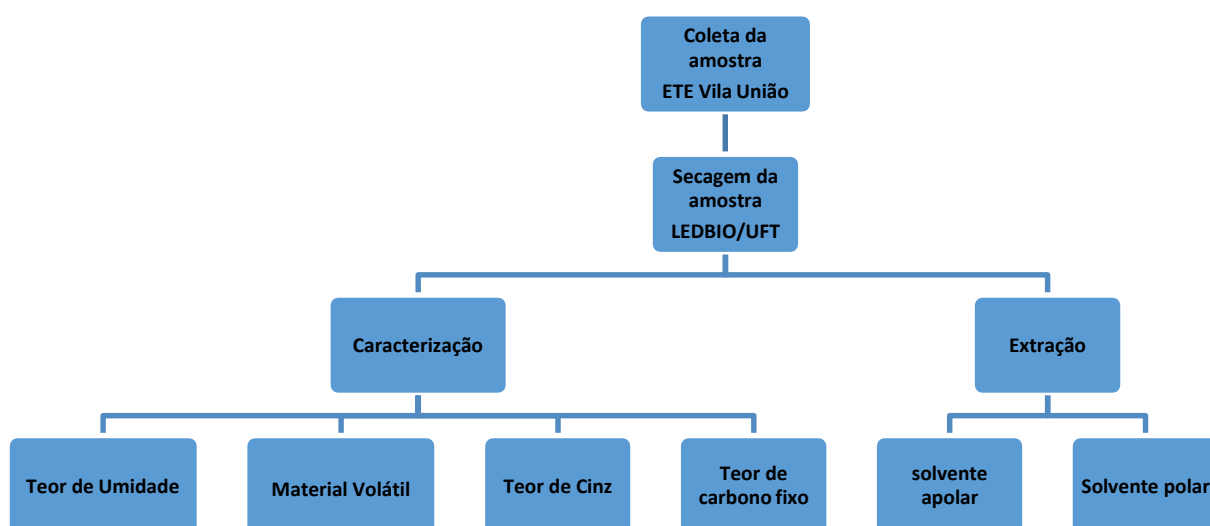


Figura 1. Fluxograma da caracterização físico-química do lodo residual

Análise imediata

Umidade, Cinzas, Material volátil, densidade e Carbono fixo.

Os métodos utilizados para tais determinações foram os da ISO (*International Organization for Standardization* - Organização Internacional para Padronização), sendo eles: Umidade (ISO-589-1981), Cinzas (ISO-1171-1976), Material volátil (ISO-5623-1974) e Carbono fixo pela diferença de massa; a densidade foi feita seguindo o método da (EMPRAPA SOLOS, 1997).

2.1.1 Teor de umidade

Para a quantificação do teor de umidade das amostras de lodo, utilizou-se o método ISO-589-1981. Assim, 1 g da amostra composta de lodo em três repetições foi adicionada a um cadinho de porcelana com peso constante pré-determinado e aquecido em estufa à temperatura de 110°C durante uma hora. Em sequência, colocado em um dessecador por 30 minutos. O procedimento foi repetido até que a amostra chegasse a peso constante, sendo o teor de umidade calculado de acordo com a equação descrita abaixo:

$$\text{Umidade (\%)} = [(P_o + C) - P_1] / C \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde:

P_o = peso do cadinho sem amostra

P₁ = peso do cadinho + amostra após o aquecimento

C = peso da amostra

2.1.2 Teor de cinzas

Para a realização da análise utilizou-se o método ISO-1171-1976, em que a amostra de 4 g de lodo com 4 repetições foi aquecida a uma temperatura de 900°C por 30 minutos e pesada após esfriar em dessecador. Repetiu-se o procedimento até que a amostra chegasse a peso constante. Calculou-se o teor de cinzas segundo a equação descrita abaixo:

$$\% \text{ Cinzas} = (P_1 - P_o) / C \times 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde:

P₁ = peso do cadinho + cinzas

P_o = peso do cadinho vazio

C = peso da amostra inicial

2.1.3 Teor de material volátil

A determinação do teor de material volátil seguiu o método ISO-5623-1974, em que 1g da amostra de lodo em triplicata foi aquecida em mufla a 550°C, na ausência de oxigênio, por 1 hora. Após esfriar em dessecador por 30 minutos, foi

pesada, sendo o procedimento repetido até que a amostra chegasse a peso constante.

$$\% \text{ material volátil} = [(P_o + C) - P_1] / C \times 100 \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde:

P_o = peso do cadinho sem amostra

P₁ = peso do cadinho + amostra após o aquecimento

C = peso da amostra

2.1.4 Teor de carbono fixo

O teor de carbono fixo mede a quantidade de carbono inorgânico na forma de CaCO₃ presente em uma amostra, sendo calculado por diferença, segundo a equação abaixo:

$$(\text{Eq. 4}) \quad C_f = 100 - (U\% + CZ\% + SV\%)$$

Onde:

U = Teor de umidade

C = Teor de cinzas

V = Teor de material volátil

2.2 Análise química

Extração em Soxhlet com solventes polar e apolar

A extração por solvente (ou extração sólido-líquido) é uma operação unitária simples, na qual se obtém uma solução preferencial de um soluto, como o óleo, pelo contato com um solvente líquido. A extração envolve a dissolução seletiva, com ou sem difusão, ou solubilização. O constituinte solúvel pode ser sólido ou líquido, podendo estar incorporado dentro, combinado quimicamente, adsorvido, ou mecanicamente preso na estrutura porosa do material insolúvel. Ele pode ser maciço ou poroso, ou mais frequentemente, particulado, em que as partículas podem ter poros, células com paredes permeáveis seletivamente, ou superfície ativada (O'BRIEN, 2004).

As principais vantagens que o método de *Soxhlet* apresenta são: a amostra está sempre em contato com o solvente, havendo sua constante renovação; a temperatura do sistema mantém-se relativamente alta, visto que o calor aplicado para o processo de evaporação é constante; (LUQUE DE CASTRO e GARCÍA-AYUSO, 1998; BRUM, 2009).

A escolha do solvente é um fator importante no processo de extração sólido-líquido. Algumas características devem ser atentamente analisadas para que o processo seja viável (TREYBAL, 1981). Os fatores mais importantes são:

- seletividade: habilidade do solvente para extrair o soluto do material em estudo;
- viscosidade: alta viscosidade do solvente reduz a taxa de transferência de massa, influenciando o grau e a velocidade de extração;
- densidade: as densidades de duas fases devem ser diferentes para facilitar a separação delas;
- volatilidade: solventes mais voláteis são mais fáceis de recuperar, diminuindo os custos do processo. Entretanto, deve-se ter cuidado com perdas do solvente durante a extração do óleo;
- ponto de ebulição: é um fator limitante para a temperatura do processo de extração. Deve-se trabalhar a temperaturas inferiores, ao seu ponto de ebulição, para evitar perdas do solvente;
- inflamabilidade: propriedade importante do que diz respeito à segurança;
- toxidez: aspecto extremamente importante na escolha do solvente e pode ser considerada sob três níveis: risco para o operador, risco quando liberado ao meio ambiente e risco para o consumidor;
- custo: deve ser analisado com detalhes, para se estimar os custos de operação em cada caso e selecionar o mais viável. Esta análise não deve ser feita independente dos outros fatores, pois um solvente mais barato pode não ser muito efetivo (AQUINO, 2007).

As extrações em *Soxhlet*, apresentada na Figura1, foram realizadas no LEDBIO, por meio de duas análises em triplica com solventes hexano e etanol. A extração em *Soxhlet* fez-se de acordo com a metodologia utilizada por Vieira (2000), Carvalho (2009), Leal (2010) e Alexandre (2013). Após 12h de extração, o balão com extrato foi levado ao rotaevaporador para concentração e recuperação do solvente. Repetiu-se o mesmo procedimento para extração utilizando etanol anidro.

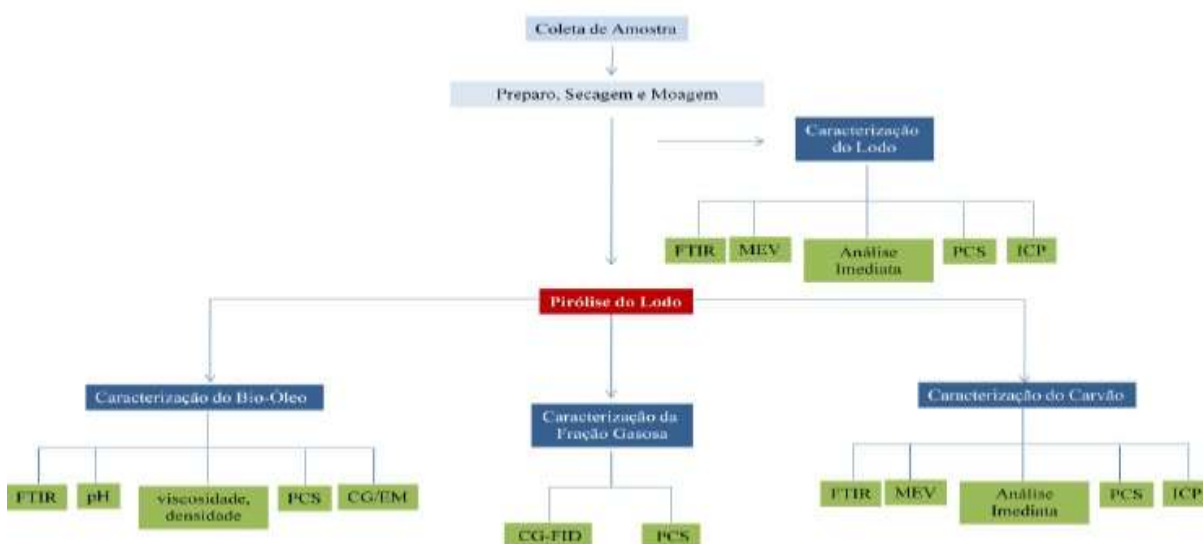
Extrator soxhlet (LEDBIO)



Pirólise de lodo residual

A pirólise pode ser definida como a 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 capaz de evitar a gaseificação intensiva do material orgânico (VIEIRA, 2011).

Processo de pirólise-Figura 2



3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Análise físico-química do lodo residual

A caracterização físico-química do lodo de esgoto doméstico é fundamental para o estudo da rota tecnológica de reaproveitamento do resíduo. A determinação do teor de umidade auxiliará na avaliação do consumo energético durante o processo de pirólise do lodo. Quanto maior o teor de água no material maior será o gasto energético, isso implicará em aumento no custo total de processamento. O teor de umidade implica a diminuição do poder calorífico (COLEN, 2011). A Tabela 1 mostra um percentual de umidade satisfatório quando comparamos com outras pesquisas.

Tabela 1 A tabela mostra as análises da pesquisa e compara com dados de outros pesquisadores.

UMIDADE %(M/M)	CINZAS %(M/M)	MATERIAL VOLÁTIL%(M/M)	CARBONO FIXO.%(M/M)	LITERATURA
5,93	34,11	63,57	3,61	Pesquisa
6,85	33,33	54,9	4,83	Teixeira (2014)
5-11	28-56	44-59	3-5	Colen (2011)
11,5-24,2	45-46,2	25,7-40,5	1,94-5,25	Leal (2010)
6,7-24,1	31,8-46,1	25,6-57,7	1,8-5,1	Pedroza (2011)

O teor de umidade médio das amostras de lodo foi de 5,93% (m/m). Comparando o valor de umidade com dados da literatura, observa-se que fatores como condições climáticas, sazonalidade, coleta e processamento do material interferem no teor de umidade (CORREIA *et al.*, 2012). A água exerce uma grande influência em processos de pirólise, aumentando o consumo de energia e impactando o balanço energético.

A determinação do teor de cinzas do lodo usado como matéria-prima no processo de pirólise tem como objetivo quantificar a percentagem em massa de material inorgânico presente nas amostras e facilita a determinação do teor de matéria orgânica. Fontes *et. al.*, (2009) afirma que o teor de cinzas é uma variável de grande importância nos estudos de pirólise de lodo de esgoto por relacionar-se ao rendimento dos produtos sólidos, gasosos e líquidos (bio-óleo). Na medida em que o teor de cinzas do lodo de esgoto aumenta, o rendimento da fração sólida também tende a aumentar, em detrimento do aumento no rendimento da fração gasosa. O

autor revela ainda que a viscosidade dos líquidos de pirólise do lodo de esgoto tende a diminuir quando o valor de cinzas é aumentado.

A quantidade de material volátil indica grande quantidade de matéria orgânica no lodo, bem semelhante aos encontrados nos trabalhos de 60,7% e 59,2% (INGUANZO, *et al.*, 2002; SÁNCHEZ, *et al.*, 2009).

Os valores acima mencionados de material volátil e cinzas estão diretamente associados ao rendimento dos produtos da pirólise. Isso nos permite saber se o balanço energético da produção de bio-óleo combustível por pirólise de lodo de esgoto doméstico é positivo ou negativo. Espera-se maior quantidade da fração líquida orgânica quanto maior for o teor de material volátil, em comparação a um lodo doméstico com teor de material volátil baixo. Da mesma forma para o teor de cinzas, quanto maior o teor mais fração sólida será produzida (ALEXANDRE, 2013).

A amostra de lodo deste trabalho contém uma concentração do teor de carbono fixo com 3,61%(m/m). A proporção entre os componentes voláteis e carbono fixo influencia as características da queima do combustível pelo fato dos componentes voláteis, quando aquecidos, difundirem-se do material e queimarem-se rapidamente na forma gasosa. O carbono fixo queima-se lentamente na fase sólida. Portanto, quanto menor o teor de material volátil e maior o teor de carbono fixo, melhor será o combustível (MOTA, 2009). O alto teor de voláteis e cinzas presentes na amostra está relacionado à natureza do lodo digerido residual, enriquecido em substâncias voláteis.

3.2 Análise química do lodo residual

A Tabela 2 mostra os dados obtidos com as extrações de óleo do lodo residual com dois solventes: hexano e álcool etílico.

Tabela 2. Extração soxhlet

Repetições	Hexano(%m/m)	Álcool(%m/m)
1	4,65	13,61
2	4,26	13,25
3	5,13	12,90
Média	4,68	13,25

3.3 Análise estatística

Quadro 1.

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	4	18,72	4,68	0,1266
Coluna 2	4	53,01	13,2525	0,084025

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	146,9755	1	146,97	1395,613	$2,46 \times 10^{-8}$	5,98
Dentro dos grupos	0,631875	6	0,105313			
Total	147,6074	7				

A análise estatística mostra que existe uma diferença muito grande entre os dois solventes em nível de 5%. O F calculado foi bem superior ao F tabelado, o que causa uma diferença de rendimento determinada pela influência do solvente sobre lodo residual. O álcool apresentou uma capacidade de extração bem acima do hexano, isso pode ser explicado pela característica de ser denominado bipolar, com atuação em solventes polares e apolares com ótimos rendimentos.

As extrações feitas com partículas maiores que 1 mm, tiveram um rendimento do extrato alcoólico bem superior ao hexânico. Carvalho (2009) obteve 14,28%(m/m) com álcool em extrações realizadas utilizando a mesma metodologia aplicada neste trabalho. Correia (2013) e Colen (2011) obtiveram rendimento médio de extratos de lodo doméstico em hexano de 6,47(m/m) e 6,5(m/m). O melhor rendimento de extração com etanol, utilizando partículas com 0,35 mm, indica uma grande influência pela superfície de contato. O emprego do hexano como solvente tem as vantagens de fácil recuperação deste solvente pelo baixo ponto de ebulição, mas, ao mesmo tempo, apresenta um rendimento bem inferior quando comparado ao

etanol. Na composição do lodo residual temos muitos compostos polares derivados da amônia, enxofre e apolares, principalmente hidrocarbonetos.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados das análises imediatas das amostras do lodo residual em estudo são fundamentais para avaliação da aplicação desse material para gerar energia. O alto valor de sólidos voláteis indica o alto percentual de substâncias agregadas que volatilizam na faixa de 550°C e que podem ser craqueadas. Os teores de cinzas são indicativos da presença de substâncias inorgânicas, como óxidos metálicos que podem ser utilizados no processo como catalisadores. O elevado teor de sólido volátil indica teoricamente a carga orgânica presente.

O lodo residual anaeróbico é composto por um número considerável de substâncias orgânicas, decorrentes de degradação da matéria orgânica presentes no efluente tratado na ETE. Os materiais orgânicos deste resíduo são compostos de 20-30% de proteína bruta, 6-35% de gorduras e 8-15% de carboidratos, apesar do lodo de esgoto conter vários materiais valiosos, muitas vezes é descartado como um resíduo indesejável e de valor inestimável. O estudo de caracterização química desse material é fundamental para elucidação das estruturas, função e identificação das substâncias que podem ser aproveitadas no processo de pirólise em suas frações com ênfase na fração gasosa para geração de energia.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDREOLI, C. V., VON SPERLING, M., FERNANDES, F. **Lodo de esgoto: Tratamento e disposição final**. Rio de Janeiro: Editora ABES, 2001.

AQUINO, L. P. **Extração do óleo da polpa de pequi (Caryocar brasiliense): influência das variáveis operacionais**. 2007. 95 f. Dissertação (Mestrado em Ciências do Alimento)–Universidade Federal de Lavras, Lavras/MG, 2007.

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.

BRUM, A. A. S.; ARRUDA, L. F. de; REGITANO-D'ARCE, M. A. B. Métodos de extração e qualidade da fração lipídica de matérias-primas de origem vegetal e animal. **Química Nova**, v.32, n.4, p.849-854, 2009.

CARVALHO, M. B.; VIEIRA, G. E. G. Características e utilização de adsorvente carbonoso obtido em processo de pirólise a partir de lodo de ETE – uma revisão. **Biomassa & Energia**. v. 4. n. 2. 113-120 p. 2011.

CORREIA, *et al.*, **caracterização química do bio-óleo obtido a partir da pirólise do lodo de esgoto da ete vila união**. In.: SIMPÓSIO NACIONAL DE AGROENERGIA, 1., 2012, Palmas.

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.

CARDOSO, A.L. **Pirólise lenta de serragem de eucalipto para obtenção de bio-óleo e carvão**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Santa Maria,

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

FONTES, I. et. al. **Study of the pyrolysis liquids obtained from different sewage sludge**. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, v.85, p. 184–191, 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, p.209-222, 2002. Santa Maria, 68 p., 2004.

GÓMEZ, E.O. **Estudo da pirólise rápida de Capim Elefante (*Pennisetum purpureum*) em leito fluidizado borbulhante mediante caracterização dos finos de carvão**. *Revista Analytica*, v.9, 2004.

GONZALEZ, J.F.; ROMAN, S.; ENCINAR, J.M.; MARTINEZ, 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.

LAWSON, H. **Food oils and fats: technology, utilization and nutrition**. New York: Chapman & Hall, 1005.

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

LUQUE DE CASTRO, M. D.; GARCÍA-AYUSO, L. E. **Soxhlet extraction of solid materials: an outdated techn.**

KARAYILDIRIM, T., YANIK, J., YUKSEL, B. (2006). **Characterisation of products from pyrolysis of waste sludges.** Energy Fuel, 85, 1498-1508p.

MENÉNDEZ, A.; GASCÓ, G.; Optimization of water desalination using carbon-based adsorbents. **Desalination**, v. 183, p. 249–255, 2005.

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

MEDRANO, M. F. **Avaliação da sustentabilidade do biodiesel de soja no Brasil.** 2007. 98f. Dissertação (Mestrado em Política e Gestão Ambiental)–Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

MOTA, E. G. **Utilização do linter hidrolisado como fonte de energia.** Universidade Federal de Uberlândia. 2009.

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

ONAY, O. **Influence of pyrolysis temperature and heating rate on the production of bio-oil and char from safflower seed by pyrolysis, using a well-swept fixed-bed reactor.** Fuel Processing Technology, v.88, p.523-531, 2007.

PEDROZA, M.M.; **Bio-óleo e biogás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo .** 2011. Tese (Doutorado em Química)-UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

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

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 (Print), v. 105, p. 108-115, 2014.

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.

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

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

O'BRIEN, R.D. **Fats and oils: formulation and processing for applications.** 2 ed. New York: Crc LLC, 2004.

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

TREYBAL, R. E. **Mass-transfer operations.** 3 ed., New York: Mcgraw-Hill International, 1981. 784p.

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

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

CAPÍTULO - III

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA FRAÇÃO GASOSA OBTIDA A PARTIR DA PIRÓLISE DO LODO DE ESGOTO

Sóstenes Fernandes dos Santos¹, Glaucia Eliza Gama Vieira²

RESUMO

Na busca de soluções viáveis para geração de energia através de energia limpa e renovável, as tecnologias de conversão termoquímica de biomassa para obtenção de produtos com potencial energético são alvos de crescente interesse para a indústria e comunidade científica. Destaca-se neste trabalho a pirólise de lodo residual, utilizando amostras de lodo com catalisador óxido de cálcio a 5% e sem catalisador, nas condições de tempo de residência de 120 minutos, temperatura de 450°C e taxa de aquecimento de 30° por minutos, com o gás injetado em um cromatógrafo gasoso acoplado a um detector de espectrometria de massas, sendo coletadas duas alíquotas de fração gasosa durante o processo de pirólise, com o auxílio de uma seringa de 0,5ml. A fração gasosa obtida através da pirólise do lodo residual apresentou uma grande quantidade de hidrocarbonetos, com diferença significativa entre as amostras com ou sem catalisador, o que pode ser uma evidência do rendimento deste processo para utilização do gás na matriz energética regional.

Palavras chave: Energia limpa, biomassa, hidrocarbonetos

ABSTRACT

In an attempt to find viable solutions for power generation through clean and renewable energy, the thermochemical biomass conversion technologies to obtain energy potential products have been the core of increasing interest in the industry and the scientific community. This paper stands out the residual sludge pyrolysis, which implies in using iodine samples with calcium oxide at 5% catalyst and no catalyst, residence time conditions of 120 minutes, temperature at 450 ° C and heating rate of 30° per minute with gas injected into a gas chromatograph coupled with a mass spectrometric detector and, in collecting two aliquots of gaseous fraction during the pyrolysis process with the aid of a 0.5 ml syringe. The gaseous fraction obtained by the residual sludge pyrolysis has presented high amounts of hydrocarbons, showing a significant difference between samples with or without catalyst, which can be an evidence of the efficiency of that process for the use of the gas in the regional energy matrix.

Key words: Clean energy, biomass, hydrocarbons.

¹Químico Industrial, Mestrando do Programa *Stricto Sensu* em Agroenergia pela Universidade Federal do Tocantins (UFT). Email:sostenes@ifto.edu.br, ² 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). E-mail: glau.eliza@ig.com.br

1 INTRODUÇÃO

A energia tem um papel de extrema importância na evolução dos grupos humanos. Como exemplos, podem ser citadas as mudanças rápidas e radicais da sociedade no final do século XIX, resultado do aparecimento da energia elétrica e do uso intensivo de combustíveis fósseis. O uso de fontes de energia e de tecnologias modernas de uso final levou a mudanças qualitativas na vida humana, proporcionando tanto o aumento da produtividade econômica quanto do bem-estar da população (NYIMI, 2006 *apud* LEAL, 2010).

A geração e o uso eficiente de energia se apresentam como um grande desafio para a sociedade deste século. A atual matriz energética mundial é baseada principalmente em fontes não renováveis, tendo como principal matéria-prima o petróleo, principalmente após a revolução industrial. Mantendo-se o atual nível de consumo, tais reservas permitem suprir a demanda mundial por somente 40 anos. Aliado a isso, a emissão de gases de efeito estufa ocasionada pelo uso de fontes não renováveis de energia pode provocar mudanças climáticas globais causando grande impacto ambiental. Dessa forma, a busca por fontes alternativas de energia, principalmente aquelas renováveis, é de fundamental importância para a preservação do planeta (BRIDGWATER, 2006).

Nesse contexto destaca-se a biomassa uma fonte renovável de energia que tem recebido bastante investimento em pesquisa. Entende-se como biomassa qualquer matéria orgânica de origem animal (zoomassa) ou vegetal (fitomassa). Para termos uma ideia do potencial energético da biomassa, uma tonelada de matéria orgânica seca possui em média cinco giga calorias ($5\text{Gcal}=5\times 10^9\text{cal}$) que correspondem a 0,6 TEC - tonelada equivalente de carvão - ou 0,4 TEP - tonelada equivalente de petróleo (DUVIGNEAUD, 1980).

Entre as muitas alternativas de biomassa, insere-se a busca por soluções de tratamento para resíduos como o lodo gerado em estações de tratamento de água e esgotos que são as fontes energéticas renováveis e possibilitam o sequestro de carbono e de outros subprodutos provendo a redução da concentração de gases de efeito estufa na atmosfera. Nos últimos anos têm sido investigadas diversas alternativas de tecnologias para aproveitamento de fontes de energia renováveis de biomassas residuais (VIEIRA, 2004).

Gerenciamento de lodo de esgoto de uma forma economicamente e ambientalmente viável, está entre as questões críticas que muitas sociedades devem abordar. Na verdade, a quantidade de lodos produzidas nas estações de tratamento de águas residuais aumentou drasticamente tanto em países industrializados como em desenvolvimento. O Lodo de esgoto possui grandes quantidades de materiais inorgânico e baixo teor de carbono em comparação com outros materiais, como madeira ou carvão lignocelulósico da agricultura. Como resultado, o lodo de depuração tem um valor relativamente baixo de energia, mas é suficiente para vários tipos de processo de transformação de resíduos em energia a ser considerados como viável. Além disso, grandes quantidades de lodos de esgoto são geradas em cada estação de tratamento de águas residuais, e os métodos adequados de armazenagem devem ser determinados. Reciclagem para a agricultura, incineração, e deposição em aterro são as vias de eliminação mais comuns. Este procedimento provoca a deposição de uma elevada concentração de metais pesados nos solos, bem como as emissões indiretas em ar e água. Eliminação por deposição em aterro exige grande espaço e gera um potencial risco ambiental. A incineração tem o benefício da recuperação de energia e redução do volume em 90%, mas pode induzir a contaminação secundária, devido à alta concentração de metais pesados e poluentes do ar, incluindo dioxinas (YONG, 2012).

Por esse motivo é que tecnologias como a pirólise vêm sendo estudadas com o objetivo de transformar essa biomassa em um produto viável para aplicação e que tenha uma destinação sustentável. Esta pesquisa destaca as substâncias químicas presentes na pirólise de lodo de esgoto que são formados na fração gasosa do processo.

1.1 Lodo de esgoto

Segundo Vieira (2004), lodo doméstico é uma biomassa produzida a partir da degradação microbiológica de esgoto. O termo “lodo” tem sido utilizado para designar os subprodutos sólidos do tratamento de esgotos.

A natureza do lodo é bastante heterogênea e considerada uma mistura de vários compostos orgânicos, inorgânicos e poluentes antropogênicos. Acredita-se

que lodos provenientes de diferentes fontes têm composições diferentes tanto qualitativas como quantitativas. Por isso, há variedade em termos de potencial energético e processos de pirólise (THIPKHUNTHOD, 2007). A fração orgânica do lodo de esgoto é constituída predominantemente de resíduos domésticos e uma mistura complexa de gorduras, proteínas, aminoácidos, açúcares, celulose e microrganismos, assim como seus produtos gerados na estação de tratamento de esgotos (ETE) (CZECHOWSKI, 2006).

1.2 Pirólise

A pirólise não é um processo atual. Ela já era usada pelos egípcios como processo rudimentar para a obtenção de piche para calafetagem de barcos e vedação de tumbas (VIEIRA, 2004). Os processos atuais, mais modernos, são de certa forma, uma melhoria desses processos antigos (CARDOSO, 2004). A pirólise é um processo termoquímico endotérmico de decomposição térmica direta dos componentes orgânicos em biomassa na ausência de oxigênio e forma produtos úteis, tais como: o líquido (denominado Bio-óleo), os gasosos (H_2 , CO e CH_4) e o sólido (denominado *Biochar*) que têm o potencial de produção de energia. A utilidade versátil dos produtos gerados no processo de pirólise o torna mais sustentável e benéfico se acoplado ao sistema de combustão (NETO VIEIRA, 2012).

Os gases e compostos líquidos possuem um valor energético relativamente alto e, conseqüentemente, poderiam ser considerados como potenciais combustíveis. Entre os processos termoquímicos, a pirólise é uma ferramenta promissora para o fornecimento de bio-óleo que pode ser usado como matéria-prima de combustíveis ou produtos químicos. A pirólise de biomassa é uma tecnologia energética que está se tornando cada vez mais interessante entre os vários sistemas para o aproveitamento energético da biomassa (YANIK, 2007).

A fração gasosa obtida através da pirólise do lodo residual possui alto poder calorífico e é composta por hidrocarbonetos de até 6 carbonos, hidrogênio, CO e CO_2 . O gás de síntese (CO e H_2) é representativo na mistura e pode ser empregado em processos químicos, síntese do metanol, da amônia, e reações do tipo Fischer-Tropsch para obtenção da gasolina ou mesmo diesel. A fase gasosa pode ser

utilizada como fonte de aquecimento em fornos, caldeiras, fornos de cal, fornos cerâmicos, turbinas a gás, geradores de vapor, dentre outros (PEDROZA, 2010)

Os processos de conversão térmica desenvolvidos nas últimas décadas ocorrem em uma faixa de temperatura normalmente acima de 400°C, entre 500 e 800°C e em atmosfera inerte. Apresentam a grande desvantagem de consumir energia e de favorecerem a formação de substâncias poliaromáticas, indesejáveis do ponto de vista ambiental. Em função disso, processos de conversão térmica vêm sendo desenvolvidos e aperfeiçoados objetivando encontrar uma faixa de temperatura ótima que favoreça a obtenção de óleo e carvão combustível e a diminuição de substâncias poluidoras (PEDROZA, 2013).

Tabela 1. Principais parâmetros operacionais para processo de pirólise.

Parâmetros	Pirólise lenta	Pirólise rápida	Pirólise flash
Temperatura da pirólise (°C)	300-700	600-1000	800-1000
Taxa de aquecimento(°C.s ⁻¹)	0,1-1	10-200	>1000
Tamanho da partícula(mm)	5-50	>1	<0,2
Tempo de resistência dos sólido(s)	300-550	0,5-10	<0,5

Fonte: Camargo,2006

Existem dois tipos principais de processos de pirólise, o convencional (*slow pyrolysis*) e a pirólise rápida. Os termos “pirólise lenta” e “pirólise rápida” se diferenciam entre si por meio de variáveis de processos tais como (1) taxa de aquecimento, (2) temperatura, (3) tempo de residência das fases sólida e gasosa e (4) produtos desejados. De acordo com estas variáveis de processos, os tipos de pirólise foram subdivididos em: (1) carbonização; (2) convencional; (3) rápido; (4) flash-líquido; (5) flash-gás; (6) ultra; (7) vácuo; (8) hidro-pirólise e (9) metano-pirólise (VIEIRA, 2004).

Enquanto o processo de pirólise convencional (pirólise lenta) é dirigido, especificamente, para a produção de carvão, a pirólise rápida é considerada um processo avançado, no qual, controlando-se os parâmetros de processo, podem ser obtidas quantidades consideráveis de bio-óleo. As temperaturas nesse caso podem variar entre 550 e 650 °C (Vieira, 2000).

Lutz et al., (2000) estudaram pirólise de vários tipos, os rendimentos das frações estão presentes na tabela 2.

Tabela 2. Rendimentos das frações orgânicas, carvão, água e gás resultantes de processos de pirólise de lodos de esgotos domésticos e industrial.

Tipo de lodo	Rendimento (%m/m)			
	Óleo	Carvão	Água	Gás
Lodo ativado	31,4	50,1	6,8	11,7
Lodo digerido	11	69,4	10,2	9,4
Lodo industrial	14,2	68	10,1	7,7

Fonte: Adaptado de Lutz *et al.*, (2000).

Os principais produtos gasosos obtidos foram CO, hidrogênio e metano para o lodo OL; já no lodo LM eram os gases CO, CO₂ e C₃, e o fato do lodo LM possuir maior quantidade de CO_x pode estar relacionado com a maior concentração de grupos carboxílicos em sua composição, Tabela 3. Os gases da pirólise de LM e OL têm poder calorífico de 29,9 e 35,8 MJNm⁻³, respectivamente (KARAYILDIRIM, YANIK e YUKSEL, 2006). Esse calor pode ser usado como parte da energia requerida para a planta de pirólise. Chang *et al.* (2000) afirmaram, através de estudos, que a fase gasosa de pirólise de lodo de esgoto contendo uma concentração de gases de 19 %v possuía um poder calorífico de 2,55 MJNm⁻³. Menedez *et al.* (2004), estudando pirólise convencional e de forno micro-ondas com quatro tipos de lodos, obtiveram uma fase gasosa com alto teor de CO e H₂ (48 – 62 %) para micro-ondas, enquanto que na pirólise em forno convencional os gases possuíam uma alta concentração de hidrocarbonetos de alto poder calorífico (25%). O poder calorífico dos gases na pirólise convencional variou entre 13,0 a 14,0 MJNm⁻³, enquanto na pirólise em forno micro-ondas o valor oscilou entre 6,0 a 8,6 MJNm⁻³.

Tabela 3. Composição dos gases da pirólise de lodo de esgoto à 500 °C.

Tipo de Lodo	Composição (%m/m)								
	H ₂	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	CO	CO ₂
LM	4,59	3,04	1,13	11,46	5,42	1,59	-	51,34	21,43
OL	23,9	19,47	6,32	6,43	4,22	1,99	1,24	27,32	9,05

Fonte: Adaptado de Karayildirim, Yanik e Yuksel (2006).

A mistura de gases gerada no processo de pirólise é formada pelos componentes CO₂, CO, CH₄, H₂ e hidrocarbonetos de pequenas cadeias carbônicas C₂ e C₃. Esses gases podem ser utilizados para produção de calor e geração de

energia, mas são geralmente usados para produzir energia no próprio processo de pirólise de biomassa ou para a secagem das matérias-primas.

Inguanzo (2002) *apud* Vieira et al (2011) pesquisaram pirólise de lodo de esgoto e descobriram que o poder calorífico dos gases era influenciado pela presença de hidrocarbonetos nessa fase. Segundo dado da pesquisa, foi obtido um poder calorífico de 25,0 MJNm⁻³ à temperatura de 455°C em reator pirolítico operado com uma taxa de aquecimento de 5°C/min. Esse calor liberado está relacionado com a liberação máxima de C₂H₄ e C₂H₆. A uma taxa de aquecimento de 60 °C/min, a liberação dos gases aconteceu em temperaturas mais elevadas e os compostos CH₄, H₂ e CO possuíam as mais altas concentrações. No caso do aquecimento à taxa de 60 °C/min, o poder calorífico máximo observado foi de 20 MJNm⁻³ e ocorreu à temperatura de 600°C.

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, ocorre 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 o processo são formados fragmentos 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 representados na Figura 1. 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 1. Representação de reações que ocorrem durante o processo de pirólise: (1) desidratação; (2) polimerização; (3) fragmentação; (4) rearranjo.
 Fonte: Dickerson e Soria (2013)

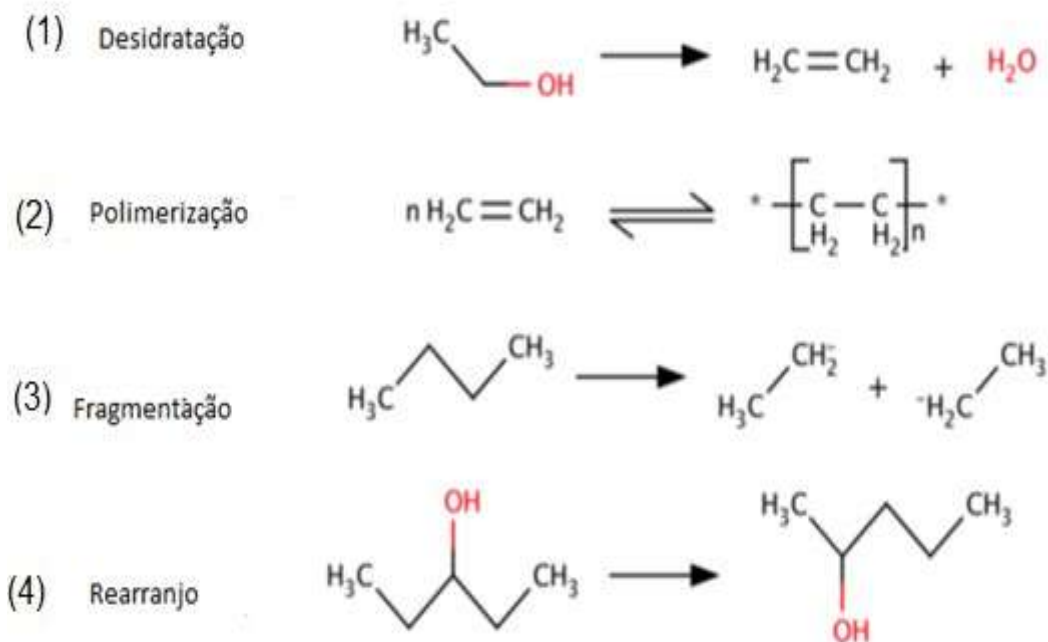
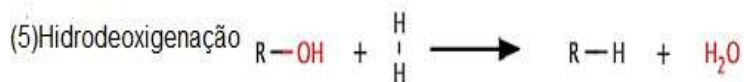
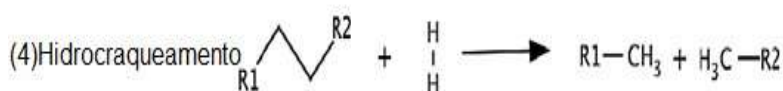
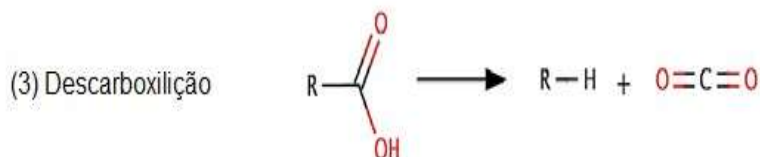
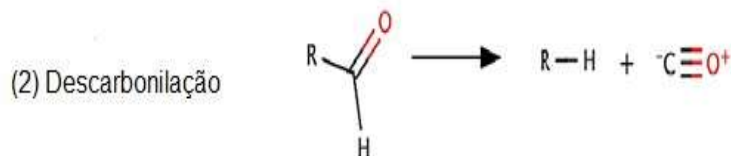
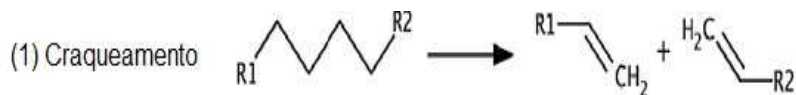


Figura 2.

Representação das reações que ocorrem com presença de catalisadores. Fonte: Dickerson e Soria (2013).



A adição de catalisadores como óxido de cálcio aumentam as reações secundárias, tais como: (1) craqueamento, (2) descarboxilação, (3) descarboxilação, (4) hidrocraqueamento, (5) hidrodeoxigenação, presentes na figura 2.

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).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Coleta das amostras de lodo de esgoto

As amostras foram coletadas semanalmente na Estação de Tratamento de Esgoto (E-TE) Vila União no município de Palmas-TO, durante o período de estiagem na cidade, entre os meses de maio e outubro de 2010 totalizando 24

coletas. O método de recolhimento foi estabelecido de acordo com a norma técnica NBR 10.007, depois foram desidratadas em um forno solar artesanal numa pré-secagem até atingirem peso constante. Em seguida, foram trituradas mecanicamente e peneiradas (0,59 mm no TYLER 28) de acordo com a norma ABNT 30 para garantir a homogeneidade da amostra.

2.2 Preparação da amostra composta

A amostra composta foi preparada utilizando-se uma alíquota de 200g de cada uma das 24 amostras coletadas somando 4.800g. Em seguida, essa amostra foi homogeneizada com o auxílio de uma espátula para posterior execução dos procedimentos analíticos.

Os experimentos foram realizados utilizando parâmetros dos efeitos mais significativos no rendimento de gás de resultados obtidos no Ledbio da UFT. Empregaram-se seis procedimentos com o lodo seco com massa de 40g, temperatura de 450°C de temperatura, taxa de aquecimento de aquecimento de 30°/minutos e tempo de 120 minutos; três amostras com catalisador óxido de cálcio e três sem catalisador.

Para caracterização da fração gasosa foi utilizado um cromatógrafo gasoso acoplado a um detector de espectrometria de massas modelo Varian CP 3800. Foram coletadas duas alíquotas de fração gasosa durante o processo de pirólise, com o auxílio de uma seringa de 0,5ml, injetada manualmente do equipamento de CG/EM.

Utilizou-se hélio 99,999% como gás de arraste com fluxo de 1ml/min⁻¹, duas colunas capilares (30m x 0,25mm x 0,25µm) VF1-MS, temperatura do injetor 250°C, programação de temperatura: inicial de 40°C, isoterma por 5 min, de 40°C para 300°C a 10°C/min⁻¹ e isoterma por 15 min. Os picos foram identificados com o auxílio da uma database de espectros de massa (Biblioteca NIST - National Institute of Standards and Technology).

3 Pirólise do lodo de esgoto

A pirólise de lodo de esgoto foi realizada em um reator de leito fixo (3 cm de diâmetro x 100 cm de comprimento), sugerido por Vieira (2004), e aquecido por forno elétrico horizontal reclinável da marca EDG modelo FTHI-40 bipartido. A unidade de pirólise em escala laboratorial localizada no Laboratório de Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustíveis na Universidade Federal do Tocantins (LEDBIO – UFT) é constituída pelos seguintes sistemas: sistema de alimentação de gás inerte (2), tubo reator de quartzo (3), sistema de condensação do bio-óleo (5), sistema de separação de líquidos (7) e lavadores de gases (8) (Figura 3).

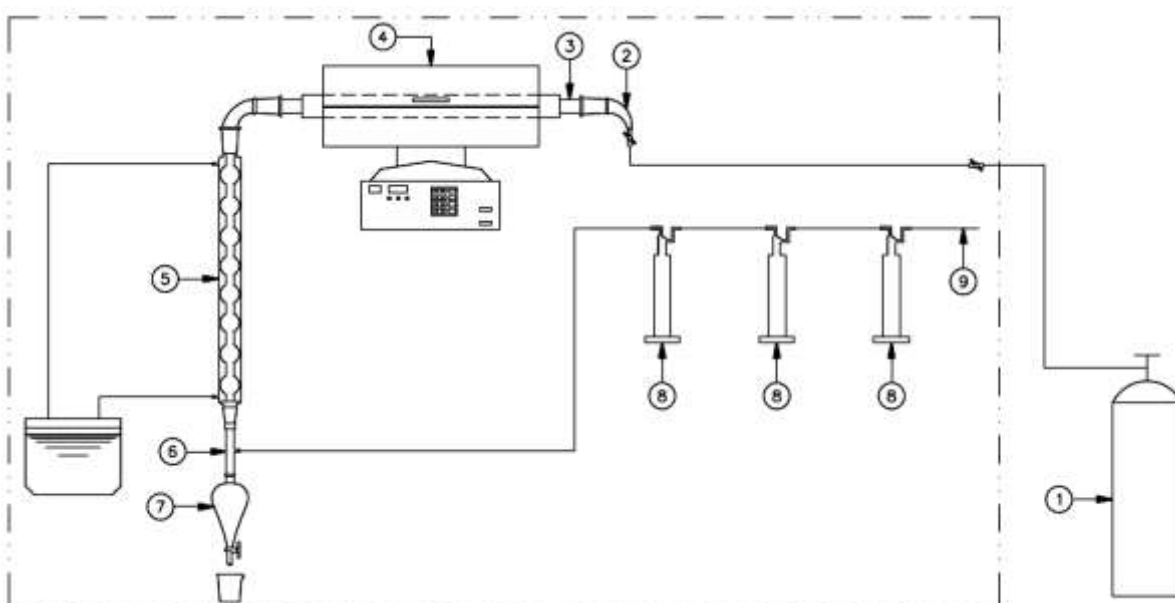


Figura 3 - Desenho esquemático da unidade de pirólise em escala laboratorial do LEDBIO – UFT usada no processamento de Lodo de Esgoto: (1) cilindro de nitrogênio; (2) cabeça de entrada de gás inerte; (3) tubo reator de quartzo; (4) forno; (5) condensador de bolas; (6) junta de saída de gases; (7) funil de separação de líquidos; (8) lavadores de gases; e (9) saída de gases.

Fonte: Teixeira 2013

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os principais hidrocarbonetos obtidos na fração gasosa da pirólise do lodo residual foram: C_2H_4 , C_3H_8 , foram detectados também hidrocarbonetos C_4 , C_5 e C_6 ,

observados em estudos anteriores em que a concentração de hidrocarbonetos C_3 começa a diminuir com o aumento da temperatura de pirólise e o tempo de residência (ZHANG *et al.*, 2011).

Os alcanos podem ser também chamados de parafinas. Os usos dos alcanos diferem de acordo com sua quantidade de carbono. Os primeiros quatro alcanos (metano, etano, propano, butano) possuem uso para formas de aquecimento e para utilização na cozinha e até mesmo eletricidade em alguns países. Pode-se encontrá-los no Gás Natural (metano e etano) e no Gás Liquefeito de Petróleo (GLP) (propano e butano). Os alcanos compreendidos entre os pentanos e octanos são de certa forma voláteis e podem ser usados como combustíveis em motores de combustão interna. Os alcanos que tem de nove a dezesseis carbonos são componentes de diesel e querosene, sendo a maior parte da composição da gasolina. (RUSSEL, 2004).

Como os rendimentos líquidos, os rendimentos de gás variam muito, dependendo das condições experimentais. Um aumento na temperatura de pirólise aumenta o rendimento de gás (INGUANZO, 2006). Um aumento na taxa de aquecimento também pode provocar variações substanciais na produção de gás, porque os vapores são capazes de sofrer reações de cisão secundárias (KIM, 2008). A natureza catalítica de metais no lodo de esgoto também pode influenciar esse comportamento (SANCHEZ, 2008).

De forma semelhante à biomassa de pirólise, os principais compostos encontrados no gás do lodo de pirólise são CO , CO_2 , CH_4 , H_2 e muitos hidrocarbonetos leves. De acordo com Shen *et al.* (2006), todos estes composto são gerados com o aumento da temperatura, com a exceção de CO . Alguns autores identificaram também uma vasta gama de hidrocarbonetos (até C_6). Devido à natureza do lodo de esgoto, uma característica notável está relacionada geralmente à alta concentração de H_2S no gás de pirólise (FONTES, 2009). Traços de outros compostos, tais como N_2O e sulfureto de carbono, também têm sido relatadas, (ZANG, 2011). Alguns autores propõem a utilização de gás da pirólise para fornecer calor para o próprio processo.

Extração e cromatografia gasosa com espectrometria de massa (CG/EM) das amostras de gás colhidas durante a pirólise do lodo de esgoto.

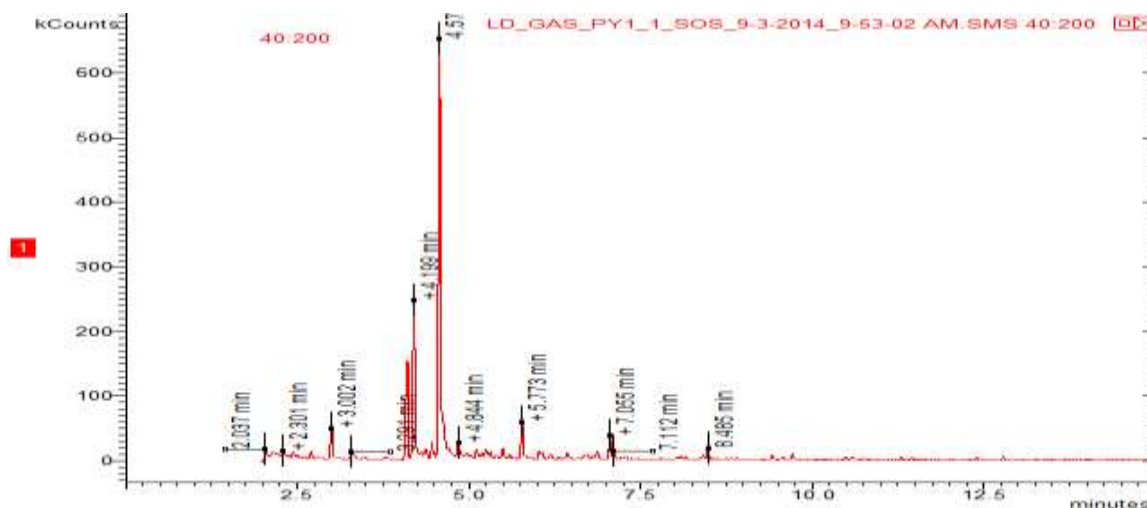


Figura 4. Cromatograma de íons totais do gás de pirólise de lodo de esgoto anaeróbico

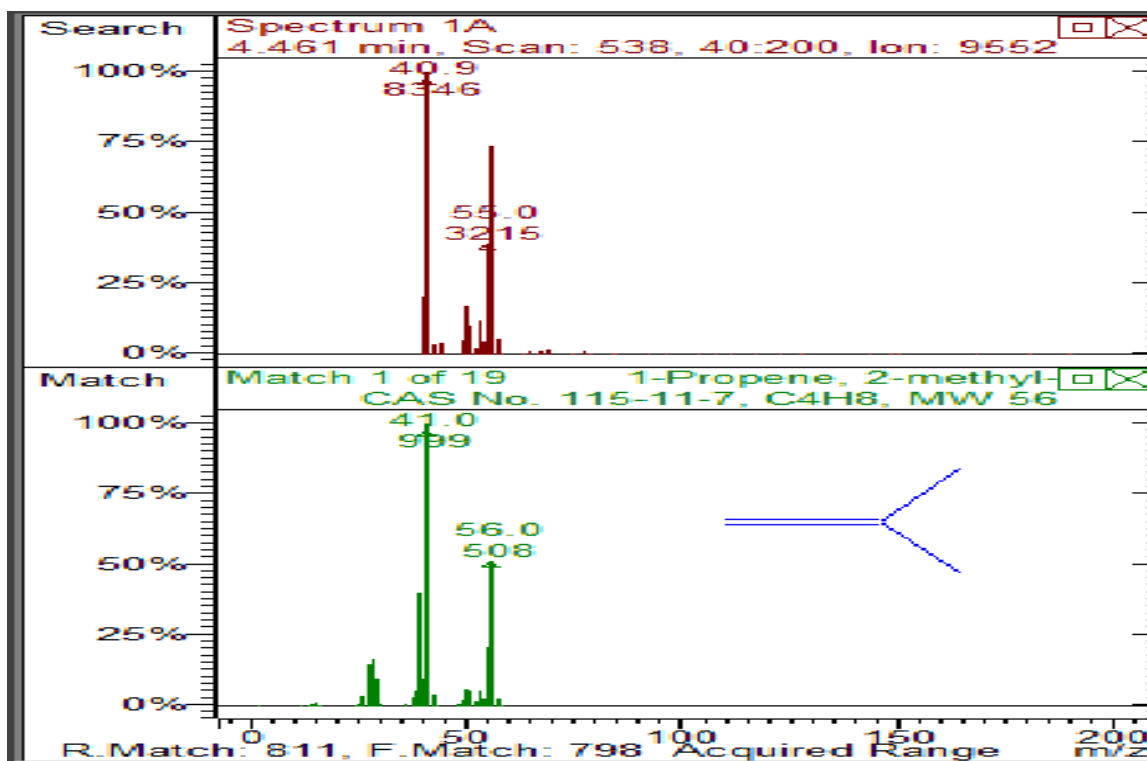


Figura 5. Fragmentograma mostrando o metil-propeno.

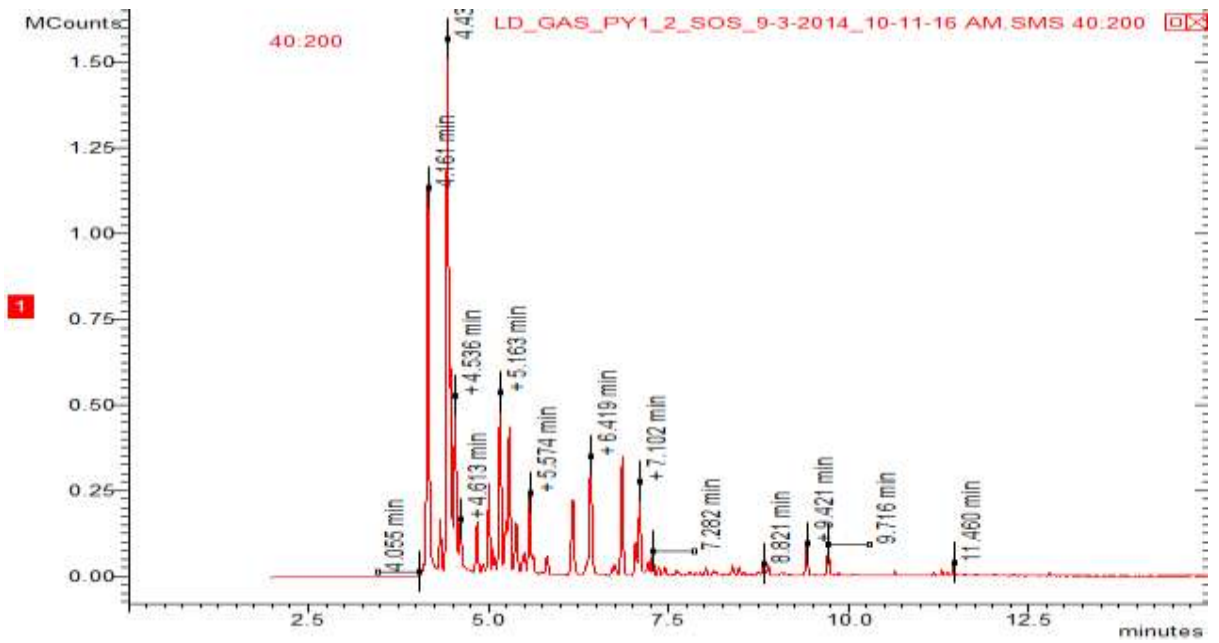


Figura 6. Cromatograma de íons totais do gás de pirólise de lodo de esgoto anaeróbio

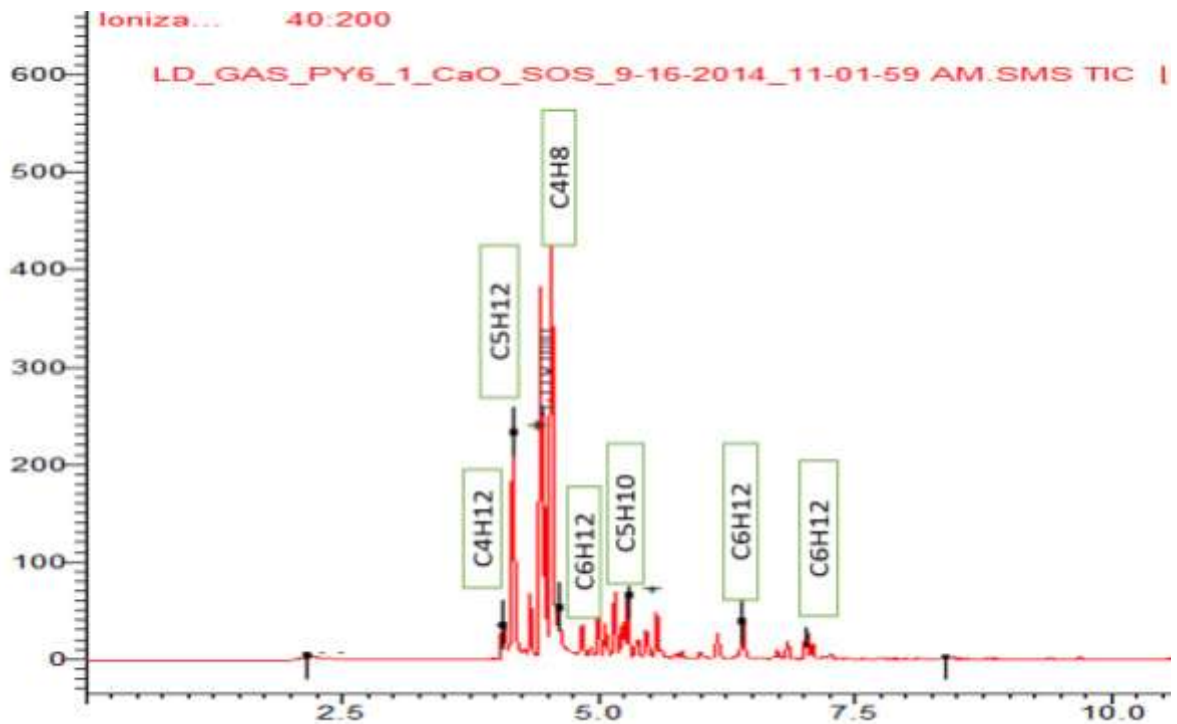


Figura 7. Destaque de alguns hidrocarbonetos presentes na amostra.

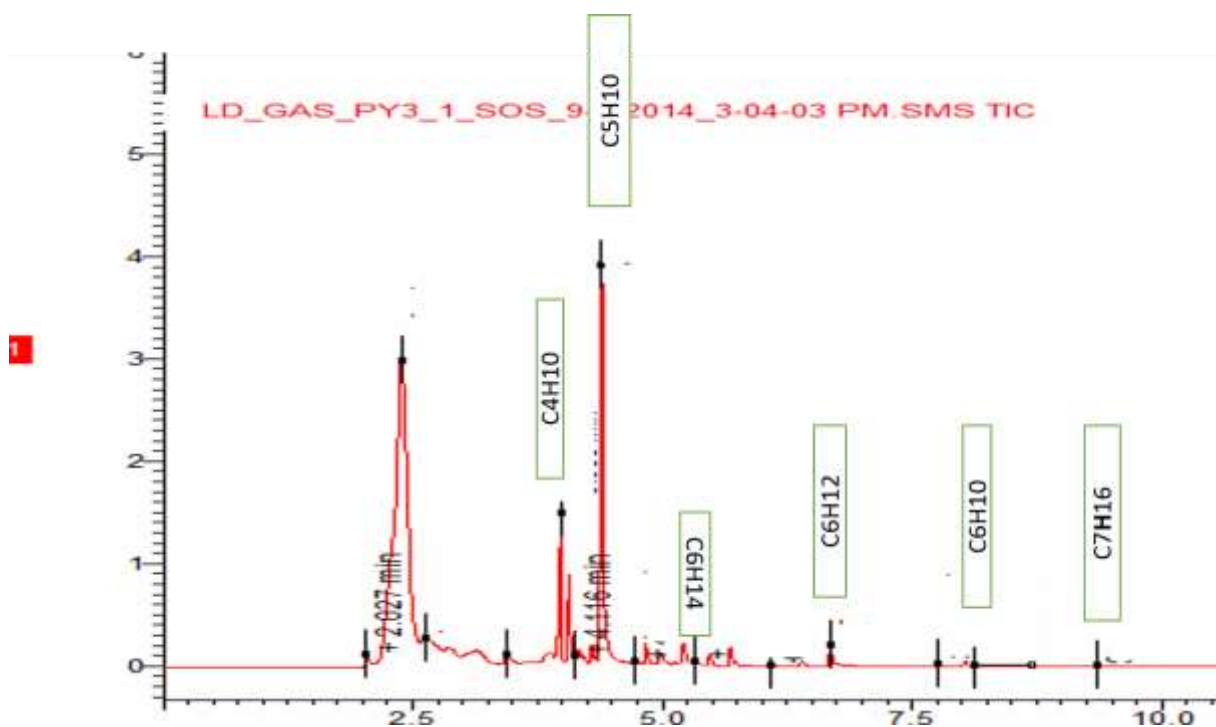


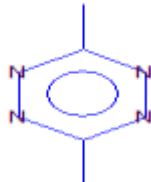
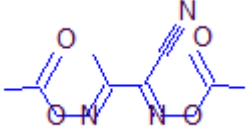
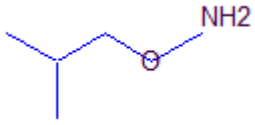



Figura 8. Destaque de alguns hidrocarbonetos presentes na amostra.

Quadro.1 Estruturas de alguns dos principais compostos identificados na fração gasosa.

Tempo de retenção (min)	Área (%)	Nome do composto	Estrutura
4.027	25.402	Silane, methyl-	
4.132	9.641	Isoxazolidine, 4-ethyl-2,5-dimethyl-, cis-	
4.404	13.232	Tetrazolo [1,5]b 1,2,4-triazine 5,6,7,8-tetrahydro-6,7-dimethyl	
4.446	2.963	Pentane	

4.512	19.381	Methanethiol	
4.815	16.527	cyclopropane,1,2-dimethyl-,trans-	
4.892	12.255	1,2,4,5-tetrazine,3,6-dimethyl-	
5.034	4.913	butanenitrile, 2,3-dioxo-, dioxime, o,o'diacetyl-	
5.266	7.497	hydroxylamine, O-(2-methylpropyl)-	
5.730	0.515	carbon disulfide	

O silano decompõe-se em silício e hidrogênio, sendo, portanto muito usado na indústria eletrônica, onde é utilizado na deposição química de vapor de silício (DOW CORNING, 2008; ENCYCLOPEDIA AIRLIQUIDE, 2015).

Isoxazolidinas são heterociclos de cinco membros compostos de C, N e O em que N e O estão diretamente ligados um ao outro. São muito usadas em sínteses de outras substâncias, as quais podem se rearranjar termicamente para originar diferentes arquiteturas moleculares, utilizadas em inseticidas, fungicidas, antibióticos e como potenciais substitutos para alguns princípios ativos de medicamentos (MENDES, 2011).

As tetrazinas são uma classe de heterociclos sintéticos orgânicos formados por um anel com 4 átomos de nitrogênio e um de carbono. O membro mais simples da classe é o tetrazolo. Os tetrazolos, são normalmente explosivos, são muito utilizado em resinas e como base para vários herbicidas. Outros tetrazolos são utilizados pelas suas propriedades explosivas ou combustível, como o tetrazol e 5-aminotetrazole, utilizados como geradores de gás na almofada de ar de veículos (SATCHELL *et al.*, 2002).

Metanotiol é um gás incolor da família dos tióis, gás que cheira a repolho podre. É uma substância natural que pode ser encontrada no sangue, cérebro e outros tecidos, animais ou seres humanos. Também é emitido pelo estrume, e também são encontrados em certos alimentos, tais como queijo. O metanotiol é utilizado principalmente como perfumador e como um aditivo em propano e gás natural, esses gases são frequentemente inodoros. O cheiro de metanotiol serve para detectar uma fuga, uma vez que se vaporiza rapidamente e se sente intensamente mesmo em pequenas quantidades. É utilizado na indústria de polímeros e na fabricação de alguns pesticidas. Também é convertido para dissulfureto de dimetilo (DMDS) que é utilizado para remover o alcatrão dos catalisadores na refinação do petróleo e usado como um aditivo no combustível de jato. O metanotiol é mais denso do que o ar e tende a se acumular em áreas confinadas. É classificado como extremamente inflamável e perigoso (SAAD, 2012; GAXOZI, 2012).

O ciclopropano é um gás inflamável, não tóxico, anestésico, incolor, com um odor semelhante ao do éter. Ele se liquefaz facilmente e é transportado em cilindros de aço como gás liquefeito sob sua própria pressão de vapor de cerca de 6,2 bar a 21°C. Ciclopropano é inflamável em mistura com ar e produtos oxidantes, possui aplicações muito limitadas, tem sido utilizado como anestésico inalatório. Em alguns casos especiais é usado como matéria prima em sínteses orgânicas (GAMA GASES, 2007).

Hidroxilamina é um composto formado pela substituição de um átomo de hidrogênio da amônia por um grupo hidroxilo. Não é encontrado livre na natureza. É incolor, inodoro e quando queimado no ar possui chama amarelada. Quando aquecido no estado anidro (desidratado), explode com grande violência, além de ser um poderoso redutor. Atua como um antídoto em envenenamento por organofosfatos utilizados como inseticidas ou gases, tal como o gás Sarin (TONDO, 2006).

Dissulfeto de carbono é liberado naturalmente na atmosfera através de várias fontes, incluindo os processos metabólicos de plantas, a decomposição de fezes de animais, de vulcões, e também um subproduto de processamento de petróleo e gás. Aproximadamente 1 milhão de toneladas (1.000 milhões quilogramas) de dissulfeto de carbono são produzidos anualmente para uso na indústria. Dissulfeto de carbono

tem um odor que se assemelha ao clorofórmio ou éter, é volátil e inflamável, não é considerado um gás de efeito estufa, nem é pensado para ser uma ameaça para o abastecimento de água ou a composição do solo. Ele está geralmente presente em concentrações suficientemente grandes para serem perigosos somente em ambientes industriais onde quantidades tóxicas do produto químico podem ser inaladas ou absorvidas através da pele (CETESB, 2015).

A cromatografia gasosa com espectrometria de massas (CG-EM) é eficaz para identificar quimicamente compostos orgânicos voláteis, a cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica (CG-TCD) para os demais gases (CO, CO₂, H₂, O₂, N₂) e cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG-FID) é eficaz em identificar a presença de hidrocarbonetos, CO, CO₂ e C.

Quadro 2. Compostos identificados na fração gasosa produzida na pirólise de lodo de esgoto

Item	T (min)	FM	PM	Composto	Área (%)
1	4.027	CH ₆ Si	46	Silane, methyl-	13.177
2	4.034	CH ₆ Si	46	Silane, methyl-	13.177
3	4.132	C ₇ H ₁₅ NO	129	Isoxazolidine, 4-ethyl-2,5-dimethyl-, cis-	9.641
4	4.404	C ₅ H ₁₀ N ₆	154	Tetrazolo [1,5]b 1,2,4-triazine 5,6,7,8-tetrahydro-6,7-dimethyl	6.123
5	4.410	C ₅ H ₁₀ N ₇	154	Tetrazolo[1,5-b]1,2,4-triazine,5,6,7,8-tetrahydro-6,7-dimethyl-	7.109
6	4.446	C ₅ H ₁₂	72	Pentane	2.963
7	4.452	C ₁₁ H ₁₈ O ₄	214	Oxalic acid, allyl hexyl ester	3.735
8	4.512	CH ₄ S	48	Methanethiol	11.171
9	4.517	CH ₄ S	48	Methanethiol	8.210
10	4.815	C ₅ H ₁₀	70	Cyclopropane,1,2-dimethyl-,trans-	0.603
11	4.820	C ₅ H ₁₀	70	Cyclopropane, 1,2-dimethyl-, trans-	0.766
12	4.892	C ₄ H ₆ N ₄	110	1,2,4,5-tetrazine,3,6-dimethyl-	7.354
13	4.895	C ₄ H ₆ N ₄	110	1,2,4,5-Tetrazine, 3,6-dimethyl-	7.901
14	5.034	C ₈ H ₉ N ₃ O ₄	211	butanenitrile, 2,3-dioxo-, dioxime, o,o'diacetyl-	2.433
15	5.036	C ₈ H ₉ N ₃ O ₄	211	Butanenitrile, 2,3-dioxo-, dioxime, o,o'diacetyl-	2.480
16	5.138	C ₅ H ₁₀	70	Cyclopropane, 1,2-dimethyl-, trans-	2.876
17	5.140	C ₅ H ₁₀	70	Cyclopropane, 1,2-dimethyl-, trans-	3.780
18	5.216	C ₅ H ₁₀	70	Cyclopropane, 1,2-dimethyl-, trans-	1.079

19	5.266	C ₄ H ₁₁ NO	89	Hydroxylamine, O-(2-methylpropyl)-	2.124
20	5.269	C ₄ H ₁₁ NO	89	hydroxylamine, O-(2-methylpropyl)-	2.972
21	5.367	C ₃ H ₁₀	70	Cyclopropane, 1,2-dimethyl-, trans-	1.329
22	5.369	C ₃ H ₁₀	70	Cyclopropane, 1,2-dimethyl-, trans-	1.862
23	5.477	C ₃ H ₁₀	70	Cyclopropane, 1,2-dimethyl-, trans-	0.597
24	5.478	C ₃ H ₁₀	70	Cyclopropane, 1,2-dimethyl-, trans-	0.892
25	5.549	C ₃ H ₁₀	70	Cyclopropane, 1,2-dimethyl-, trans-	1.385
26	5.550	C ₃ H ₁₀	70	Cyclopropane, 1,2-dimethyl-, trans-	1.308
27	5.730	CS ₂	76	carbon disulfide	0.515
28	6.395	C ₄ H ₁₁ NO	89	Hydroxylamine, O-(2-methylpropyl)-	1.161
29	6.400	C ₄ H ₁₁ NO	89	hydroxylamine, O-(2-methylpropyl)-	1.240
30	6.835	C ₇ H ₁₄ O	114	Oxirane, (1-methylbutyl)-	3.464
31	6.840	C ₆ H ₁₂	84	1-pentene,2-methyl-	3.302
32	7.026	C ₄ H ₆ NO	82	1H-pirazol, 3-metil-	0.979
33	7.080	C ₉ H ₂₀	128	Heptane, 2,2-dimethyl-	2.508
34	7.084	C ₉ H ₂₀	128	Heptano, 2,2-dimetil-	2.480
35	7.208	C ₅ H ₁₀ N ₆	154	Tetrazolo [1,5]b 1,2,4-triazine 5,6,7,8-tetrahydro- 6,7-dimethyl	0.702
36	7.261	C ₆ H ₁₂	84	2-Pentene, 4-methyl-, (Z)-	0.550
37	8.373	C ₆ H ₁₀	82	Cyclopentene, 3-methyl-	0.842
38	8.380	C ₆ H ₁₀	82	Cyclopentene, 3-methyl-	0.841
39	8.463	C ₆ H ₆	78	Benzene	2.646
40	8.469	C ₆ H ₆	78	Benzene	3.042
41	9.410	C ₇ H ₁₄	98	Cyclopentane, 1,2-dimethyl-, cis-	2.645
42	9.416	C ₇ H ₁₄	98	Cyclopentane, 1,2-dimethyl-, cis-	2.823
43	9.705	C ₇ H ₁₆	100	Hexane, 3-methyl-	2.213
44	9.711	C ₇ H ₁₆	100	Hexane, 3-methyl-	2.585
45	11.291	C ₇ H ₈	92	Cyclobutene, 2-propenylidene-	8.544
46	11.296	C ₇ H ₈	92	Spiro[2.4]hepta-4, 6-diene	4.054
47	11.462	C ₁₂ H ₂₀ O ₄	228	Oxalic acid, allyl heptyl ester	0.960
48	12.037	C ₇ H ₁₂ O	112	4-Pental, 2,2-dimethyl-	0.632

T(min) – Tempo de retenção em minutos **FM**- Formula molecular **PM**- Peso molecular

5 Análise estatística.

Tabela 4. Pirólise sem catalisador

Bio-óleo (%m/m)	Fração aquosa (%m/m)	Fração sólida(%m/m)	Fração gasosa(%m/m)
14,98475	14,7142	55,6055	13,7345
16,08035	15,3607	56,6052	13,8327
15,5996	15,0341	57,2853	11,7716

Tabela 5. Pirólise com catalisador

Bio-óleo (%m/m)	Fração aquosa(%m/m)	Fração sólida(%m/m)	Fração gasosa(%m/m)
15,9474	10,8572	57,3037	16,7532
15,2011	12,8849	58,4891	12,5454
15,9088	9,0075	57,6597	17,436

Quadro 3. Bio-óleo

Anova: fator único

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Com catalise	3	47,057	15,68	0,176
Sem catalise	3	46,66	15,55	0,301

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,0256	1	0,0256	0,107	0,759	7,708
Dentro dos grupos	0,956	4	0,2390			
Total	0,9819	5				

O efeito das variáveis estudadas no rendimento da bio-óleo durante a pirólise do lodo doméstico, como o teste F, mostra que o efeito da regressão não foi significativo ao nível de 95% de significância, pois $F_{cal} < F_{tab}$, isto indica que para o rendimento de bio-óleo a produção independe do catalisador empregado.

Quadro 4. Fração Aquosa

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Sem catalise	3	45,109	15,036	0,104
Com catalise	3	32,7496	10,916	3,761

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	25,459	1	25,456	13,17	0,022	7,708
Dentro dos grupos	7,7313	4	1,933			
Total	33,191	5				

O efeito das variáveis estudadas no rendimento da fração aquosa durante a pirólise do lodo doméstico, como o teste F, mostra que o efeito da regressão foi muito significativo ao nível de 95% de significância, pois $F_{cal} > F_{tab}$. Isso indica que para o rendimento da fração aquosa sofre grande influência do catalisador.

Quadro 5. Fração sólida

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Sem catalise	3	169,49	56,49	0,71
Com catalise	3	173,45	57,81	0,36

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
--------------------------	-----------	-----------	-----------	----------	----------------	------------------

Entre grupos	2,608	1	2,608	4,814	0,093	7,708
Dentro dos grupos	2,167	4	0,541			
Total	4,77	5				

O efeito das variáveis estudadas no rendimento da fração sólida durante a pirólise do lodo doméstico, como o teste F, mostra que o efeito da regressão não foi significativo ao nível de 95% de significância, pois $F_{cal} < F_{tab}$. Isso indica que para o rendimento da fração sólida a produção independe de catalisadores.

Quadro 6. Fração gasosa

Anova: fator único

RESUMO				
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Sem catalise	3	39,338	13,112	1,351
Com catalise	3	46,734	15,578	7,014

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	9,116	1	9,116	2,179	0,213	7,708
Dentro dos grupos	16,733	4	4,183			
Total	25,849	5				

O efeito das variáveis estudadas no rendimento de gás durante a pirólise do lodo doméstico, como o teste F, mostra que o efeito da regressão não foi significativo ao nível de 95% de significância, pois $F_{cal} < F_{tab}$. Isso indica que para o rendimento de gás a produção não influencia em quantidade com o uso de catalisadores. Entretanto, o fator mais importante a ser considerado na fração gasosa quanto à presença de CaO misturado ao lodo doméstico é a capacidade de redução nas emissões de CO_2 . Isso ocorre pela reação do $CO_2(g)$ com o $CaO(s)$ para formação de $CaCO_3(s)$. Quando há redução na emissão de CO_2 , há o aumento significativo do rendimento de H_2 e CO , gases que podem ser aproveitados em reações de Fischer-Tropsch. Com o aumento da temperatura também há formação

de hidrocarbonetos C2-C5. No entanto, o hidrocarboneto majoritário acima de 450 °C é o metano (TINGYU, *et al.*, 2000).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A biomassa se destaca como uma grande fonte de energia para o mundo, as tecnologias para exploração são inúmeras e devem ser desenvolvidos de uma forma que supra a necessidade da sociedade e ao mesmo tempo minimizem os impactos ambientais. O lodo proveniente dos esgotos domésticos passa ser um recurso viável para uso na produção de energia e derivados, porque é uma biomassa que vem sendo gerada em grandes quantidades, podendo ser um problema se mal gerida e depositada no meio ambiente.

Foi possível verificar a atividade catalítica do óxido de cálcio pela TG/DTG/DTA simultânea com o aumento da volatilização e craqueamento das substâncias orgânicas presentes no lodo de esgoto. E, dessa forma, a redução da fração sólida quando comparado à pirólise de lodo de esgoto sem adição de óxido de cálcio, evidenciando hidrocarbonetos que podem ser reaproveitados com excelente potencial para produção de energia.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDREOLI, C. V., VON SPERLING, M., FERNANDES, F. **Lodo de esgoto: Tratamento e disposição final**. Rio de Janeiro: Editora ABES, 2001.

ANDREOLI, C. V., TAMANIN, C. R., HOLSBACH, B., PEGORINI, E. S., NEVES, P. S. (2006). **Uso de lodo de esgoto na produção de substrato vegetal**. In:

ANI, F. N., ISLAN, M. N. (2000). **Techno-economics of rice husk pyrolysis, conversion with catalytic treatment to produce liquid fuel**. *Bioresource Technology*, 73, 67-75p.

Biossólidos - **Alternativas de uso de resíduos do saneamento**. Editora ABES (Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental), Rio de Janeiro, 398 p.

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

BETTIOL, W., CARVALHO, P. C. T., FRANCO, B. J. D. C. (1982). **Utilização do lodo de esgoto como fertilizante**. O Solo, v.75, 44-54p.

BRIDGWATER, T. **Biomass for energy**, Journal of Science of Food and Agriculture, 2006, 86, p.1755-1768.

CAMARGO, Fernando de Lima. **Estudo da pirólise rápida de bagaço de cana em reator de leito fluidizado borbulhante**. 2006. 293 f. Dissertação (Mestrado) - Unicamp, Campinas, 2006.

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.

CARDOSO, A.L. **Pirólise lenta de serragem de eucalipto para obtenção de bioóleo e carvão**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 68 p., 2004.

CHANG, C., SHIE, J., LIN, J., LIN, J., WU, C., LEE, D., CHANG, C. Major products obtained from the pyrolysis of oil sludge. **Energy & Fuels**, 14, p.1176-1183, 2006.

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

DUVIGNEAUD, P.; **A Síntese Ecológica**; Instituto Piaget; Lisboa, Portugal; 1980.

ENCYCLOPEDIA AIR LIQUIDE. **Lista de gases**: Metil Silano. Disponível em: <<http://encyclopedia.airliquide.com/encyclopedia.asp?languageid=9&GasID=456&CountryID=19>> Acesso em: 20 fev. 2015.

GAMA GASES. **Catálogo on line**: propriedade dos gases. 2007. Disponível em:

<http://www.gamagases.com.br/propriedades_ciclopropano.htm.> Acesso em: 20 fev. 2015.

GÓMEZ, E.O. **Estudo da pirólise rápida de Capim Elefante (*Pennisetum purpureum*) em leito fluidizado borbulhante mediante caracterização dos finos de carvão.** Revista Analytica, v.9, 2004.

GONZÁLEZ, J.F.; ROMÁN, S.; ENCINAR, 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.

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.

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

KARAYILDIRIM, T., YANIK, J., YUKSEL, B. (2006). **Characterisation of products from pyrolysis of waste sludges.** Energy Fuel, 85, 1498-1508p.

MENÉNDEZ, A.; GASCÓ, G.; Optimization of water desalination using carbon-based adsorbents. **Desalination**, v. 183, p. 249–255, 2005.

MENDES, B. L. M. **Redução, oxidação e cicloadição de compostos nitrogenados.** 2011. 165f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade de São Paulo. Lorena, 2011.

ONAY, O. **Influence of pyrolysis temperature and heating rate on the production of bio-oil and char from safflower seed by pyrolysis, using a well-swept fixed-bed reactor.** Fuel Processing Technology, v.88, p.523-531, 2007.

PEDROZA, M.M.; **Bio-óleo e biogás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo** . 2011. Tese (Doutorado em Química)-UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

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

PEDROZA, M. M .; SOUZA, J. F .; VIEIRA, G. E. G .; BEZERRA, MBD **Caracterização dos produtos da pirólise de lodo de esgoto em 1 kg / h em um reator de cilindro rotativo**. J.of Analyt. e Ap. Py., V. 105, p. 108-115 de 2013.

RUSSEL, J. B. **Química geral**. 2 ed. São Paulo: Makron Books, p. 1182, 2004.

SAAD, F. **Manutenção e suprimentos:** mercapto. 2012. Disponível em: <<http://www.manutencaoesuprimentos.com.br/conteudo/6946-o-que-e-mercaptano/>> Acesso em: 15 fev.2015.

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

SILVA, J. O., JONES, C. M., CHAVES, H. A. F., COELHO, J. M., DOURADO, F., SILVA, F. A. **Gestão estratégica de custos de produção do barril de petróleo**. VIII Congresso Nacional de Geologia. Braga, Portugal, 2010.

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

TINGYU, Z. *et al.*, Effect of calcium oxide on pyrolysis of coal in a fluidized bed. **Fuel Processing Technology**, v. 64, p. 271–284, 2000.

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.

TEIXEIRA, L. F. **Estudo do processo de pirólise termocatalítica como alternativa ao aproveitamento do lodo de esgoto doméstico**. 2014. 108 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia) – Universidade Federal do Tocantins. Palmas, 2014.

TONDO, D.W. **Catálise ácida geral intramolecular: reações de substituição nucleofílicas entre hidroxilaminas e 8-(dimetilamino)-1-naftil-dietilfosafato**. 2006. 60 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Santa Catarina. Florianópolis, 2006.

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

VIEIRA, G. E. G. (2000). **Resíduos da produção industrial de borracha (ETRI) e bebida (ETE) – Uma avaliação pela tecnologia de LTC**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal Fluminense. 322p.

VIEIRA, R. F. e SILVA, C. M. M. S. (2005). **Soil amendment with sewage sludge and its impact on soil microflora**. Brazilian Journal of Microbiology, v.34.

Vieira Neto, Délcio. **Estudo da Pirólise de lodo sanitário, visando sua valorização energética**. Dissertação de mestrado, Florianópolis, SC, 2012.

YANIK, J. et al. **Fast pyrolysis of agricultural wastes: Characterization of pyrolysis products**. **FuelProcessing Technology**, v. 88, n. 10, p. 942-947,2007.

Young Nam Chun,, Dae Won Ji and Kunio Yoshikawa.**Team for Hydrogen Production • Department of Environmental Engineering, Chosun University, 375 Seosuk,2012.**

WEBB, R. S., JOKELA, E. J., SMITH, W. H. (2000). **Recycling composted organic wastes on Florida's forest lands**. Series of the Department of Forest Resources and Conservation, Florida Cooperative Extension Service, Institute of Food and Agricultural Sciences, University of Florida.

ZHANG, B., XIONG, S., XIAO, B., YU, D., JIA, X. **Mechanism of wet sewage sludge pyrolysis in a tubular Furnace**. International Journal oh Hydrogen Energy, 36, p.355 – 363, 2011.

ANEXOS

Cromatogramas das pirólises feitas no Ledbio.

