



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

**ESTUDO DO PROCESSO DE PIRÓLISE PARA O APROVEITAMENTO
SUSTENTÁVEL DE LODO DIGERIDO DOMÉSTICO**

Aluna: Lígia Araújo Ramos Correia

Orientadora: Dra. Glaucia Eliza Gama Vieira

**PALMAS – TO
2013**



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

**ESTUDO DO PROCESSO DE PIRÓLISE PARA O APROVEITAMENTO
SUSTENTÁVEL DE LODO DIGERIDO DOMÉSTICO**

Aluna: Lígia Araújo Ramos Correia

Orientadora: Dra. Gláucia Eliza Gama Vieira

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

**PALMAS – TO
2013**

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

C824e Correia, Lígia Araújo Ramos
 Estudo do processo de pirólise para o aproveitamento sustentável de lodo digerido doméstico / Lígia Araújo Ramos Correia. - Palmas, 2013. 134f.

 Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Tocantins, Programa de Pós-Graduação em Agroenergia, 2013.
 Orientador: Prof^a. Dr^a. Glaucia Eliza Gama Vieira

 1. Lodo de Esgoto. 2. Pirólise. 3. Bio-óleo. 4. Caracterização. I. Vieira, Glaucia Eliza Gama (orientador). II. Universidade Federal do Tocantins. III. Título.

CDD 333.79

Bibliotecário: Paulo Roberto Moreira de Almeida
CRB-2 / 1118

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.



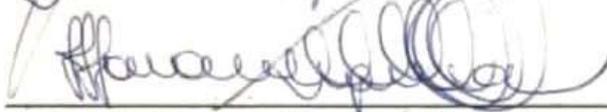
**UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE PALMAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM AGROENERGIA**

**ESTUDO DO PROCESSO DE PIRÓLISE PARA O APROVEITAMENTO
SUSTENTÁVEL DE LODO DIGERIDO DOMÉSTICO**

MESTRANDA: Lígia Araújo Ramos Correia

COMISSÃO EXAMINADORA


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


Prof^ª. Dr^ª Flávia Lucila Tonani Siqueira (Examinadora Interna - UFT)


Prof. Dr. Carlos Alberto da Silva Riehl (Examinador Externo - UFRJ)

Data da Defesa: 12/11/2013

As sugestões da Comissão Examinadora e as Normas PGA para o formato da
Dissertação foram contempladas


Dr^ª Gláucia Eliza Gama Vieira (Presidente)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, **José Araújo** e **Dorcelina Ramos** que me incentivaram e torceram por mim,

Ao meu esposo **Nelson Correia** companheiro que sempre me apoiou na realização deste trabalho.

Dedico

EPÍGRAFE

**Se podemos sonhar, também podemos
tornar nossos sonhos realidade.**

Walt D.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a **Deus**, que sempre me ampara, me fortalece e nada me deixa faltar e por ter me dado força para superar os obstáculos ao longo desses anos.

Aos meus pais **José Araújo** e **Dorça Ramos** pelo exemplo, incentivo, educação, dedicação e amor incondicional que me tornou a pessoa que sou hoje. Sempre me ajudaram e me acolheram. Amo muito vocês.

Ao meu esposo **Nelson Correia** que sempre esteve ao meu lado e me guiou nas horas de tormenta, pela paciência e amor, motivação e por sempre acreditar em mim.

Aos meus irmãos **Joyce**, **Junior Manoel**, **Suzy** e **Vitória Marinna** que sempre acreditaram e confiaram em mim e, em especial, **Vitória Marinna** que apesar de encontrarmos geograficamente separadas me apoiou nas horas difíceis e sempre esteve presente em todas as minhas decisões com carinho, atenção e amizade.

À minha orientadora professora Dra. **Glaucia Vieira** por acreditar que eu seria capaz de realizar esse trabalho e não me deixar desistir nos momentos mais difíceis. Pela orientação, amizade, paciência, oportunidade, confiança e por todos os ensinamentos ao longo da realização deste trabalho.

A toda minha família e amigos pela compreensão nos momentos de ausência

Ao meu cunhado **Marcelo Lemes** pela amizade e pelo grande apoio durante esta etapa.

Ao professor Dr. **Marcelo Pedroza** pela atenção, dedicação e auxílio nos momentos de dúvida.

Aos professores Dr. **Carlos Riehl** e Dra. **Flávia Siqueira** por aceitarem participar deste trabalho avaliando e colaborando para o seu aprimoramento.

Ao professor Dr. **Jo Dewck** da UFRJ por disponibilizar o laboratório e o equipamento de TG para realização das análises necessárias.

Aos professores Dr. **Emerson Adriano**, Dr. **Sérgio Donizeti**, Dr. **Érich Collicchio**, Dr. **Abraham Zuniga**, Dr. **Joenes Mucci**, Dr. **Márcio da Silveira**, Dra. **Yolanda Abreu**, Dr. **Tarso Alvim** e Dra **Solange Carreiro** do programa de mestrado em Agroenergia que me ajudaram a crescer e por todos os conhecimentos passados.

Aos meus colegas do Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustível – LEDBIO: **Evandro Reina**, **Wesley Mafra**, **Fernanda Rêgo**, **Reginaldo Paiva**, **Dyego Silveira**, **Radson Figueiredo**, **Ailton Yabeta**, **Liliane Carvalho**, **Carolina Barbosa**, **Daniela Rocha**, **Gezer Lamounier**, **Ricardo Kaminish** e, em especial, ao **Carlos Eduardo**, **Aymara Colen**, **Gerso Alexandre**, **Leandra Alencar**, **Luana Fagundes**, **Iara Silveira**, **Murillo Carvalho** e **Aderlânio Cardoso** que ajudaram diretamente na realização desse trabalho e fizeram parte da minha vida e carinhosamente sempre estarão guardados em minha memória e no meu coração. Meu eterno agradecimento a todos.

A FOZ/SANEATINS por disponibilizar o lodo da ETE Vila União na realização deste trabalho, por contribuir com algumas informações e confiar em nosso trabalho.

Aos funcionários da Universidade Federal do Tocantins pela assistência.

Aos meus colegas de mestrado, em especial **Patrícia** e **Nataly** pelas longas horas que passamos juntas estudando. Sentirei saudades.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq pela bolsa concedida durante a execução deste trabalho nos primeiros quatro meses de curso.

A todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para este trabalho.

SUMÁRIO

CAPÍTULO – I	13
OBTENÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL A PARTIR DO LODO DE ESGOTO DOMÉSTICO UTILIZANDO O PROCESSO DE PIRÓLISE	14
Resumo	14
Abstract.....	14
INTRODUÇÃO	15
Cenário energético.....	16
Esgotamento sanitário	17
Esgoto sanitário.....	18
Tratamento de esgoto	18
Lodo de esgoto.....	22
Processo de conversão térmica de lodo residual.....	23
Pirólise do lodo	25
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	26
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	27
CAPÍTULO – II	32
Objetivo Geral	33
Objetivos Específicos.....	33
CAPÍTULO – III	34
APLICAÇÃO DO PROCESSO DE PIRÓLISE DO LODO DE ESGOTO PARA OBTENÇÃO DE BIO-ÓLEO, FRAÇÕES AQUOSA, SÓLIDA E GASOSA.....	35
Resumo	35
Abstract.....	35
INTRODUÇÃO	36
MATÉRIAS E MÉTODOS	37
Coleta das amostras de lodo de esgoto	37
Preparação da amostra composta.....	37
Caracterização do lodo de esgoto.....	37
Análise imediata	37
Determinação do pH do lodo de esgoto.....	38
Poder Calorífico Superior (PCS) do lodo	38
Análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA) do lodo de esgoto	38
Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do lodo de esgoto	38
Extração do lodo de esgoto a partir do soxhlet.....	38
Cromatografia gasosa com espectrometria de massas (CG/EM)	38
Pirólise do lodo de esgoto.....	39
Planejamento experimental	40
Consumo de energia na pirólise do lodo de esgoto.....	41
RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	41
Caracterização do lodo de esgoto.....	41
Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) FTIR.....	43
Extração e cromatografia gasosa com espectrometria de massa (CG/EM) dos extratos do lodo de esgoto.....	44
Análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA).....	48

Avaliação do rendimento das frações obtidas durante a pirólise de lodo de esgoto	52
Custo de produção de bio-óleo em escala laboratorial	58
CONCLUSÃO	60
AGRADECIMENTOS	60
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60
CAPÍTULO IV	64
ANÁLISE QUÍMICA E FÍSICO-QUÍMICA DO BIO-ÓLEO OBTIDO A PARTIR DA PIRÓLISE DE LODO DE ESGOTO.....	65
Resumo	65
Abstract.....	65
INTRODUÇÃO	66
MATERIAIS E MÉTODOS	67
Coleta e preparação das amostras de lodo de esgoto	67
Pirólise do lodo de esgoto.....	67
Caracterização físico-química do bio-óleo	67
Densidade, viscosidade, pH e corrosão ao cobre das alíquotas de bio-óleo	67
Estimativa do poder calorífico (PC) do bio-óleo	67
Caracterização química do bio-óleo.....	68
Cromatografia gasosa com espectrometria de massas (CG/EM) do bio-óleo	68
RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	68
Caracterização físico-química do bio-óleo	68
Caracterização química do bio-óleo.....	71
CONCLUSÃO	76
AGRADECIMENTOS	77
REFERÊNCIAS.....	77
ANEXOS	80
ANEXO A - Compostos identificados no extrato do lodo de esgoto com solvente hexano e álcool	81
ANEXO B - Tabelas e gráficos da análise estatística de superfície de resposta e diagrama de pareto.....	82
ANEXO C - Cromatogramas de íons totais das amostras de bio-óleo	89
ANEXO D - Compostos identificados no bio-óleo.....	91
ANEXO E - Corrosão da tira de cobre Teste ASTM D 130.....	98
ANEXO F - Trabalhos publicados em anais de eventos	99
ANEXO G – Normas para publicação: Revista Liberato.....	133

APRESENTAÇÃO

O crescimento econômico mundial tem acarretado um rápido aumento na demanda energética e atualmente, esse crescimento de energia é de cerca de 2% ao ano. A atual matriz energética mundial é baseada principalmente em fontes não renováveis, tendo como principal matéria-prima o petróleo. A grande preocupação do uso dos combustíveis fósseis está relacionada à emissão de gases de efeito estufa que pode provocar mudanças climáticas globais causando grande impacto ambiental.

Além dos problemas ambientais causados pela queima dos combustíveis fósseis devido à pressão internacional para que se reduza a emissão de poluentes, o futuro da produção de petróleo, aliado ao aumento do consumo pelas economias emergentes, e questões políticas ligadas à dependência da importação de petróleo e segurança energética, faz com que sejam fundamentais o desenvolvimento e a produção sustentável de combustíveis a partir de fontes de energia alternativas, principalmente aquelas renováveis.

Aliado a isso têm-se pesquisado cada vez mais, novos combustíveis alternativos, sendo uma das possibilidades o uso de biomassa. O estudo da biomassa, como fonte alternativa de energia, foi intensificado depois da segunda metade do século XX em razão da sua natureza renovável, ampla disponibilidade, biodegradabilidade e baixo custo, aliada ao aumento da demanda por combustíveis e à conscientização ambiental.

No Brasil, o programa conhecido como Pró-álcool, foi desenvolvido entre as décadas de 1970 e 1980 durante uma forte crise de abastecimento de petróleo. A biomassa foi uma alternativa importante como fonte de carbono renovável na produção de etanol a partir da cana de açúcar. Atualmente, além do etanol tem-se a produção de biodiesel e uma busca por novas tecnologias para utilização da biomassa de forma sustentável na produção de energia.

Há diversas tecnologias para conversão de biomassa, os sistemas de conversão vêm sendo melhorados pela investigação tecnológica. O processo de pirólise tem sido um caminho viável para a gestão de resíduos agrícolas, industriais e urbanos como matérias-primas em processos diferenciados na produção de três frações com alto potencial energético.

A tecnologia da pirólise consiste na decomposição térmica do resíduo sólido, como o lodo de esgoto doméstico e são gerados produtos com valores agregados, tais como bio-óleo, gases e fração sólida, que tem elevado potencial energético. Quando aplicado o processo de pirólise nesse tipo de biomassa, o volume do lodo de esgoto reduz-se drasticamente e, desta forma, pode solucionar o problema das Estações de Tratamento de Esgoto no manejo de eliminação desse resíduo.

Os produtos que são gerados no processo pirolítico podem ser usados, tais como óleo, gases e carvão, como fonte de combustíveis ou utilizados para outras finalidades, como uma fonte de produtos químicos.

A fim de contribuir para a efetiva inserção da biomassa de lodo de esgoto na cadeia produtiva de biocombustíveis e insumo químico industrial, este trabalho foi elaborado com a finalidade de obter os produtos a partir da pirólise do lodo de esgoto doméstico da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) Vila União, localizada em Palmas-TO, visando à avaliação dos rendimentos das frações e caracterização de uma delas, a fração orgânica.

O trabalho foi dividido em cinco partes. Inicialmente, o capítulo I traz uma revisão bibliográfica acerca da crescente demanda de energia no mundo, do lodo de esgoto, pirólise e características gerais do bio-óleo com o título: ob-

tenção de biocombustível a partir do lodo de esgoto doméstico utilizando o processo de pirólise; o capítulo II trata os objetivos geral e específico de todo o trabalho; o capítulo III traz a caracterização físico-química do lodo de esgoto doméstico, o rendimento de extração com hexano e etanol, a determinação do poder calorífico, análise da composição química dos extratos e análise por termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e térmica diferencial (DTA) simultâneos, objetivando contribuir para o entendimento futuro do craqueamento do lodo de esgoto doméstico durante o processo de pirólise; o processo térmico, os rendimentos das frações líquida aquosa, líquida orgânica, sólida e gasosa, o balanço energético da pirólise em escala laboratorial; o capítulo IV mostra a caracterização química e físico-química do bio-óleo. A quinta parte compreende os anexos com tabelas e figuras que foram apresentadas nos capítulos, bem como trabalhos publicados em anais de eventos.

CAPÍTULO – I

OBTENÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL A PARTIR DO LODO DE ESGOTO DOMÉSTICO UTILIZANDO O PROCESSO DE PIRÓLISE

OBTAINING BIOFUEL FROM SEWAGE SLUDGE USING PYROLYSIS PROCESS

Lígia Araújo Ramos Correia¹ & Gláucia Eliza Gama Vieira²✉

Resumo

Com a crescente demanda de energia no mundo, a busca por novas fontes alternativas de energia tem motivado novos estudos por fontes energéticas renováveis que permitam substituir gradualmente os combustíveis fósseis, responsáveis por emissões de níveis de poluentes superiores aos associados aos biocombustíveis. O aumento populacional aliado à melhoria da eficiência do tratamento de esgoto implica diretamente o aumento da produção do lodo de esgoto, que é o principal resíduo sólido gerado nessas estações. O lodo de esgoto pode ser aplicado em processos tecnológicos, como a pirólise, a gaseificação e a combustão, para produção de energia alternativa. A pirólise é uma tecnologia promissora, favorece a produção de quatro frações quando aplicada ao lodo residual: bio-óleo (fração líquida orgânica), fração aquosa, fração sólida e gasosa, com elevado potencial combustível. Este artigo tem como objetivo avaliar o processo de pirólise aplicado a lodo residual doméstico como uma fonte alternativa de energia e identificar as condições de processo que resultaram em maiores rendimentos do bio-óleo produzido.

Palavras-Chave

Pirólise, Energia renovável, Lodo de esgoto, Bio-óleo

Abstract

With the growing demand for energy in the world, the search for new sources of energy have motivated new studies about renewable energy sources that allow us to replace fossil fuels gradually, as they are responsible for higher levels of pollutants emission if compared to biofuels. Population growth together with the improvement of sewage treatment efficiency, that directly impacts the growth of sewage sludge production, which is the main solid waste generated in the Sewage Treatment Stations. The sludge can be used in technological processes, like pyrolysis, gasification and combustion, in order to produce alternative energy. The pyrolysis applied in sludge is a promising technology that favor the production of four fractions: biooil (organic liquid fraction), water fraction, solid fraction and gas fraction, showing a high fuel potential. This paper aims to evaluate the pyrolysis process applied to domestic sludge as an alternative source of energy and identify the process conditions that resulted in better efficiency of the biooil produced.

Keywords

Pyrolysis, Renewable Energy, Sewage sludge, Bio oil

¹ Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustíveis - Universidade Federal do Tocantins - UFT. E-mail: ligiaquimica81@gmail.com, mestranda em Agroenergia UFT/TO. Fone: +556332328205

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

INTRODUÇÃO

A busca por novas fontes de energia alternativa que atendam as futuras necessidades da sociedade, juntamente com a ampliação da consciência ecológica e com o esgotamento das reservas de petróleo, torna a biomassa uma boa oportunidade por sua natureza renovável, ampla disponibilidade e biodegradabilidade como fonte na produção de biocombustíveis.

Os resíduos gerados nas mais variadas atividades econômicas vêm se tornando um problema com a crescente produção de produtos e serviços. Cada vez mais o setor industrial é pressionado a adotar técnicas de manejo dos resíduos, buscando benefícios energéticos e ambientais.

O tratamento do esgoto doméstico ocorre com a estabilização biológica que envolve a transformação parcial da matéria orgânica em um gás e na produção de um resíduo estabilizado com a ajuda das bactérias na ausência ou na presença do oxigênio que conduz a estabilização anaeróbia ou aeróbia do lodo de esgoto (GASCÓ et al., 2005; YAMAMOTO, 2001 *Apud* VIEIRA, 2004). Estima-se que a produção de lodo no Brasil está entre 150 a 220 mil toneladas por ano (PEDROZA et al., 2010; VIEIRA et al., 2011).

A destinação final do lodo de esgoto ocorre com a disposição em aterros sanitários e no solo, como fertilizante, que ocasiona contaminação do solo com metais pesados, ou é incinerado, podendo ocorrer liberação de dioxinas para a atmosfera (POKOO-AIKINS, 2010).

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.

Há diversas tecnologias para conversão de biomassa, entre elas estão os processos térmicos e biológicos. Nos processos biológicos, temos a produção de biogás, pelo processo de digestão anaeróbica, e a produção de etanol, pelo processo de fermentação alcoólica (KIMURA, 2009). Entre os processos de conversão térmicos, estão a combustão, a gaseificação, a liquefação e a pirólise. A combustão ocorre na presença de oxigênio produzindo vapor para geração de energia (KIMURA, 2009), já o processo de gaseificação é realizado à temperatura elevada, acima de 800 °C, gerando gases que podem ser aplicados para produzir aquecimento e eletricidade (KIMURA, 2009; VIEIRA, 2004). A liquefação e a pirólise são processos diferenciados, mas ambos decompõem termicamente os compostos orgânicos da biomassa em produtos líquidos, denominados bio-óleo (VIEIRA, 2004).

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 a pirólise 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 (PEDROZA et al., 2010).

Além de considerações de caráter regional, segundo as quais uma determinada biomassa pode ou não apresentar interesse energético, a investigação tecnológica tem melhorado continuamente os sistemas de conversão de biomassa, buscando ampliar suas possibilidades efetivas de utilização (TEIXEIRA; LORA, 2004).

O presente artigo discute o crescente aumento de resíduo urbano, tal como o gerado nas estações de tratamento de esgoto, o lodo de esgoto e a crescente demanda de energia no mundo. Uma alternativa para a destinação viável desse resíduo seria a aplicação do processo térmico – a pirólise na produção de produtos de valores energéticos.

Cenário energético

A energia, em seu sentido mais amplo, tem um papel fundamental para a sociedade, como elemento chave para a inclusão social, desenvolvimento sustentável e, conseqüentemente, melhoria da qualidade de vida da população.

O cenário demográfico adotado nos estudos de longo prazo acena para um aumento da população brasileira de 37 milhões de habitantes até o ano 2030, significando alcançar uma população total de aproximadamente 238 milhões de habitantes contra uma população atual de 201 milhões. Esse acréscimo da população demanda um consumo maior de energia (BRASIL, 2007).

A demanda energética está fortemente correlacionada com o crescimento econômico mundial. Atualmente, o crescimento do consumo mundial de energia é de cerca de 2% ao ano, e os recursos mundiais de petróleo são considerados suficientes para atender essa projeção até 2030 (MASON, 2007; SHAFIEE; TOPAL, 2009). Essa demanda tende a aumentar rapidamente em todo o mundo. Em 2006, o consumo foi de 85 milhões de barris de combustível por dia e deverá aumentar para 107 milhões de barris de combustível por dia em 2030. Com a redução da reserva do combustível fóssil, há uma busca por combustíveis alternativos (REVELLAME et al., 2010).

Nesse cenário, o consumo de energia aumentará de 12.467 milhões de toneladas equivalentes de petróleo (Mtep) em 2008 para 14.765 milhões de Mtep em 2020 (Tabela 1). Mais de 70% desse crescimento deverá vir de países em desenvolvimento (IEA, 2010). Outras fontes de energia renováveis aumentaram consideravelmente desde 1980 e aumentarão de 82 milhões de Mtep, em 2008, para 196 milhões de Mtep, em 2020.

Tabela 1 - A demanda mundial de energia por fonte de energia (Mtep)

Fonte de energia	1980	2000	2008	2020
Carvão	1792	2292	3286	4124
Óleo combustível	3107	3655	4320	4654
Gás	1234	2085	2586	3046
Nuclear	186	676	723	920
Hidroelétrica	148	225	276	389
Biomassa e resíduos	749	1031	1194	1436
Outras renováveis	12	55	82	196
Total mundial	7228	10.018	12.467	14.765

Mtep, milhões de toneladas de óleo equivalente de petróleo

Fonte: Agência Internacional de Energia (2010)

Há pesquisas em todo o mundo em outros recursos energéticos seguros para substituir os combustíveis fósseis. Além do esgotamento futuro desses combustíveis, outro ponto crítico é a questão ambiental, pois são responsáveis pelo efeito estufa devido à liberação de dióxido de carbono e outros gases, como o enxofre e o nitrogênio, para a atmosfera (GOLDEMBERG, 2006).

Fontes de combustíveis fósseis não são renováveis e poderão se esgotar no futuro próximo, então há uma necessidade urgente para alternativas de recursos energéticos renováveis com pouco ou nenhum impacto ambiental (SHAFIEE; TOPAL, 2009; SIDDIQUEE; ROHANI, 2011).

Os biocombustíveis são, de forma geral, combustíveis produzidos a partir de fontes renováveis (biomassa) com rotas tecnológicas peculiares a cada matéria-prima. De acordo com o Ministério de Minas e Energia, os biocombustíveis são produzidos a partir da biomassa, isto é, de fontes renováveis – produtos vegetais ou compostos de origem animal (BRASIL, 2007).

Os fluxos de energia de biomassa são associados aos biocombustíveis e são apresentados de acordo com a origem da matéria que os constituem (TEIXEIRA; LORA, 2004). As fontes alternativas desses biocombustíveis são provenientes de plantas (aquáticas e terrestres), resíduos florestais e da agropecuária (bagaço de cana-de-açúcar, esterco), óleos vegetais (buriti, babaçu, mamona, dendê, soja), resíduos urbanos (aterro sanitário, lodo de esgoto) e alguns resíduos industriais (da indústria madeireira, de alimentos e bebidas, de papel e celulose, beneficiamento de grãos) (FONTES et al., 2009).

Biomassa pode ser definida como toda matéria orgânica produzida a partir de processos bioquímicos: florestas, resíduos da agricultura, processos industriais agrícolas e resíduos das atividades humanas e industriais (lodo de estação de tratamento de efluentes industriais e domésticos) (BRANDÃO et al., 1999 *Apud* VIEIRA, 2004). A biomassa é uma importante fonte de energia para muitos países e considerada como a maior fonte renovável de energia, podendo ser usada de forma ambientalmente sustentável (BRIDGWATER et al., 2002; FAAIJ et al., 2005).

O lodo de esgoto, resíduo sólido gerado nas estações de tratamento de efluente líquido doméstico e industrial continuamente em nossa sociedade, pode ser aproveitado de forma mais eficiente e promissora. Como alternativa, processos pirolíticos vêm sendo aplicados a resíduos sólidos desde a década de 1980, a fim de transformar a energia química contida nesses materiais em produtos diversificados (fração aquosa, gasosa, orgânica e sólida), com potencial na obtenção de energia (VIEIRA, 2004).

Esgotamento sanitário

A história do saneamento sanitário está correlacionada com o crescimento populacional das cidades e com os problemas da saúde pública, em que começou a assentar nas cidades, pelas civilizações da época nos tempos mais remotos, a preocupação da coleta das águas servidas, conhecidas hoje por esgoto sanitário. Em 3750 a.C., já se tinha notícia da construção de galerias de esgotos em Nipur (Índia) e na Babilônia. Em 3100 a.C., já existiam manilhas de cerâmicas para essa finalidade. Na Roma Imperial, eram feitas ligações diretas das casas até os canais, por se tratar de uma iniciativa de cada morador, nem todas as casas apresentavam essas benfeitorias (NUVOLARI, 2011). São inúmeras as doenças que podem ser transmitidas pela falta da disposição adequada de esgoto sanitário. A Inglaterra, o berço da revolução industrial, foi a que mais sofreu com as ocorrências trágicas de epidemias devido à migração das pessoas do campo para a cidade sem ao menos contar com a necessária infraestrutura urbana para receber esse contingente populacional. Com isso, foi o primeiro país a iniciar pesquisas e adotar as necessárias medidas saneadoras (NUVOLARI, 2011).

No final do século XIX, já se observava, devido à urbanização e às crescentes atividades industriais, a degradação dos corpos hídricos, sendo iniciado, nessa época, o tratamento de esgoto. Esse tratamento visava, exclusivamente, à remoção de sólidos sedimentáveis presentes no esgoto. Mas somente a partir do século XX foram implantados processos biológicos para a remoção mais completa do material orgânico, que constitui uma fração importante de lodo (MOCELIN, 2007).

Nas cidades brasileiras, salvo alguns casos isolados, somente a partir da década de 1970 começou a ocorrer maior avanço na área do saneamento (NUVOLARI, 2011). Cerca de 40% da população urbana é atendida por rede coletora de esgoto sanitário. Atualmente, do volume coletado apenas cerca de 40% recebe tratamento adequado (TELLES; COSTA, 2010).

Esgoto sanitário

O crescimento populacional sem o respectivo desenvolvimento de infraestrutura para abastecimento de água, coleta e tratamento de esgoto compromete a saúde e o bem estar público. No Brasil, a maior parte do esgoto sanitário gerado é lançada aos corpos receptores sem tratamento (ANDREOLI; PINTO, 2001).

O esgoto sanitário, segundo a norma brasileira NBR 9648 (ABNT, 1986), é o despejo líquido constituído de esgoto doméstico e industrial, água de infiltração e a contribuição pluvial parasitária.

Ainda segundo a mesma norma, esgoto doméstico é o despejo de líquido resultante do uso da água para higiene e necessidade fisiológicas humanas; esgoto industrial

é o despejo de líquido resultante dos processos industriais, respeitados os padrões de lançamento estabelecidos; água de infiltração é toda água proveniente do subsolo, indesejável ao sistema separador e que penetra nas canalizações; e contribuição pluvial parasitária é a parcela do deflúvio superficial inevitavelmente absorvida pela rede de esgoto.

O esgoto doméstico é gerado a partir da água de abastecimento com impurezas orgânicas e minerais sob a forma de material dissolvido e não dissolvido (suspenso e sedimentáveis) que variam segundo hábitos e costumes de cada localidade. Os principais componentes dos esgotos são: proteínas, ureia, açúcares, ácidos graxos, gorduras e compostos inorgânicos (IMHOFF et al., 1996 *Apud* CARVALHO, 2009; NUVOLARI, 2011; VIEIRA, 2000).

O esgoto é composto por uma parcela de água (99,9%) e uma parcela mínima de impurezas (0,1%), que inclui sólidos orgânicos e inorgânicos, suspensos e dissolvidos, bem como os micro-organismos, principalmente as bactérias que decompõem e se alimentam da matéria carbonácea (Tabela 2) (ANDREOLI; PINTO, 2001; MELLO, 2007; TELLES; COSTA, 2010).

Tabela 2 - Composição simplificada dos esgotos sanitários

Média	Descrição
99,9% de água	Água de abastecimento utilizada na remoção do esgoto das residências
0,1% de sólidos	Sólidos grosseiros
	Areia
	Sólidos sedimentáveis
	Sólidos dissolvidos

Fonte: Telles e Costa (2010)

Tratamento de esgoto

O tratamento do esgoto se resume na busca eficiente da remoção dos poluentes nele contidos e o sistema para o tratamento é escolhido de acordo com suas características (TELLES; COSTA, 2010).

Os processos mais conhecidos são realizados por tratamento biológicos por serem naturais mais baratos e mais confiáveis do que outros, sendo empregados processos biológicos aeróbios e anaeróbios. De acordo com a Figura 1, entre os diversos processos, os reatores anaeróbios representam 15% do tipo de tratamento utilizado no Brasil (PNS, 2000). Há alguns sistemas que utilizam meios químicos para a purificação do efluente, mas, como o Brasil é um país privilegiado pelo clima (AISSE, 2000 *Apud* CARVALHO, 2009), precipitação bem delimitada, grande incidência solar, como é caso da maioria dos municípios brasileiros (MELLO, 2007), isso favorece o crescimento e o desenvolvimento de micro-organismos, potencializando a purificação das águas residuárias por sistemas biológicos. Em sistemas biológicos de tratamento de esgoto, normalmente as bactérias são responsáveis pela degradação ou pela estabilização da matéria orgânica (TELLES; COSTA, 2010). Além disso, esse sistema se apresenta como uma

solução devido ao baixo custo de energia, à baixa produção de lodo e à eficiente remoção de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO) (MELLO, 2007).

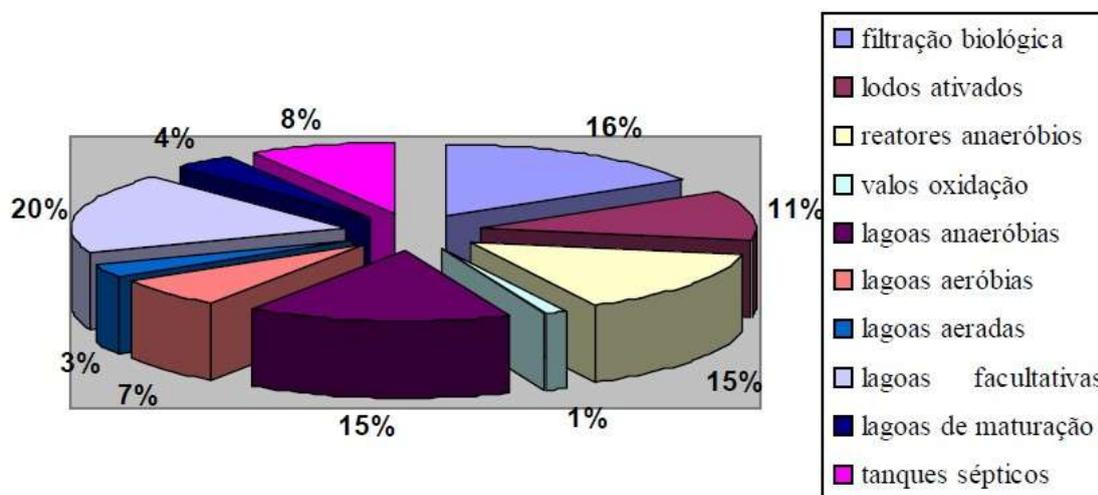


Figura 1 - Tipos de processo de tratamento de esgoto utilizado no Brasil

Fonte: PNS (2000)

Para o tratamento do esgoto é utilizado tratamento prévio ou preliminar, no qual são removidos os sólidos grosseiros e a areia. Na sequência, o esgoto passa por um tratamento primário, visando à remoção dos sólidos que sedimentam pelo próprio peso e por fim o tratamento secundário (ou tratamento biológico), para remoção dos sólidos finamente particulados e sólidos dissolvidos (TELLES; COSTA, 2010). Caso necessário, pode incluir o tratamento terciário considerando a relação custo/benefício que objetiva a remoção de poluentes específicos (tóxicos e compostos não biodegradáveis) ou ainda a remoção complementar de poluentes não suficientemente removidos no tratamento secundário (MELLO, 2007).

A Figura 2 apresenta a ilustração do funcionamento da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) Vila União, localizada em Palmas, Tocantins. O sistema é composto por tratamento primário (grade, caixa de areia e caixa de gordura), secundário com um reator RAFA (Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente) ou UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) que tem um volume de 3.128 m³, altura de 7,8 m e um diâmetro de 22,6 m e terciário em uma lagoa facultativa. Após os tratamentos, o lodo segue para o leito de secagem, e o efluente final é lançado no Córrego Água Fria, localizado nas proximidades da ETE (CARVALHO, 2009; COLÉN, 2011; VIEIRA et al., 2011).



Figura 2 - Ilustração do funcionamento da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) Vila União, localizada em Palmas, Tocantins, Brasil.

Fonte: Colen (2011)

O tratamento preliminar ou tratamento prévio é composto de grades, caixas de areia e caixas de gorduras. Esse tipo de tratamento destina-se principalmente à remoção de sólidos grosseiros, detritos minerais (areia), com mecanismos básicos de ordem física. Além disso, remove materiais flutuantes e carregados e, por fim, óleos e graxas. No gradeamento, ficam retidos os sólidos grosseiros em suspensão e corpos flutuantes, tais como: latas, preservativos, garrafas plásticas, sacos, panos, papelão etc. (COLEN, 2011; TELLES; COSTA, 2010).

A caixa de areia remove a areia e outros detritos minerais inertes e pesados (entulhos, seixos, partículas de metal, carvão etc) contidos nos esgotos. Tais partículas vão para o fundo do tanque, enquanto os sólidos orgânicos, cuja velocidade de sedimentação é bem mais lenta, permanecem em suspensão, seguindo para o tratamento biológico da ETE. Nesse processo, a gordura, por apresentar menor densidade que o esgoto, fica retida na parte superior da caixa (caixa de gordura) e então é recolhida manualmente para seu tratamento e disposição final. Os resíduos sólidos, gerados no tratamento preliminar, são tratados com cal e dispostos em valas localizadas na própria estação (COLEN, 2011; TELLES; COSTA, 2010; VIEIRA et al., 2011).

Após tratamento preliminar, o esgoto é conduzido a uma estação elevatória, que tem como finalidade bombear esgoto bruto, por meio do conjunto motor/bomba, até o reator RAFA (Figura 3) (COLEN, 2011).

No Reator Anaeróbico de Fluxo Ascendente (RAFA), como mostra a Figura 3, as bactérias que crescem aderidas a uma camada suporte reduzem a carga orgânica do esgoto formando a biomassa. A biomassa cresce dispersa no meio e forma pequenos grânulos, que por sua vez, tendem a servir de meio suporte para outras bactérias. O reator é constituído por uma câmara inferior de digestão e por um dispositivo superior para separação de gases formados - metano e gás carbônico, sólidos e líquidos (COLEN, 2011; MELLO, 2007).

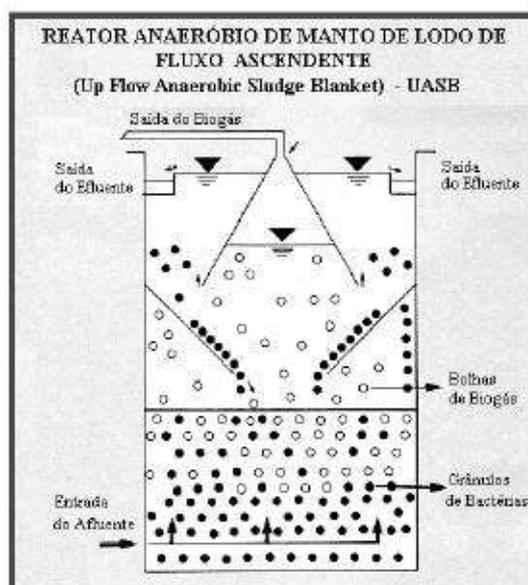


Figura 3 - Desenho esquemático do Reator RAFA

Fonte: Mello (2007)

A fase líquida é o efluente líquido que sai após o seu tratamento, com eficiência aproximada de 60% a 80% de remoção de DBO (VON SPERLING, 1996). A fase gasosa é o biogás gerado no processo anaeróbico. A formação contínua desse biogás na ETE Vila União é queimada (Figura 4) a todo instante (PEDROZA, 2012) para evitar o mau cheiro por causa do gás metano (NUVOLARI, 2011), já a fase sólida é o lodo mais pesado gerado no compartimento de digestão, cuja idade normalmente é de 30 dias ou mais (MELLO, 2007).



Figura 4. Queimador de biogás da ETE Vila União

Fonte: Pedroza (2011)

Na ETE Vila União, o tratamento biológico e híbrido envolve dois sistemas de tratamento, um Reator RAFA e outro seguido da Lagoa Facultativa (Figura 2, pág. 20). No reator, acontece a conversão da matéria carbonácea em compostos mais simples. Na lagoa, além dessa conversão, há interesse pelo tratamento dos nutrientes (nitrogênio e fósforo) que não é possível no tratamento anaeróbico (CARVALHO, 2009; COLEN, 2011).

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

Lodo de esgoto

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

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).

A produção de lodo de esgoto aumentou consideravelmente em função do crescimento no percentual de domicílios ligados à central de estações de tratamentos ocasionado em decorrência da urbanização e da industrialização (ANGERBAUER et al., 2008; GASCÓ et al., 2005).

Instalações de tratamento de águas residuais de plantas nos EUA produziram mais de 6,2 milhões de toneladas de lodo seco a cada ano (DUFRECHE et al., 2007). Seis plantas de tratamento de esgoto em Londres e Canadá produziram $3,8 \times 10^5$ m³ de lodo residual em 2008 (ANGERBAUER et al., 2008).

Segundo Santos et al. (1997), a produção de “biossólidos” da SABESP, na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), passará de 100 toneladas/dia (base seca) para 615 toneladas/dia em 2005 e 800 toneladas/dia em 2015. Segundo esse mesmo autor, o volume do lodo produzido na RMSP corresponde a 93% do total produzido no Estado, sendo que o interior e o litoral contribuem com 5 e 2%, respectivamente.

A Estação de Tratamento de Esgotos (ETE) denominada Vila União, localizada no bairro Vila União, na cidade de Palmas (Tocantins), de responsabilidade da Companhia de Saneamento do Tocantins (Foz/Saneatins), produz o lodo biológico gerando no reator RAFA uma quantidade média que varia entre 33,6 e 50 m³ de lodo por mês (PEDROZA, 2011; VIEIRA, et al., 2011).

Todos os indícios sugerem que a produção de lodo continuará a aumentar e uma solução adequada para o escoamento da quantidade produzida se faz necessário (THIPKHUNTHOD et al., 2006). Os métodos mais comuns para lidar com o problema são incineração, uso agrícola e eliminação em aterros sanitários (THIPKHUNTHOD et al., 2006; VIEIRA et al., 2011). A eliminação do lodo no oceano foi muito utilizada em cidades litorâneas, mas recentemente, essa prática tem sido proibida, devido aos danos ambientais ocasionados (COLEN, 2011; SHEN et al., 2003).

A disposição do lodo na agricultura como fertilizante tende ser cada vez menos utilizada, devido ao problema da acumulação de metais pesados no solo, o que poderá comprometer a cadeia alimentar com a contaminação desses metais no solo (ANGERBAUER et al., 2008; PEDROZA et al., 2011; VIEIRA, 2004)

O processo de incineração é relativamente caro e gera emissões de gases, contendo furanos e dioxinas, pode contaminar o solo, a água e o ar (PEDROZA et al., 2011; SIDDIQUEE; ROHANI, 2011). É um processo extensamente utilizado em alguns países da Europa e principalmente no Japão, onde há uma controvérsia em relação aos impactos ambientais e aos efeitos na saúde humana (JINDAROM et al., 2007).

A eliminação do lodo em aterros sanitários é a forma mais comum para o lodo de esgoto das ETES brasileiras (PEDROZA et al., 2010). Tem como inconveniente o grande volume de lodo produzido e a disponibilidade de área do aterro, pois nele também são destinados outros resíduos sólidos urbanos, e essa prática gera a diminuição da vida útil dos aterros (COLEN, 2011; PEDROZA et al., 2011; SHEN et al., 2003).

O resíduo produzido em estações de tratamento de esgoto, denominado genericamente de lodo de esgoto, é um problema não só brasileiro, mas de âmbito mundial e necessita de uma destinação final segura, tanto ambiental como sanitariamente (ANDREOLI; PINTO, 2001; VIEIRA, 2004; VIEIRA et al., 2009; VIEIRA et al., 2011).

Uma alternativa viável para a gestão do lodo e o desafio de sua disposição é seu uso como fonte de matéria-prima na obtenção de biocombustíveis (bio-óleo) a partir da aplicação de processo térmico como a pirólise. Dessa forma, o lodo pode ser considerado uma fonte alternativa e renovável de energia (CORREIA et al., 2012a; CORREIA et al., 2012b; LUTZ et al., 2000; ROMEIRO et al., 2002; SIDDIQUEE; ROHANI, 2011; SILVA et al., 2012; VIEIRA, 2004; VIEIRA et al., 2009; VIEIRA et al., 2011).

O lodo de esgoto é considerado uma biomassa, pois é composto por matéria orgânica e, por meio do processo de conversão de pirólise, gera um óleo com características que pode enquadrá-lo como um combustível para aplicação direta em relação ao seu reaproveitamento energético (PEREIRA et al.; VIEIRA, 2004).

Processo de conversão térmica de lodo residual

Processos de conversão da biomassa geralmente envolvem redução do conteúdo de água do material, resultando no acréscimo simultâneo de seu poder térmico e de seu potencial de preservação e melhorando as características de manuseio da biomassa, tornando-a, por exemplo, um fluido, que pode ser tanto gás quanto líquido (KIMURA, 2009). Os sistemas de conversão de biomassa vêm sendo melhorados pela investigação tecnológica, verificando a existência ou não de processos confiáveis e operações para produção de combustíveis de uso mais genérico e buscando ampliar suas possibilidades efetivas de utilização que tenham viabilidade econômica em cada processo (TEIXEIRA; LORA, 2004).

O uso de biomassa como fonte alternativa pode trazer benefícios ao ambiente, pois o biocombustível proveniente da conversão da biomassa gera significativamente menos emissão de gases de efeito estufa do que os combustíveis fósseis (COLEN, 2011; HUBER et al., 2006). A biomassa apresenta um teor desprezível de enxofre e nitrogênio, que gera emissões de SO₂ e NO_x muito baixas quando comparadas a qualquer outro combustível fóssil convencional (QI et al., 2007).

Madeira e outras biomassas podem ser tratadas de várias formas diferentes para produzir combustíveis. Geralmente esses métodos são divididos em biológicos e térmicos (Figura 5). Os principais processos biológicos de conversão são a fermentação e a digestão anaeróbica. Entre os processos térmicos de conversão, destacam-se a pirólise, a gaseificação, a combustão e a liquefação (KIMURA, 2009).

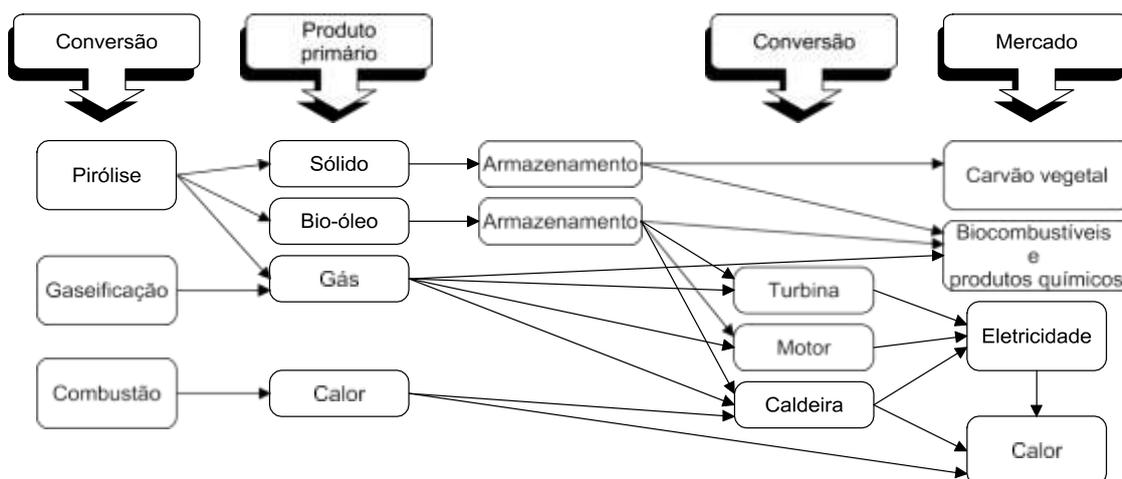


Figura 5 - Produtos da conversão térmica da biomassa

Fonte: Bridgwater (2012)

A fermentação é um processo biológico anaeróbico em que os micro-organismos conhecidos como leveduras convertem os açúcares de plantas como a beterraba, a batata, o milho e, principalmente, a cana-de-açúcar em álcool. O produto final é composto por etanol e metanol, em menor proporção, e pode ser utilizado como combustível puro ou adicionado à gasolina, em motores de combustão interna. O processo de digestão anaeróbica da biomassa ocorre na ausência de ar e consiste na decomposição da biomassa pela ação de bactérias, que, ao decompor o material, produz um biogás composto por metano e dióxido de carbono (KIMURA, 2009).

Entre os processos térmicos de conversão de biomassa, a combustão é realizada em altas temperaturas na presença abundante de oxigênio, produzindo vapor e, assim, geração de energia (Figura 5). Quanto maior o teor de carbono e hidrogênio, melhor será a eficiência da combustão na liberação de energia (KIMURA, 2009). O processo de gaseificação é a conversão do carvão mineral, carvão vegetal, biomassa e outros materiais, operando numa faixa de temperatura elevada, que varia entre 800 °C e 1.200 °C (BRIDGWATER et al., 2002), resultando na obtenção de gás. Esse gás é uma mistura de CO, H₂, CH₄, CO₂ e N₂, cujas proporções variam de acordo com as condições do processo e podem ser aplicados para produzir aquecimento e eletricidade como mostra a Figura 5 (KIMURA, 2009).

A liquefação é um processo termoquímico utilizado para converter macromoléculas em moléculas menores em produtos líquidos, com auxílio de catalisadores, numa faixa de temperatura entre 200 °C e 350 °C, mais baixa que os processos pirolíticos tradicionais (550° C) (BRIDGWATER, 2001 *Apud* VIEIRA, 2004).

No processo de pirólise, a decomposição térmica da biomassa é realizada em atmosfera inerte, nas faixas de temperatura 350 °C a 800 °C, dando origem a três fases: uma sólida, o carvão vegetal; outra gasosa, não condensável; e, por fim, uma fase líquida, composta por duas frações, uma aquosa e outra oleosa, conhecida por bio-óleo (VIEIRA, 2004). A proporção relativa dessas fases varia em função da temperatura, do processo e do tipo de reator empregado (KIMURA, 2009).

Vieira (2004) desenvolveu em seu trabalho o processo aperfeiçoado da primeira planta piloto de conversão térmica, que se trata de um processo termoquímico em modo contínuo (Figura 6), em atmosfera inerte, com uma faixa de temperatura que fica entre 350-400 °C, o que favorece um consumo de energia menor. O objetivo era otimizar o rendimento em óleo. Esse processo foi aplicado ao lodo residual a fim de avaliar a produção de óleo, a fração sólida, aquosa e gasosa e a composição química da fração oleo-

sa. A planta piloto construída tem capacidade para processar uma massa de lodo residual máxima de 100 kg a cada 20 minutos de operação e produzir uma faixa de rendimento em óleo entre 20 L e 40 L. Também vem sendo aplicada a diversas biomassas de origem urbana, industrial e agrícola procurando-se, por meio da conversão térmica, transformá-las em produtos de potencial valor comercial.



Figura 6 - Processo aperfeiçoado de conversão térmica - Planta piloto Empresa de beneficiamento de resíduos localizada em Magé-RJ

Fonte: Vieira (2004)

Pirólise do lodo

A pirólise de lodo de esgoto em atmosfera inerte, livre de oxigênio, a baixas temperaturas (450-550 °C), é um meio alternativo para a utilização dessa biomassa na geração de energia e diminuição dos impactos causados pela disposição inadequada do lodo (VIEIRA, 2004).

É um processo constituído por uma série de reações complexas, nas quais o calor fornecido à biomassa provoca ruptura e recombinações de ligações químicas e de interações físicas, fracionando, assim, a estrutura molecular da biomassa e, liberando compostos de carbono na forma líquida, sólida e gasosa (DINIZ, 2005). A fração líquida é conhecida como bio-óleo; a fração sólida, como biossólido; e/ou carvão e a gasosa, como gases não condensáveis. Esses compostos são gerados em diferentes proporções, dependendo dos parâmetros de operação que podem ser otimizados para a maximização de um produto, por exemplo, a produção de gases, que é maior em temperaturas elevadas (DOMÍNGUEZ et al., 2004; INGUANZO et al., 2001; LUTZ et al., 2000; ROMEIRO et al., 2002; SILVA et al., 2012; VIEIRA, 2004; VIEIRA et al., 2009; VIEIRA et al., 2011).

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

O carvão pirolítico pode ser ativado por gaseificação parcial a uma temperatura em torno de 900-1.500 °C (VIEIRA et al., 2009) e utilizado como filtro, aplicado para purificações de processos industriais, assim como em ETAs (VIEIRA, 2000). Carvalho (2012) estudou a ativação física do carvão obtido a partir da pirólise do lodo de esgoto e obteve o melhor resultado da área superficial do carvão ativado 89,01 m²/g no experimento FSA 08 no reator com fluxo de N₂ e vapor de água (ativação física), a 600°C, 5 °C/min por 60 minutos. Já Vieira (2004) obteve o melhor valor 312 m²/g da área superficial do carvão ativado na temperatura de 500 °C durante 60 minutos entre as amostras estudadas em seu trabalho.

O carvão também pode ser utilizado como um sólido combustível (sem ativação) em caldeiras e fornos tubulares, fornos comerciais (pizzaria, padaria, etc.) e uso doméstico (lareiras e churrasqueiras). Além disso, pode substituir o carvão ativado comercial na remoção de metais pesados e substâncias orgânicas tóxicas de efluentes (PEDROZA, 2011; VIEIRA, 2000, 2004; VIEIRA et al., 2009; VIEIRA et al., 2011).

A fração gasosa possui alto poder calorífico e é composta por hidrocarbonetos de até 6 carbonos, hidrogênio, CO e CO₂ (PEDROZA, 2011). Fontes (2009), em seu estudo da pirólise de leito fluidizado, usou três tipos de lodo de Estações de Tratamento de Esgoto diferentes e obteve como fração gasosa CO, CO₂, H₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₂, C₂H₆, etc.. Entre os gases produzidos a percentagem de H₂ é fortemente influenciada pela quantidade de umidade presente na amostra de lodo de esgoto. O gás de síntese (CO e H₂) é representativo na mistura e pode ser empregado em processos químicos (síntese do metanol, da amônia e reações do Tipo Fischer-Tropsch para obtenção de gasolina ou mesmo diesel) (PEDROZA, 2011).

O bio-óleo pode ter diversas aplicações industriais dependendo de sua composição química, que varia de acordo com a origem do lodo, mas no geral é constituído por hidrocarbonetos e ácidos graxos em proporções diferentes (ALEXANDRE, 2013; COLLEN, 2011; CORREIA et al., 2012b; LEAL, 2010; MAFRA, 2012; SILVA, 2012; ROMEIRO et al., 2002; VIEIRA, 2000, 2004; VIEIRA et al., 2009; VIEIRA et al., 2011). Pode conter mais de 200 compostos identificados com alto valor energético (PEDROZA, 2011) e apresenta ausência de compostos sulfurados, o que aponta para a possibilidade de aplicação desse produto como biocombustível (PEDROZA, 2011). Os compostos do bio-óleo podem ser agrupados nas seguintes classes: n-alcanos e 1-alcenos; hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos monoaromáticos, compostos aromáticos contendo nitrogênio e oxigênio; nitrilas alifáticas e aromáticas; ácidos carboxílicos; cadeia longa de amida alifática e esteroides (PEDROZA et al, 2011, PEDROZA, 2011; SÁNCHEZ et al., 2009).

Comercialmente, o bio-óleo pode ser utilizado como combustível na caldeira, em substituição do óleo diesel, nas aplicações estáticas e na produção de calor, ligantes na fabricação de briquetes siderúrgicos, emulsões para asfalto, aditivos de gasolina e óleo diesel e na produção de produtos químicos (HUBER et al., 2006; PEDROZA, 2011; VIEIRA, 2004). Além disso, com o bio-óleo, é possível produzir compostos para aditivos e aroma de alimentos como a alilsiringol (que custa US\$ 1.000,00 por kg), siringaldeído e siringol (ambos custam US\$ 400,00 por kg) (PEDROZA, 2011). Sendo um produto líquido, a vantagem do bio-óleo é a facilidade de armazenamento e viabilidade no transporte (VIEIRA et al., 2009).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O emprego do lodo residual em processo térmico contribui para a diversificação do plano energético brasileiro. A análise do processo de pirólise mostrou que há potencial de emprego das frações geradas como combustível e/ou produção de produtos quím-

nicos. No sistema pirolítico, podem ser otimizadas as condições operacionais para o aumento do rendimento do produto de interesse, seja o bio-óleo, carvão ou gases. O bio-óleo é o combustível mais promissor para futuros usos comerciais. As frações produzidas apresentam baixos níveis de compostos sulfurados, o que mostra a importância desta nova fonte de energia no aspecto ambiental.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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.

ANDREOLI, C. V.; PINTO, M. A. T. Introdução. In: ANDREOLI, C. V. (Coord.). **Resíduos sólidos do saneamento: processamento, reciclagem e disposição final**. Rio de Janeiro: RiMa/ABES, 2001. p. XXI-XXIV.

ANGERBAUER, C.; SIEBENHOFER, M.; MITTELBACH, M.; GUEBITZ, G. M. Conversion of sewage sludge into lipids by *Lipomyces starkeyi* for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 3.051-3.056, May. 2008.

BOOCOCK, D. G. B.; KONAR, S. K.; MACKAY, A.; CHEUNG, P. T. C.; LIU, J. Fuels and chemicals from sewage sludge: 2. The production of alkanes and alkenes by pyrolysis of triglycerides over activated alumina. **Fuel**, Toronto, v. 71, p. 1.291-1.297, Nov. 1992.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia, Secretaria de Planejamento e Desenvolvimento Energético: Colaboração Empresa de Pesquisa Energética. **Matriz Energética Nacional 2030**. Brasília: MME – EPE, 2007.

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

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

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

CARVALHO, M. B. **Avaliação do processo de ativação física e da capacidade de adsorção da fração sólida obtida a partir da pirólise de lodo de esgoto digerido doméstico**. 2012. 98 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia) – Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2012.

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

CORREIA, L. A. R.; ALEXANDRE, G. P.; CAMPOS, C. E. A.; VIEIRA, G. E. G. Caracterização química de extratos de lodo de esgoto anaeróbio – aplicação na geração de energia alternativa na cidade de Palmas – TO. In: XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 19, 2012, Búzios-RJ. **Anais**. Búzios-RJ: Associação Brasileira de Engenharia Química – ABEQ, 2012a. p. 12.217-12.226.

CORREIA, L. A. R.; ALEXANDRE, G. P.; MAFRA, W. A.; CAMPOS, C. E. A.; VIEIRA, G. E. G. Caracterização química do bio-óleo obtido a partir da pirólise do lodo de esgoto da ETE Vila União. In: I Simpósio Nacional de Agroenergia, II Seminário de Agroenergia da UFT, 1, 2012, Palmas-TO. **Anais**. Palmas-TO: Mestrado em Agroenergia da UFT, 2012b.

DINIZ, J. **Conversão térmica de casca de arroz a baixa temperatura: produção de bioóleo e resíduo sílico-carbonoso absorvente**. 2005. 185 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2005.

DOMÍNGUEZ, A.; MENÉNDEZ, J. A.; INGUANZO, M.; PIS, J. J. Investigations into the characteristics of oils produced from microwave pyrolysis of sewage sludge. **Fuel**, Oviedo, p. 1007-1020, Nov. 2004.

DUFRECHE, S.; HERNANDEZ, R.; FRENCH, T.; SPARKS, D.; ZAPPI, M.; ALLEY, E. **J. Am. Oil Chem. Soc**, v. 84, p. 181–187. Jan. 2007.

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

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

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

GENOVESE, A. L.; UDAETA, M. E. M.; GALVÃO, L. C. R. **Aspectos Energéticos da Biomassa como Recurso no Brasil e no Mundo**. AGRENER GD. Campinas – São Paulo, 2006.

GOLDEMBERG, J. The promise of clean energy. **Energy Policy**, v. 34, p. 2.185-2.190, May. 2006.

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysis, and engineering. **Chemical Reviews**, Valencia, v. 106, p.4.044-4.098, Feb. 2006.

INGUANZO, M.; MENÉNDEZ, J. A.; FUENTE, E.; PIS, J. J. Reactivity of pyrolyzed sewage sludge in air and CO₂. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Oviedo, v. 59, p. 943-954, Aug. 2001.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **Energy poverty: how to make modern energy access universal?** Paris: OECD/IEA, 2010.

JARDÉ, E.; MANSUY, L.; FAURE, P. Organic markers in the lipidic fraction of sewage sludges. **Water Research**, v. 39, p. 1.215-1.232, Apr. 2005.

JINDAROM, C.; MEEYOO, V.; KITTYANAN, B.; RIRKSOMBOON, T.; RANGSUNVIGIT, P. Surface characterization and dye adsorptive capacities of char obtained from pyrolysis/gasification of sewage sludge. **Chemical Engineering Journal**, Thailand, v. 133, p. 239-246, Sep. 2007.

KIMURA, L. M. **Uma contribuição à pirólise de biomassa: avaliação de alguns resíduos da agroindústria como fonte de energia alternativa**. 2009. 105 f. Dissertação (Mes-

- trado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009.
- LEAL, E. R. M. **Aplicação do processo de pirólise lenta ao lodo de esgoto adicionado de óxido de cálcio e ferro para obtenção de bio-óleo combustível**. 2010. 257 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia) – Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2010.
- LUTZ, H.; ROMEIRO, G. A.; DAMASCENO, R. N.; KUTUBUDDIN, M.; BAYER, E. Low temperature conversion of some Brazilian municipal and industrial sludges. **Bioresource Technology**, Tubingen, v. 74, p. 103-107, Jan. 2000.
- MAFRA, W. A. **Caracterização química por CG/EM do bio-óleo obtido a partir da pirólise de lodo de estação de tratamento de esgoto doméstico**. 2012. 158 f. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2012.
- MASON, J. E. World energy analysis: H₂ now or later? **Energy Policy**, v. 35, p. 1.315-1.329, May. 2007.
- MELLO, E. J. R. **Tratamento de esgoto sanitário - avaliação da estação de tratamento de esgoto do Bairro Novo Horizonte na cidade de Araguari – MG**. 2007. 99 f. Monografia (Especialização em Engenharia Sanitária) – União Educacional Minas Gerais, Uberlândia, 2007.
- MOCELIN, C. **Pirólise de lodo de esgoto sanitário: produção de adsorvente e óleos combustíveis**. 2007. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2007.
- NBR 9648. – Estudo de concepção de sistemas de esgoto sanitário – procedimento. Rio de Janeiro: ABNT, 1986.
- NUVOLARI, A. (Coord.). **Esgoto sanitário: coleta, transporte, tratamento e reuso agrícola**. 2. ed. São Paulo: Blucher, 2011.
- PEDROZA, M. M.; VIEIRA, G. E. G.; SOUSA, J. F.; PICKLER, A. C.; LEAL, E. R. M.; MILHOMEM, C. C. Produção e tratamento de lodo de esgoto – uma revisão. **Revista Liberato**, Novo Hamburgo, v. 11, p. 89-188, Nov. 2010.
- PEDROZA, M.M. **Bio-óleo e Biogás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo**. 2011. 237 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.
- PEDROZA, M. M.; VIEIRA, G. E. G.; SOUSA, J. F. Chemical characteristics of sewage sludge produced in Brazil. **Revista Aidis**, Natal, v. 4, p. 35-47, Dec. 2011.
- PNS - PESQUISA NACIONAL DE SANEAMENTO. **BIO - Revista Brasileira de Saneamento e Meio Ambiente**, Rio de Janeiro: ABES, ano XI, n. 22, p. 28-31. 2002.
- PEREIRA, R. G.; ROMEIRO, G. A.; DAMASCENO, R. N.; SENRA, P. M. A. Obtenção de óleo combustível e carvão a partir de resíduo industrial utilizando o processo de conversão a baixa temperatura. In: ICTR 2004 – Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia em Resíduos e desenvolvimento sustentável, 2004, Florianópolis-SC. **Anais...** Florianópolis-SC: Instituto de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável – ICTR, 2004.
- POKOO-AIKINS, G.; HEATH, A.; MENTZER, R. A.; MANNAN, M. S.; WILLIAM, J. R.; EL-HALWAGI, M. M. A multi-criteria approach to screening alternatives for converting sewage sludge to biodiesel. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, Texas, v. 23, p. 412-420, Jan. 2010.

- QI, Z.; JIE, C.; TIEJUN, W.; YING, X. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. **Energy conversion and Management**, Guangzhou, v. 48, p. 87-92, Jan. 2007.
- REVELLAME, E.; HERNANDEZ, R.; FRENCH, W.; HOLMES, W.; ALLEY, E. Biodiesel from activated sludge through *in situ* transesterification. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, v. 85, p. 614-620, May. 2010.
- ROMEIRO, G. A.; SILVEIRA, C. T. I.; MONTEGGIA, L. O.; BAYER, E.; KUTUBUDDIN, M. Low Temperature Conversion of Sludge and Shaving from Litter Industry. **Water Science and Technology**, Niterói, v. 46, n. 10, p. 277-283, Jan. 2002.
- SANCHEZ, M. E.; MENÉNDEZ, J. A.; DOMÍNGUEZ, A.; PIS, J. J.; MARTÍNEZ, O.; CALVO, L. F.; BERNAD, P. L. Effect of pyrolysis temperature on the composition of the oils obtained from sewage sludge. **Biomass and Bioenergy**, Oviedo, v. 33, p. 933-940, Mar. 2009.
- SANTOS, H. F.; TSUTIYA, M. T.; MIKI, M. K.; EBERT, R.; DELATORRE, C.; FURUKAWA, N. A.; MAYOR, M. S.; KAMIYAMA, H.; MACEDO, L. S.; MORAES, I. P. S. **Critérios para o uso agrícola dos biosólidos de ETEs da SABESP**. Relatório Interno - Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo, 1997.
- SHAFIEE, S.; TOPAL, E. When will fossil fuel reserves be diminished? **Energy Policy**, v. 37, p. 181-189, Sept. 2009.
- SHEN L.; ZHANG, D. K. An experimental study of oil recovery from sewage sludge by low-temperature pyrolysis in a fluidized-bed. **Fuel**, v. 82, p. 465-472, Mar. 2003.
- SIDDIQUEE, M. N.; ROHANI, S. Lipid extraction and biodiesel production from municipal sewage sludges: a review **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 1.067-1.072, Nov. 2011.
- SILVA, L. C. A. **Estudo do processo de pirólise de lodo de esgoto em reator de leito fixo em escala laboratorial**. 2012. 66 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia) – Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2012.
- SILVA, R. V. S.; ROMEIRO, G. A.; VELOSO, M. C. C.; FIGUEIREDO, P. A.; FERREIRA, A. F.; GONÇALVES, M. L. A.; TEIXEIRA, A. M.; DAMASCENO, R. N. Fractions composition study of the pyrolysis oil obtained from sewage sludge treatment plant. **Bioresource Technology**, Niterói, v. 103, p. 459-465, Oct. 2012.
- TEIXEIRA, F. N.; LORA, E. E. S. Suprimento Energético para Termelétricas. In: LORA, E. E. S.; NASCIMENTO, M. A. R. (Org.). **Geração termelétrica: planejamento, projeto e operação**. Rio de Janeiro: Interciência, 2004. cap. 2, p. 31-86. v. 1.
- TELLES, D. D.; COSTA, R. P. (Coord.). **Reuso da água: conceitos, teorias e práticas**. 2. ed. São Paulo: Blucher, 2010.
- THIPKHUNTHOD, P.; MEEYOO, V.; RANGSUNVIGIT, P.; KITIYANAN, B.; SIEMANOND, K.; RIRKSOMBOON, T. Pyrolytic characteristics of sewage sludge. **Chemosphere**, Bangkok, v. 64, p. 955-962, Feb. 2006.
- VIEIRA, G. E. G. **Resíduos da produção industrial de borracha (ETRI) e bebida (ETE) – Uma avaliação pela tecnologia de LTC**. 2000. 323 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2000.
- VIEIRA, G. E. G. **Fontes alternativas de energia – processo aperfeiçoado de conversão térmica**. 2004. 185 f. Tese (Doutorado em Química Orgânica) – Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2004.

VIEIRA, G. E. G.; ROMEIRO, G. A.; SELLA, S. M.; DAMASCENO, R. N.; PEREIRA, R. G. Low temperature conversion (LTC) – an alternative method to treat sludge generated in an industrial wastewater treatment station – batch and continuous process comparison. **Bioresource Technology**, Niterói, v. 100, p. 1.544-1.547, Oct. 2009.

VIEIRA, G. E. G.; PEDROZA, M. M.; SOUSA, J. F.; PEDROZA, C. M. O processo de Pirólise como alternativa para o aproveitamento do potencial energético de lodo de esgoto – uma revisão. **Revista Liberato**, Novo Hamburgo, v. 12, p. 01-106, Jun. 2011.

VON SPERLING, M. **Princípios básicos do tratamento de esgotos - Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. Belo Horizonte: UFMG, 1996. v. 2.

CAPÍTULO – II

OBJETIVOS

Objetivo Geral

- Avaliar a aplicação do processo de pirólise em escala de bancada ao lodo de esgoto digerido na Estação de Tratamento de Esgoto Vila União, na cidade de Palmas-TO, em condições variadas de tempo de residência, temperatura e taxa de aquecimento, a fim de obter os melhores rendimentos para formação de bio-óleo, fração aquosa, fração sólida e gasosa.

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, nas condições variadas de tempo de residência, temperatura e taxa de aquecimento.
- Avaliar e identificar o rendimento ótimo do bio-óleo nas condições de processo estudadas.
- Avaliar o custo da produção de bio-óleo em escala laboratorial.
- Caracterizar o bio-óleo por CG/EM.
- Identificar os principais compostos orgânicos presentes no bio-óleo.
- Realizar a caracterização físico-química (densidade, pH, viscosidade e poder calorífico) do bio-óleo.
- Avaliar o potencial energético do bio-óleo.

CAPÍTULO – III

APLICAÇÃO DO PROCESSO DE PIRÓLISE DO LODO DE ESGOTO PARA OBTENÇÃO DE BIO-ÓLEO, FRAÇÕES AQUOSA, SÓLIDA E GASOSA

APPLYING THE PYROLYSIS PROCESS ON SEWAGE SLUDGE TO OBTAIN BIOOIL, WATER, SOLID AND GAS FRACTIONS

Lígia Araújo Ramos Correia¹ & Gláucia Eliza Gama Vieira² 

Resumo

A pirólise é uma das formas de aproveitamento dos resíduos que gera produtos como bio-óleo, fração aquosa, fração sólida e fração gasosa com utilidades diversas, tanto para fins energéticos como produtos para indústria química. Neste trabalho, estudou-se a caracterização e a pirólise do lodo de esgoto, usando um reator de leito fixo como forma de se obterem produtos de maior valor energético. Os valores encontrados na caracterização físico-química do lodo de esgoto foram: teor de umidade 6,85%, cinzas 33,33%, material volátil 54,99%, pH 6,9 e PCS 21,80 MJ.kg⁻¹ e extração do lodo em Soxhlet com solvente hexano (6,47%) e etanol (6,67%) com a finalidade de observar composição química dos mesmos. Na composição química dos extratos pela cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC/MS), foram encontrados hidrocarbonetos, esteróis, amins, compostos oxigenados, como álcool e aldeído. Para o processo de pirólise, foram utilizados 50 g de lodo para cada ensaio, e investigou-se o efeito das variáveis em diferentes temperaturas (450, 500 e 550 °C), tempos (120, 150 e 180 min) e taxas de aquecimento (10, 20 e 30 °C/min) no rendimento dos produtos obtidos da pirólise. O rendimento máximo de bio-óleo foi da ordem de 15,88% obtido nas condições de temperatura de 500 °C, tempo 150 min e taxa de 20 °C/min com saldo líquido positivo de US\$ 34.93 ton⁻¹. A fração gasosa obteve o maior rendimento com o aumento da temperatura e do tempo. O maior rendimento obtido para a fase sólida foi em condições de baixa temperatura e o aumento do tempo.

Palavras-Chave

Pirólise, Lodo de esgoto, Rendimento, Caracterização

Abstract

The pyrolysis is one the the ways to use waste that generate products such as bio-oil, water, solid and gas fractions which have several uses, for energy purposes as well as for chemical industry. This study investigated characterization and pyrolysis of the sewage sludge, using a fixed-bed reactor as a way to obtain products with higher energetic value. The values for the physic-chemical characterization of sewage sludge were: humidity 6,85%, ashes 33,33%, volatile material 54,99%, pH 6,9 and PCS 21,80 MJ.kg⁻¹ and sludge extraction in Soxhlet with hexane solvent (6,47%) and ethanol (6,67%) aiming to check the chemical composition of them. In the chemical composition by gas chromatography coupled with mass spectrophotometry (GC/MS), we found out hydro-carbonates, esters, amines, oxygenates, such as alcohol and aldehyde. For the pyrolysis process, we used 50 g of sludge for each test, and we investigated variable effects within different temperature (450, 500 and 550 °C), time (120, 150 and 180 min) and heating levels (10, 20 and 30 °C/min) to the yield obtained by the pyrolysis

¹ Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustíveis - Universidade Federal do Tocantins - UFT. E-mail: ligiaquimica81@gmail.com, mestranda em Agroenergia UFT/TO. Fone:+556332328205.

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

process. The maximum yield of the bio-oil was of 15,88%, obtained within a temperature of 500 °C, time of 150 min and heating level of 20 °C/min with a positive net balance of US\$ 34.93 ton⁻¹. The gas fraction obtained better yield when rising temperature and time. Regarding the solid fraction greater result was observed in lower temperature and longer period of time.

Keywords

Pyrolysis, Sewage sludge, Yield, Characterization

INTRODUÇÃO

Devido ao aumento do número de instalações de Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) e ao surgimento de novas plantas de tratamento avançadas, a produção de lodo de esgoto no país vem aumentando. Estima-se que atualmente esteja entre 150 a 220 mil toneladas por ano, poderia superar 400 mil toneladas por ano caso os esgotos fossem totalmente tratados no país (PEDROZA et al., 2010). O lodo de esgoto é um resíduo rico em matéria orgânica e sua composição pode variar conforme as características do esgoto, da época do ano e do processo de tratamento empregado primários e secundários nas estações de tratamento de águas residuais.

No Brasil, a forma mais comum da eliminação final do lodo é em aterros sanitários por ser o método mais oportuno e barato. Mas, a elevada carga orgânica do lodo agrava ainda mais o problema com o manejo do lixo urbano. Outros métodos também apresentam algumas limitações. O uso do lodo na área agrícola como fertilizante torna-se inviável devido à presença de metais pesados com risco de contaminação do solo, e o processo de incineração é relativamente caro e gera emissões de gases, contendo furanos e dioxinas, além de suas cinzas para atmosfera, solo e água.

Processos biológicos e termoquímicos vêm se estabelecendo como formas promissoras para obter combustíveis e produtos químicos a partir de biomassa (FONTES et al., 2009). Nos processos biológicos, temos a produção de biogás, pelo processo de digestão anaeróbica (KIMURA, 2009). Entre os processos de conversão térmicos, estão a combustão, a gaseificação, a liquefação e a pirólise.

Entre esses processos, a pirólise do lodo aponta um caminho promissor para aproveitamento energético e, destaca-se por favorecer a otimização das condições do processo para maximizar o rendimento do produto desejado. A pirólise consiste na decomposição térmica da biomassa e são gerados produtos com valores agregados, tais como bio-óleo, gases e fração sólida, que tem elevado potencial energético. Quando aplicado ao lodo de esgoto, reduz-se drasticamente o seu volume, e os metais pesados ficam retidos na matriz carbonácea, tornando mais resistente à lixiviação, com um menor risco de contaminação do solo e/ou corpo hídrico (FONTES et al., 2009; LEAL, 2010; PEDROZA et al., 2010; POKORNA et al., 2009; SILVA, 2012; VIEIRA, 2000; VIEIRA, 2004).

Neste trabalho, o estudo das condições do processo de pirólise aplicado ao lodo de esgoto anaeróbico da Estação de Tratamento de Esgoto Vila União na cidade de Palmas-Tocantins foi realizado a fim de avaliar o rendimento das frações orgânica, aquosa, sólida e gasosa, considerando diferentes parâmetros de processo: temperatura, tempo e taxa de aquecimento e o custo da produção de bio-óleo em escala laboratorial. O lodo de esgoto foi analisado por características físico-químicas: FT-IR, análises imediatas, TG, poder calorífico e características químicas: GC/MS do extrato do lodo a fim de caracterizá-lo e discutir a influência da composição do lodo no processo de pirólise.

MATÉRIAS E MÉTODOS

Coleta das amostras de lodo de esgoto

As amostras foram coletadas semanalmente na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) Vila União no município de Palmas-TO (Figura 1) 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.

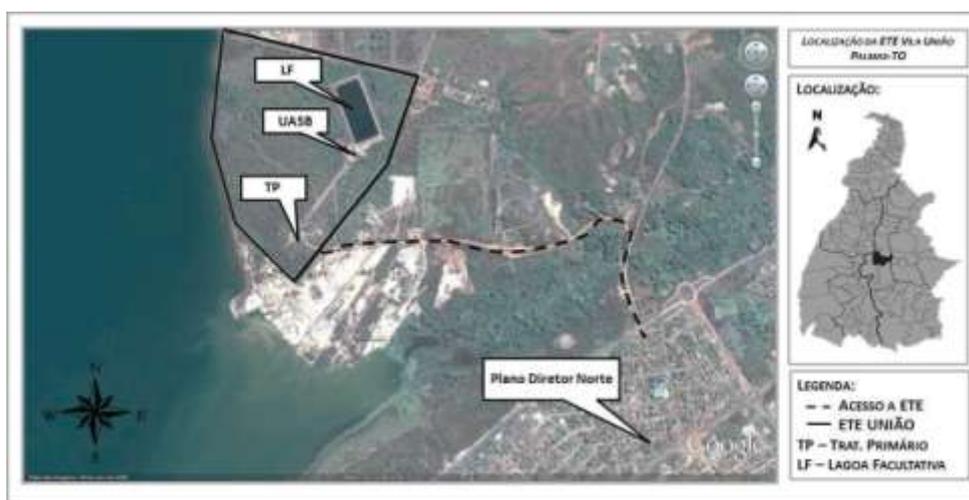


Figura 1 - Mapa da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) Vila União

Fonte: Carvalho (2012)

Preparação da amostra composta

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

Caracterização do lodo de esgoto

Análise imediata

Os procedimentos analíticos usados na determinação da análise imediata do lodo residual são apresentados na Tabela 1.

Os métodos utilizados para determinação de umidade, material volátil e cinzas foram os ASTM *International* (*American Society for Testing and Materials* – Sociedade Americana de Testes e Materiais)

Tabela 1 - Métodos analíticos aplicados na caracterização do lodo de esgoto

Variável analítica	Método analítico
Umidade	ASTM D 3173-85
Cinzas	ASTM D 2415-66
Material volátil	ASTM D 2415-66
Carbono fixo*	-

*Valor obtido por diferença

Determinação do pH do lodo de esgoto

O pH foi medido em suspensão de uma mistura lodo:água nas proporções 1:5 m/v descrito na literatura (YUAN *et al.*, 2011). Para isso, foi utilizado o equipamento pHmetro modelo MB10 da marca Marte com eletrodo combinado Ag/AgCl e precisão relativa de 0,01% (Fe).

Poder Calorífico Superior (PCS) do lodo

O PCS do lodo bruto foi determinado em bomba calorimétrica Parr 1341, modelo 1241. A combustão foi efetuada em excesso de O₂ e pressão de 20 a 30 atm.

Análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA) do lodo de esgoto

As análises termogravimétricas para as amostras de lodo residual foram realizadas no Laboratório de Análises Térmicas do DPI/EQ/UFRJ, num analisador simultâneo TG/DTA, equipamento TA *Instruments*, modelo SDT 2960, acoplado a uma bomba de vácuo. Cerca de 5 mg de lodo de esgoto foi aquecido a partir da temperatura de 30 °C até 1.000 °C com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, sob atmosfera de oxigênio e atmosfera de nitrogênio a uma vazão do fluxo do gás de 100 mL.min⁻¹, utilizando cadinho de alumina para cada análise. O *software* TA *Instruments* (*Software Universal Analysis*) fornece as curvas termogravimétrica (TG), derivadas das curvas de termogravimetria (DTG) e análise térmica diferencial (DTA). A obtenção das derivadas das curvas de termogravimetria (DTG) permitiu avaliar os eventos de perdas de massa característicos de cada amostra analisada para a taxa de aquecimento programada.

Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do lodo de esgoto

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) detecta a presença de grupos funcionais. Os espectros de infravermelho abrangendo a região de 4.000 – 400 cm⁻¹ foram obtidos em espectrofotômetro FTIR., Varian 2000, modelo Scimitar Séries. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente em pastilhas sólidas de brometo de potássio (KBr) e foram adquiridos com resolução de 4 cm⁻¹ e 32 scans/min.

Extração do lodo de esgoto a partir do soxhlet

A extração sólido-líquido com soxhlet por 12 h foi executada segundo metodologia descrita por Vieira (2000), utilizando como solvente hexano P.A (190 mL) e álcool etílico (190 mL). Pesou-se 10 g do lodo da amostra composta e realizou-se a extração com hexano, em triplicata. Depois, outra amostra de lodo foi pesada (10g) e realizada a extração com o solvente álcool, também em triplicata. Ao final de cada etapa da extração, o solvente foi evaporado em rota- evaporador, sendo obtidos os extratos apolares e polares, respectivamente das amostras de lodo. Posteriormente, foram realizadas as análises de GC/MS. As amostras dos extratos foram imediatamente injetadas no cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas por impacto de elétrons e analisador da fonte iônica (CG-EM-IE), equipamento Varian 2200, configuração adequada para sua análise.

Cromatografia gasosa com espectrometria de massas (CG/EM)

As amostras dos extratos do lodo em hexano e álcool etílico foram preparadas da seguinte maneira: 40 mg foram pesados em frascos de 15 cm³ e adicionados 80 µL de MSTFA (*N*-metil-*N*-(trimetilsilil)trifluoroacetamida), após agitados permaneceram em repouso por 15 minutos em temperatura ambiente e diluídos a 1 cm³ com diclorometano.

Para a realização das análises do extrato do lodo em hexano e álcool etílico no CG-EM Varian 2200, foi utilizado hélio como gás de arraste, com fluxo na coluna de 1 mL min⁻¹, temperatura do injetor 300°C, razão 1:20, coluna capilar (30 m x 0,25 mm) com fase estacionária (VF-5ms) de 0,25 µm (5% fenil 95% metilsilicone). O programa de temperatura foi:

temperatura inicial de 40 °C, isoterma por 5 min, aumentou de 40 °C para 300 °C a 5 °C.min⁻¹ e isoterma por 30 min.

No espectrômetro de massas, as temperaturas do manifold, da fonte iônica e da linha de transferência foram de 60, 190 e 200 °C, respectivamente. Para a injeção da amostra, foi utilizado injetor automático CP – 8400, foi injetado 1µL das amostras.

Os picos foram identificados com o auxílio da database de espectros de massa da Biblioteca NIST - *National Institute of Standards and Technology*.

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 2).

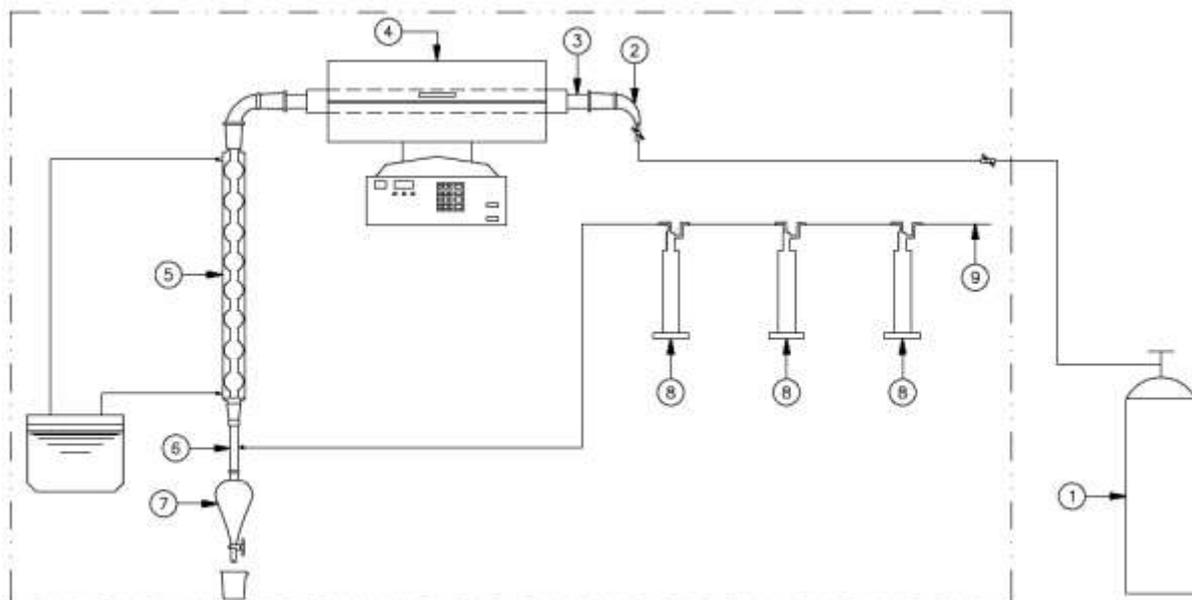


Figura 2 - Desenho esquemático da unidade de pirólise em escala laboratorial do LEDBIO – UFT usada no processamento de Lodo de Esgoto: (1) cilindro de nitrogênio; (2) cabeça de entrada de gás inerte; (3) tubo reator de quartzo; (4) forno; (5) condensador de bolas; (6) junta de saída de gases; (7) funil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

A biomassa empregada neste estudo, lodo de esgoto digerido, passou por processo de secagem em estufa a 70 °C até peso constante antes do experimento. Em cada experimento, foi utilizada uma quantidade de 50 g de lodo e colocada no centro da zona quente do reator de quartzo. Entre a amostra localizada no centro, foram usadas lãs de quartzo para evitar que o lodo escoasse juntamente com o gás. A fim de manter uma atmosfera inerte durante o experimento, um fluxo de gás nitrogênio foi passado através do leito da amostra durante 15 minutos antes do início da experiência.

O reator foi aquecido para o processo de pirólise a partir dos fatores temperatura, tempo e taxa de aquecimento conforme os níveis da Tabela 2; pág. 40 e de acordo com cada planejamento experimental (Tabela 3, pág. 40).

De acordo com a Figura 2, o gás nitrogênio (1) entrou pela cabeça de entrada (2), uma peça curva acoplada à extremidade direita do tubo de quartzo (3). O gás inerte passou pela amostra de lodo contida no tubo, e os vapores condensáveis seguiram a outra extremidade ligada ao condensador (5) através de uma peça curva. Após o condensador, foi usada uma

junta (6) responsável pela saída dos gases que não foram condensados. Esses gases passaram então por três lavadores de gases (8). Os dois primeiros continham água destilada e o último uma solução de hidróxido de sódio a 10% (m/v). Abaixo da junta, para a recuperação do bio-óleo, foi usado um funil de separação de fases (7). Ao final do processo pirolítico, o forno foi desligado e o conjunto ficou montado até seu esfriamento, procedendo depois à recuperação das frações obtidas.

A fração líquida foi recuperada do funil de separação, obtendo bio-óleo e fração aquosa. As vidrarias do processo foram lavadas com hexano, para a recuperação do bio-óleo retido nas paredes. O extrato obtido foi levado ao rotaevaporador para recuperação do hexano, o bio-óleo restante foi pesado, e o valor obtido adicionado aos cálculos de rendimento. A fração sólida retida dentro do tubo foi também pesada em frasco adequado e seu peso anotado. O rendimento da fração gasosa foi calculado por diferença.

Planejamento experimental

O planejamento fatorial 2^3 foi realizado com ponto central nesse trabalho, e, com o auxílio do programa estatístico, puderam-se gerar alguns gráficos como superfície de resposta para discussão dos resultados. O planejamento experimental foi realizado para se observar a influência dos fatores temperatura, tempo de residência e taxa de aquecimento sobre os rendimentos de bio-óleo, fração aquosa, fração sólida e teores dos gases pirolíticos obtidos durante a pirólise do lodo.

Esses fatores foram escolhidos em três níveis de -1, 0 e 1, valores mínimo, médio e máximo, respectivamente. Os valores utilizados foram escolhidos a partir dos trabalhos de Leal (2010) e Silva (2012), realizados pelo grupo LEDBIO e são apresentados na Tabela 2. As respostas encontradas foram os rendimentos dos produtos obtidos, bio-óleo, fração aquosa, fração sólida e gases, a partir da pirólise do lodo de esgoto.

Tabela 2 - Níveis dos fatores empregados no planejamento experimental 2^3 , durante a pirólise de lodo de esgoto

Fatores	Níveis		
	-	0	+
Temperatura (°C)	450	500	550
Tempo (minutos)	120	150	180
Taxa de aquecimento (°C/min)	10	20	30

De acordo com a Tabela 3, foram realizados nove experimentos, sendo um deles no ponto central. Os experimentos foram realizados com repetições em triplicata e de forma aleatória, totalizando 27 experimentos.

Tabela 3 - Ordem dos experimentos empregados no planejamento fatorial 2^3 com ponto central

Ordem de experimentos	—	Fatores		
		T (°C)	t (min)	Tax. de aquec. (°C/min)
1	-	-	-	-
2	+	-	-	-
3	-	+	+	-
4	+	+	+	-
5	-	-	-	+
6	+	-	-	+
7	-	+	+	+
8	+	+	+	+
9	0	0	0	0

Consumo de energia na pirólise do lodo de esgoto

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

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

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

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

Onde, M_l é a massa de lodo em kg; W é teor de água no lodo; $C_{\text{água}}$ é o calor específico da água $4,186 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{°C}^{-1}$; ΔT a diferença de temperatura entre temperatura de secagem 105 °C e a temperatura inicial do lodo 25 °C ; ΔH_{vap} é o calor de vaporização da água 2.260 kJ.kg^{-1} ; C_{lodo} é o calor específico dos sólidos no lodo $1,95 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{°C}^{-1}$; M_{ls} é a massa de lodo seco em kg e ΔT_{temp} é a diferença de temperatura entre a temperatura do processo de pirólise e a temperatura de secagem 105 °C (ALEXANDRE, 2013; LEAL, 2010; ANNADURAI, et al., 2003 *Apud* PEDROZA, 2010b).

Para o cálculo do valor comercial do bio-óleo foi utilizado dado do mercado de commodities, onde o barril de petróleo foi comercializado a US\$ 108.78 (AGÊNCIA FINANCEIRA, 2011). Como é adotado para o bio-óleo 70% do valor do óleo bruto convencional comercializado (GARY; HANDWERK, 1984; KIM; PARKER, 2008), então o barril de bio-óleo tem um valor de mercado de US\$ 76.146. Perry e Chiltons (1984) atribuíram um valor de densidade de $0,9 \text{ kg.dm}^{-3}$ para o bio-óleo obtido através de pirólise de lodo, sendo assim, foi adotado nesse trabalho um valor de 0.53 US\$/kg bio-óleo.

O custo energético total foi calculado pela equação 4 descrita por KIM & PARKER, (2008). Onde, Q_{total} é a quantidade total de calor em kJ.kg^{-1} de lodo utilizada no processo. O custo operacional em escala de laboratório é 0.15 US\$/kWh. O fator 3.600 na equação representa a conversão de kJ em kWh.

$$CET = Q_{total} * (0.15/3600) \quad (\text{Eq. 4})$$

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Caracterização do lodo de esgoto

Os resultados da análise imediata do lodo de esgoto encontram-se na Tabela 4, pág. 42. Nela, pode-se observar que a amostra de lodo apresentou alta quantidade de sólidos voláteis 54,99% e cinzas 33,33% e baixos teores de umidade 6,85% e carbono fixo 4,83%.

Tabela 4 - Resultados das análises imediatas e poder calorífico do lodo de esgoto doméstico

Umidade (%)	Cinzas (%)	Material volátil (%)	Carbono. fixo (%)	Poder calorífico superior (MJ.Kg ⁻¹)	Literatura
6,85	33,33	54,99	4,83*	21,80	Pesquisa atual
5-11	28-56	44-59	3-5	19-22	Colen (2011)
6,8	32,4	59,2	8,4	16,4	Sánchez et al. (2009)
6,7-24,1	31,8-46,1	25,6-57,7	1,8-5,1	19,0-21,0	Pedroza (2011)
6,5	34,7	58,8	-	-	Alexandre (2013)
2,8-6,3	30,3-39,7	53,3-58,1	2,1-6,7	20,5	Silva (2012)
11,5-24,2	45,0-46,2	25,7-40,5	1,94-5,25	-	Leal (2010)
7,10	39,00	-	4,40	8,9-12,3	Fonts et al. (2009)
6,7	32,0	56,1	5,14	21,80	Mafra (2012)
0	64,3	-	-	27,2-30,1	Vieira (2004)**
5,2	32,8	56,7	-	-	Carvalho (2009)

* Calculado por diferença

** Lodo petroquímico

A determinação do teor de umidade auxilia 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 aumento no custo total de processamento, conduzindo, assim, à necessidade de secagem prévia da biomassa (ALEXANDRE, 2013; CARVALHO, 2009; COLEN, 2011).

Em estudos feitos por Silva (2012) com lodo anaeróbico da ETE Vila União no período de inverno, foram encontrados teores de umidade entre 2,86% a 6,36% (m/m), sendo menores que o do trabalho em estudo. Essa diferença pode ser explicada pelo fato do lodo ter sido seco em forno artesanal, cuja temperatura mantinha-se constante em torno de 75°C. As temperaturas alcançadas pelo forno solar utilizado neste trabalho variavam de 45°C a 65°C.

Nos testes de cinzas, foram encontrados valores aproximados ao de Sánchez et al. (2009) (32,4%) e aos limites inferiores de Colen (2009) (28%) e Pedroza (2011) (31,80%). Já Leal (2010) relatou valores de 46,15% para o lodo adicionado cloreto férrico (FeCl₃).

O teor de cinzas de 33,33% deve-se à presença de substâncias inorgânicas no lodo de esgoto e apresenta uma enorme influência sobre a pirólise do lodo de esgoto, em que a maior quantidade do teor de cinzas favorece um aumento do rendimento da fração sólida e gasosa e a diminuição da fração líquida, em comparação a um lodo com teor de cinzas baixo (ALEXANDRE, 2013; FONTS et al., 2009). Nas amostras estudadas que possuíam maiores teores de cinzas, constatou-se maior produção de gás H₂ na fração gasosa. Isso pode ser atribuído às reações de desidrogenação, favorecidas pelo efeito catalítico das cinzas na pirólise dessa biomassa (SILVA, 2012).

A análise de material volátil mostrou que a amostra em estudo apresentou 54,99%, muito próximo aos encontrados na literatura por Sánchez et al. (2009) (59,2%); o limite superior por Colen (2009) (59%) e Pedroza (2011) (57,79%) indica uma concentração significativa de matéria orgânica que volatiliza nessa faixa de temperatura. O lodo de esgoto possui em sua composição uma diversidade de compostos orgânicos que apresentam um potencial energético muito elevado para serem tratados como simples resíduos (ALEXANDRE, 2013; COLEN, 2011; LEAL, 2010; PEDROZA, 2011; ROMEIRO et al., 2002; SILVA et al., 2012; VIEIRA, 2000, 2004; VIEIRA et al., 2009; VIEIRA et al., 2011).

Quanto maior for o teor de material volátil em lodos usados em processos de pirólise, espera-se maior quantidade de bio-óleo, em comparação a um lodo doméstico com teor de material volátil baixo. As substâncias orgânicas agregadas no resíduo, constituintes da fração de material volátil, sofrem desorção do lodo na primeira etapa da pirólise e, posteriormente, sofrem craqueamento e rearranjo químico, estágio de reações radiculares, de adição, hidrogenação e moleculares, formando novos compostos químicos que constituirão o bio-óleo ao serem condensados. Essa etapa é caracterizada pela ocorrência de reações termoquímicas na fase volátil (FONTS et al., 2009; VIEIRA, 2004).

A amostra de lodo do presente trabalho contém uma pequena concentração do teor de carbono fixo com 4,83% que se aproxima do resultado da Colen (2011) com uma média de 5% em peso e bem menor do encontrado por Sánchez et al. (2009) (8,4%). Essa concentração maior pode ser atribuída às forças de interações moleculares, indicando que na fração sólida ainda está presente uma fração de matéria orgânica com grandes cadeias moleculares.

O poder calorífico obtido do lodo em estudo foi de $21,80 \text{ MJ.kg}^{-1}$, bem superior ao valor $16,4 \text{ MJ.kg}^{-1}$ determinado por Sánchez et al. (2009) para lodo de esgoto anaeróbico estabilizado, mas aproximam-se aos obtidos por Colen (2009) e Pedroza (2012), que obteve média próxima a 21 MJ.kg^{-1} . Fontes et al. (2009), no seu estudo da pirólise de leito fluidizado, usaram três tipos de lodo de Estações de Tratamento de Esgoto diferentes e obtiveram os seguintes valores de poder calorífico 12,3, 8,9 e $11,9 \text{ MJ.Kg}^{-1}$, valores menores do que foi obtido no presente trabalho ($21,80 \text{ MJ.kg}^{-1}$), possivelmente devido ao lodo em estudo apresentar em sua constituição o teor de material volátil superior ao observado por esse pesquisador (47, 38,3 e 46,6%).

O pH do lodo de esgoto encontrado neste trabalho foi de 6,9, valor bem semelhante ao resultado obtido por Gascó et al. (2012), que correspondeu ao valor de 6,98. Esses valores mostram e identificam uma tendência neutra para o lodo de esgoto.

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

O espectro de FTIR do lodo de esgoto gerado de um reator RAFA anaeróbico é mostrado na Figura 3 e a interpretação das bandas principais baseiam-se em algumas literaturas (DOMÍNGUEZ et al., 2006; FONTS et al., 2009; SILVERSTAIN et al., 2007).

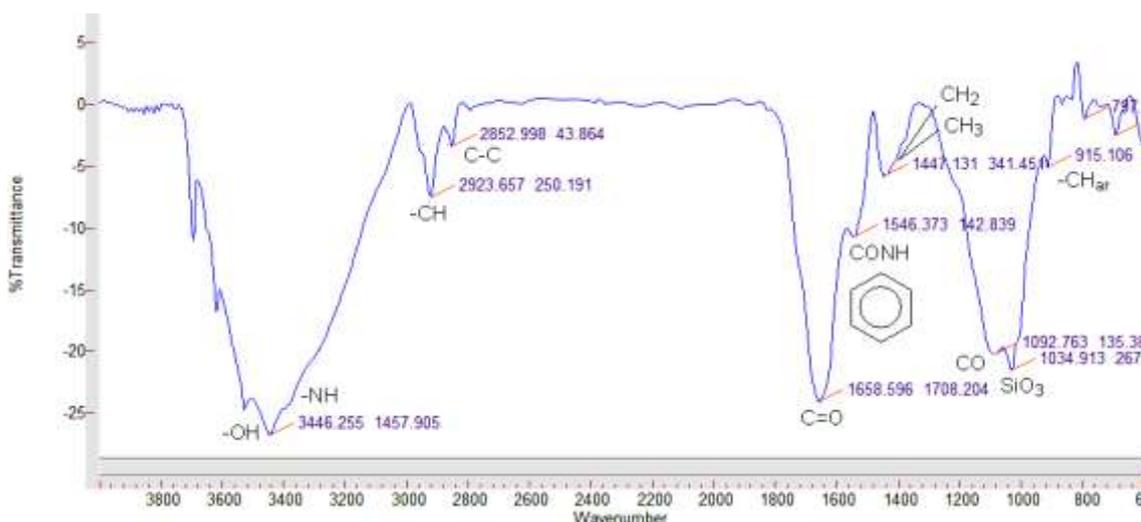


Figura 3 - Espectro do FT-IR da amostra de lodo de esgoto

A identificação por espectroscopia do infravermelho (FT-IR) dos grupos funcionais presentes no lodo doméstico anaeróbico pode ser observada no espectro da Figura 3. A banda larga na região de $3600\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$ é causada pelas vibrações de estiramento dos grupos O – H. Por exemplo, a frequência de alongamento de água é de cerca de 3600 cm^{-1} . O espectro de lodo na banda de absorção forte entre $3800\text{ e }3300 \text{ cm}^{-1}$, no trabalho de Zhang et al. (2011), mostra vibrações do alongamento dos grupos OH, indicando existência de água. Os dois picos em torno de $2923\text{ e }2852 \text{ cm}^{-1}$, são típicos da deformação axial de C – H de estruturas alifáticas ($2980\text{-}2920 \text{ cm}^{-1}$). Zhang et al. (2011) e Silva (2012) observaram o grupo dos hidrocarbonetos alifáticos em duas bandas em torno de 2924 cm^{-1} e 2852 cm^{-1} quando analisaram o lodo de esgoto anaeróbico.

Entre $1700\text{ e }1400 \text{ cm}^{-1}$, aparecem três picos claros que são causados por diferentes grupos funcionais. O primeiro pico (1658 cm^{-1}), em torno da frequência de alongamento da ligação de aldeídos (COH, $1740\text{-}1658 \text{ cm}^{-1}$). O segundo (1546 cm^{-1}) situou-se em torno da

frequência de alongamento do grupo carbonila de amidas (CONH, 1650-1550 cm^{-1}) também observado por Pedroza (2011) e Silva (2012). De acordo com Fonts et al. (2009), o grupo funcional das amidas pode estar presente no lodo de esgoto, ele é proveniente do processo de desnaturação das proteínas. Esse pico de 1546 cm^{-1} também pode estar associado aos compostos aromáticos (1600-1500 cm^{-1}). O terceiro pico dessa região do espectro, situado entre 1300 e 1500 cm^{-1} , poderia ser atribuído às vibrações de estiramento dos grupos CH_2 e CH_3 . Esse grupo CH_2 pode ser encontrado, por exemplo, em celulose, que é um componente típico de lodos de esgotos. Em torno de 1092 cm^{-1} , existe um pequeno pico, que pode ser devido ao efeito do acoplamento da deformação angular no plano da ligação O – H e a deformação C – O, presentes em ácidos carboxílicos.

Por fim, na região de impressão digital, existem duas bandas de absorção entre 1150 e 1000 cm^{-1} . A contribuição mais importante para esse pico seria a do grupo de silicatos (1080 cm^{-1}). No entanto não podem ser descartadas outras contribuições como os polissacarídeos (1150-1000 cm^{-1}). A última parte da região de impressão digital (900 cm^{-1}) é menos representativa para a identificação de grupos funcionais, mas sabe-se que poderia representar a presença de bandas fortes que indicam a presença de esqueleto aromático na estrutura. Segundo Silverstein et al. (2007), o espectro observado nessa região é, com frequência, complexo, com as bandas se originando de modos de vibração acoplados.

O lodo de esgoto é uma biomassa que consiste principalmente de constituintes de bactérias, ácidos nucleicos, proteínas, carboidratos e lipídeos, de material orgânico não digerido (celulose) e material inorgânico (PARNAUDEAU; DIGNAC, 2007). Segundo Fonts et al. (2009), Silva (2012) e Pedroza (2011), essa composição tem-se refletido nos espectros FTIR das amostras de lodo com a aparição dos seguintes grupos funcionais: alcoólico, ácido carboxílico, amida, alifáticos, amina, aromáticos e grupos metileno.

Extração e cromatografia gasosa com espectrometria de massa (CG/EM) dos extratos do lodo de esgoto

Os valores dos rendimentos dos extratos obtidos pela extração sólido-líquido do lodo em triplicata encontram-se na Tabela 5. Em extrações realizadas utilizando a mesma metodologia aplicada neste trabalho, Colen, (2011) e Correia et al. (2012) obtiveram rendimento médio de extratos de lodo doméstico em hexano de 6,5 e 6,0, respectivamente.

Tabela 5 - Triplicata da extração do lodo com hexano e álcool

Repetições	Rendimento do extrato (% m/m)	
	Hexano	Álcool
1	5,28	6,66
2	6,73	6,28
3	7,40	7,07
Média	6,47	6,67

A composição química do extrato hexânico (EH) e alcoólico (EA) do lodo de esgoto foram obtidos pela análise no CG/EM gerados pelos cromatogramas, como é mostrado nas Figuras 4 e 5, pág. 45 e os respectivos fragmentogramas nas Figuras 6 e 7, pág. 46. Os principais compostos encontrados podem ser visualizados na Tabela 6, pág. 46 por meio da porcentagem da área dos picos cromatográficos dos diferentes tipos de compostos identificados.

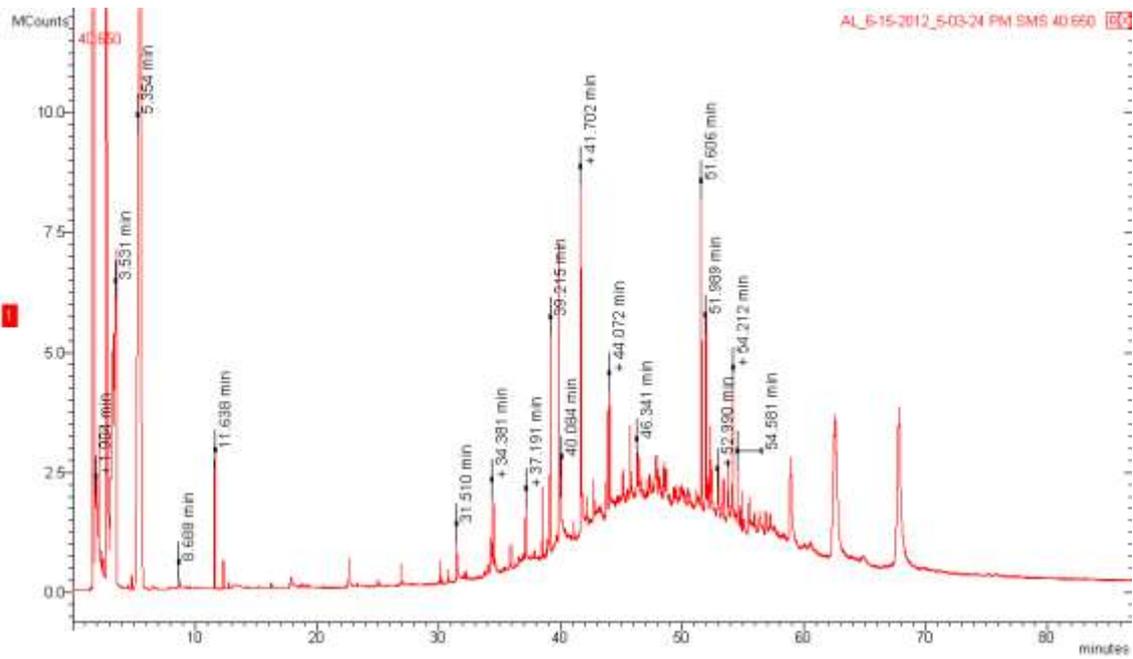


Figura 4 - Cromatograma de íons totais do extrato polar de lodo de esgoto doméstico obtido com álcool

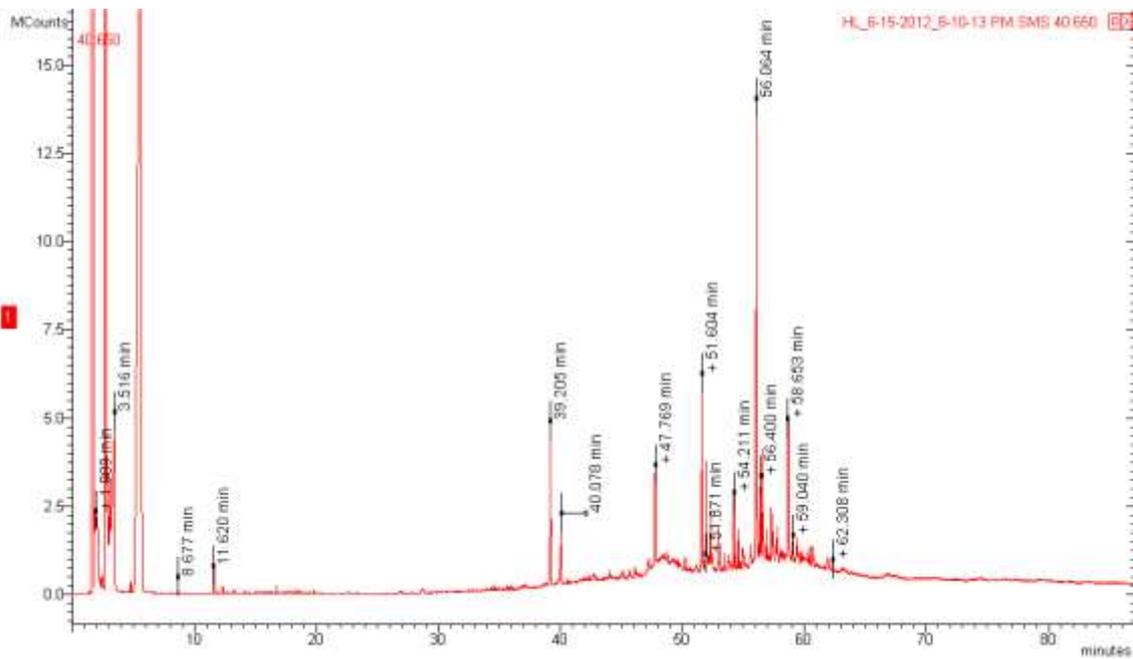


Figura 5 - Cromatograma de íons totais do extrato polar de lodo de esgoto doméstico obtido com hexano

Tabela 6 - Principais compostos orgânicos presentes nos extratos do lodo de esgoto

T(min)	FM	Nome do possível composto	PM	% Área Concentração relativa	
				EH	EA
1.656	C ₁₃ H ₁₀ FNO ₃	1-nitro-2(p-metilfenoxi)-4-fluor-benzeno	247	54,44	
1.824	C ₉ H ₁₂ O	(R)-(+)-1-Fenil-1-propanol	135		1,07
1.937	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	Ácido Benzenobutanoico	164	2,56	5,40
2.457	C ₂ H ₄ O ₂	Ácido Acético	60		0,05
3.531	C ₁₅ H ₂₇ NO ₄	1-metil 2-octil (2S) -1,2-pirrolidina	285		0,51
5.503	C ₂₀ H ₂₇ NO ₄	Acetato de 7-ciano-1-(2,3-dimetil-1,4-dioxaspiro [4.4] non-6-en-7-il)-biciclo [4.1.0] heptano-7-carboxilato	345		27,02
38.578	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	Hexadecanoato de etila	284		1,13
39.210	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	Heptadecanoato de metila	284	1,50	4,45
50.212	C ₁₇ H ₃₆	n-heptadecano	240	0,07	
51.604	C ₂₇ H ₄₆	Colestan-4-eno	370	1,32	
56.602	C ₂₇ H ₄₆ O	Colestan-3-ona	386	1,02	
57.774	C ₂₉ H ₄₈ O	Estigmastanol	412	0,29	
58.810	C ₄₀ H ₅₂ O ₂	Cantaxantina	564	0,09	
59.372	C ₂₉ H ₅₀ O	β-sitosterol	414	0,07	

T(min) – Tempo em minutos, FM – Fórmula Molecular, PM – Peso Molecular, EH – Extrato hexânico, EA – Extrato Alcoólico.

A caracterização química de extratos pode facilitar a compreensão da composição química do bio-óleo de lodo de esgoto, pois as substâncias agregadas ao lodo podem ser convertidas com a pirólise por vários mecanismos reacionais durante as etapas do processo conferindo características únicas às frações combustíveis formadas principalmente por hidrocarbonetos de cadeias longas.

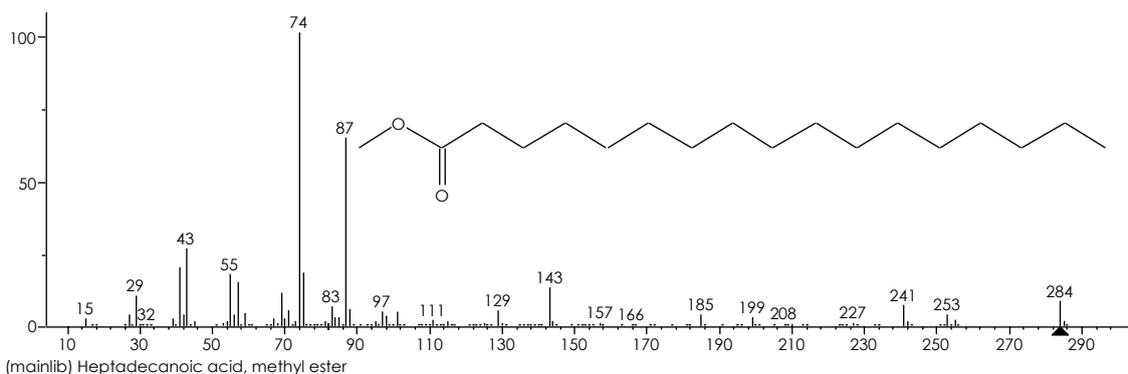


Figura 6 - Fragmentograma do heptadecanoato de metila detectado no extrato hexânico e alcoólico de lodo de esgoto doméstico

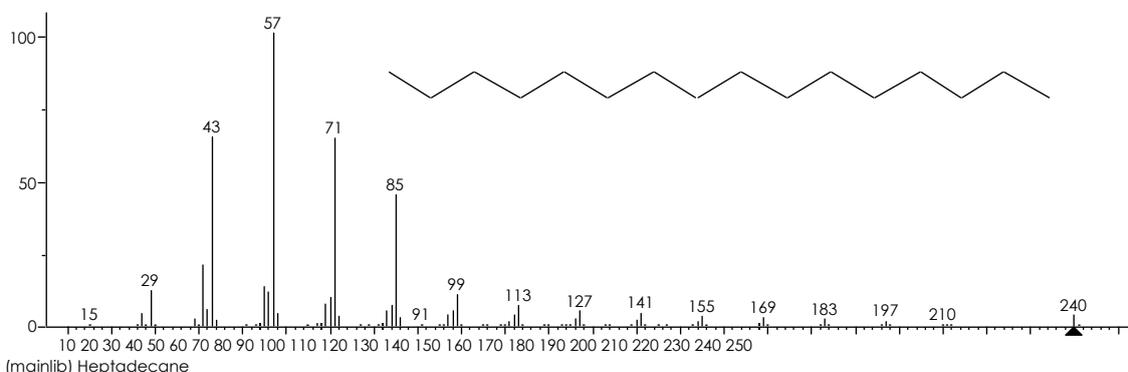


Figura 7 - Fragmentograma do n-heptadecano detectado no extrato hexânico e alcoólico de lodo de esgoto doméstico

Os extratos do lodo de esgoto em estudo são constituídos de hidrocarbonetos alifáticos com um número de carbonos, que variam entre C17 e C26; compostos oxigenados alifáticos e aromáticos, que incluem (R)-(+)-1-Fenil-1-propanol, ácido benzenebutanoico, álcool isopropil, hexadecanoato de etila, heptadecanoato de metila, etanol, ácido acético e oxigenados cíclicos, tal como cantaxantina; compostos nitrogenados como nitrilas, aminas e amidas; esteroides, como β -sitosterol e colest-2-eno e compostos halogenados e sulfurados.

Os dados da Figura 10, pág. 48 apresenta a área dos picos dos cromatogramas obtidos para o extrato hexânico e alcoólico do lodo de esgoto em função dos grupos funcionais das moléculas dos principais constituintes. O pico mais abundante no extrato alcoólico com tempo de retenção 51.606 min é o (5-beta)-Colestan-3-eno e no extrato hexânico é (2-alfa-3-alfa-5-alfa)- 2,3-epoxi-Colestano com tempo de retenção de 56.064 min.

Uma grande concentração de compostos oxigenados pode ser visto no extrato alcoólico com 39,48%, e desses compostos o ácido benzenebutanoico obteve valores 2,56 e 5,41% no hexano e álcool, respectivamente. Enquanto os compostos nitrogenados no extrato alcoólico obtiveram 15,46%, no extrato hexânico foram em torno de 9,00%, principalmente por aminas. A quantidade elevada de compostos nitrogenados é devido à presença de proteínas e ácidos nucleicos nos lodos de esgotos e podem ser formados a partir da desidrogenação de grupo amino presentes nas proteínas e ácidos nucléicos e cianeto de hidrogênio (HCN) e/ou amônia (NH₃) (Figuras 8 e 9) (TSAI et al., 2009 *Apud* ALEXANDRE, 2013).

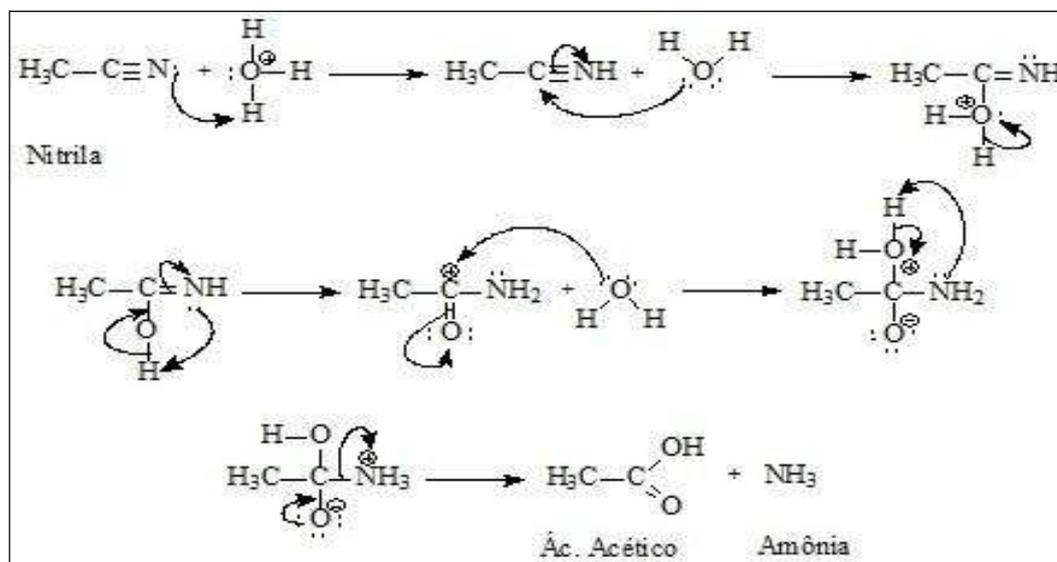


Figura 8 - Mecanismo de formação de aminas a partir do cianeto

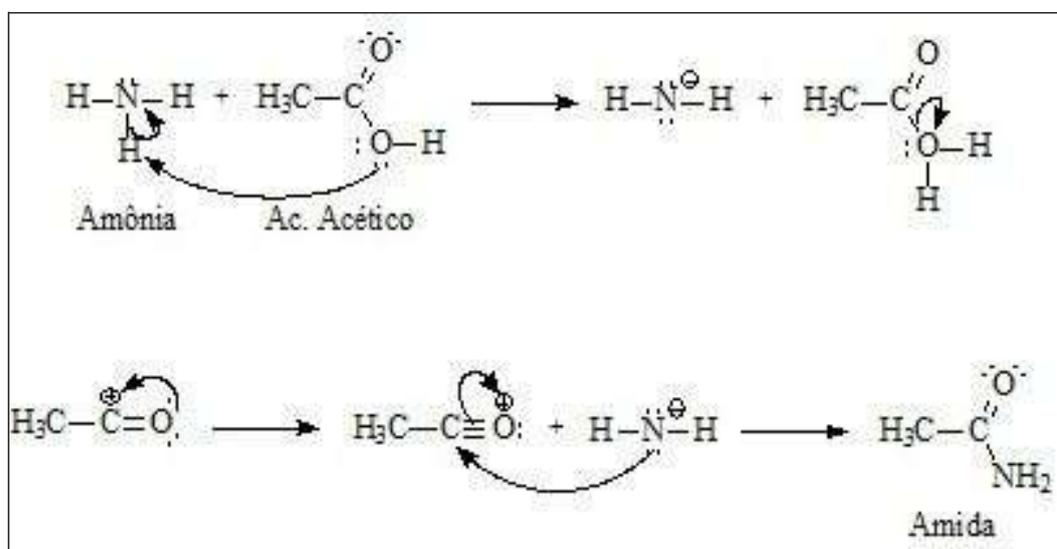


Figura 9 - Mecanismo de formação de amidas a partir amônia e ácido acético

Os hidrocarbonetos no extrato hexânico apresentaram 14,04% e, no extrato alcoólico, a quantidade foi de 23,31%. O conhecimento prévio da composição química do lodo de esgoto doméstico poderá ajudar a elucidar os mecanismos de formação e composição do bio-óleo, embora difícil de ser proposto, durante o processo de pirólise. Gascó et al. (2005), no seu trabalho, identificaram hidrocarbonetos alifáticos, tal como n-alcenos com números de carbonos que variam de C14 a C27 na composição do lodo de esgoto obtido da extração com dissulfeto de carbono por um processo de ultrassom. Os esteroides compreenderam numa faixa de 13,92% no extrato hexânico e 26,24% no extrato alcoólico, e os principais compostos encontrados foram: colestan-3-ona, colest-5-en-3-one e estigmastanol. A presença desses esteróis no lodo é confirmada por estudos de Correia et al. (2012) e Silva (2012). Esses esteróis presentes no lodo de esgoto podem ser de origem animal (colesterol) e de plantas (estigmastanol e β -sitosterol) (SILVA, 2012).

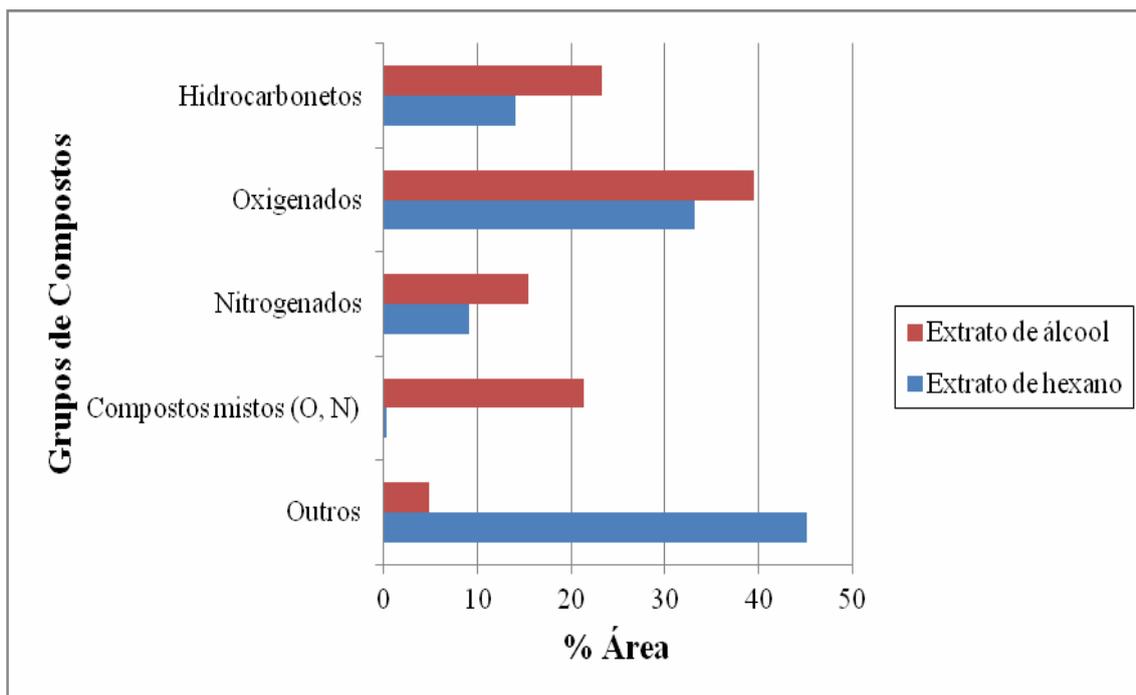


Figura 10 - Percentual da concentração relativa por áreas dos picos dos cromatogramas em função dos grupos funcionais dos constituintes dos extratos do lodo de esgoto nos solventes álcool e hexano

Já a presença dos compostos sulfurados é considerada como a principal razão do incômodo do odor em lodos anaerobicamente digeridos. Foram identificados bem pouco com 0,56 e 2,31% para extrato hexânico e alcoólico, respectivamente, e incluem o sulfeto de hidrogênio (H_2S) e o enxofre elementar. Leal (2010), Colen (2011) e Alexandre (2013) também obtiveram compostos sulfurados nos extratos de lodo anaeróbio utilizando a mesma metodologia deste trabalho. Sulfeto de hidrogênio (H_2S) em biogás também é indesejável, pois é muito tóxico e corrosivo (ALEXANDRE, 2013). Estudos recentes têm mostrado que a produção desses compostos sulfurados no lodo de esgoto está relacionada à degradação de proteínas que contêm aminoácidos como a cisteína e metionina (DHAR et al., 2011). Os grupos de compostos indicados no gráfico da Figura 10 como Outros representam outras funções orgânicas como os esteroides, os sulfurados e alguns halogenados.

Análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA)

Para entender o comportamento térmico do lodo de esgoto durante a pirólise, foram realizadas também as análises de TG/DTG e DTA.

A análise termogravimétrica (TG) e a análise térmica diferencial (DTA) dos dados com o lodo de esgoto em atmosfera inerte e atmosfera oxidante foram utilizadas para caracterizar o comportamento de pirólise da amostra de lodo de esgoto, tanto para observar os

efeitos térmicos, bem como para fornecer as perdas de massa e determinar as temperaturas onde ocorre cada evento.

A análise termogravimétrica fornece um conhecimento prévio das temperaturas inicial e final para a degradação térmica do lodo de esgoto (KARAYILDIRIM et al., 2006). Já a análise termogravimétrica derivada possibilita medir a taxa de variação de massa, que é proporcional à velocidade da reação de decomposição (DWECK, 2008).

A Figura 11 mostra as curvas TG/DTG e DTA do lodo de esgoto, sob atmosfera oxidante. Na curva TG/DTG do lodo de esgoto, observam-se três eventos ou etapas de perdas de massa. O primeiro foi entre 31,39 °C até 106,04 °C, correspondente à perda de água. O percentual de perda de massa à temperatura de 106,04 °C foi de 5,18%, valor bem próximo do obtido para o teor de umidade dessa amostra na análise gravimétrica clássica (6,85%).

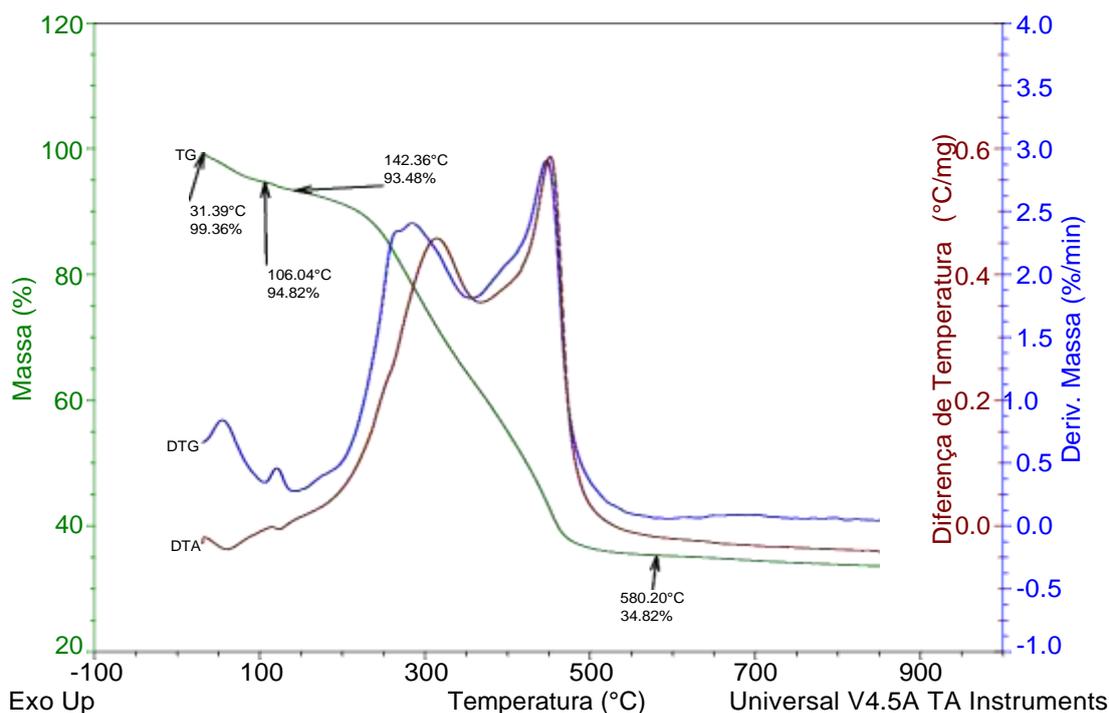


Figura 11 - Curvas TG/DTG e DTA do lodo de esgoto em atmosfera de oxigênio

O segundo evento foi observado entre de 106,04 e 142,36 °C, em que ocorre a desidratação da amostra devido à adsorção de água nos poros do lodo. Durante a análise das curvas TG/DTG de amostras de lodo de esgoto, Dweck et al. (2006) observaram que a água livre e de hidratação na amostra é liberada até 150 °C antes da etapa da combustão. Na curva DTA do lodo, podem-se observar dois picos endotérmicos, referentes ao evento 1 e 2, indicativos do processo de desidratação. O terceiro evento apresentou dois picos sobrepostos referentes à liberação do material volátil observado na faixa de temperatura entre 142,36 e 580,20 °C. As perdas de massas até essas temperaturas foram de 6,52% e 65,18%, respectivamente, gerando nessa temperatura 34,82% de cinzas. Nesse estágio, ocorre a combustão que envolve a liberação de calor, ou seja, as reações que ocorrem são exotérmicas, conforme observado na curva DTA da Figura 9. Acima de 580,20 °C, a combustão do produto residual é muito lenta, resultando a 841,18 °C em 33,11% de cinzas. Os valores de cinzas gerados na TG/DTG da amostra de lodo de esgoto para as temperaturas 600,26 °C, 700,13 °C e 800,01 °C foram de 34,69%, 33,91% e 33,30%, respectivamente, valores próximos do encontrado na análise imediata de cinzas (33,33%) deste trabalho. Segundo Pedroza (2012), essa diminuição no teor de cinzas pode ser decorrente da quebra de ligações do carbono inorgânico presente na forma de composto carbonatados (CO_3^{2-} , HCO_3^-), decomposição de óxidos inorgânicos, bem como a decomposição de lignina.

A partir da análise da curva TG/DTG na Figura 12, sob atmosfera de nitrogênio, é possível observar que a pirólise do lodo de esgoto ocorreu em três etapas. Dessa forma, pode-se verificar a redução da umidade em dois eventos na curva DTG, o primeiro entre 30,85 e 111,09 °C e o segundo entre 111,09 e 146,40 °C, correspondente à perda de umidade e de materiais voláteis leves. Segundo Karayildirim et al. (2006), essa perda pode ser devido à decomposição das estruturas orgânicas menos complexas. Nesse estágio, a reação é endotérmica devido ao processo de desidratação, de acordo com a curva de DTA na Figura 10. O percentual de perda de massa até a temperatura de 146,40 °C foi de 6,21%.

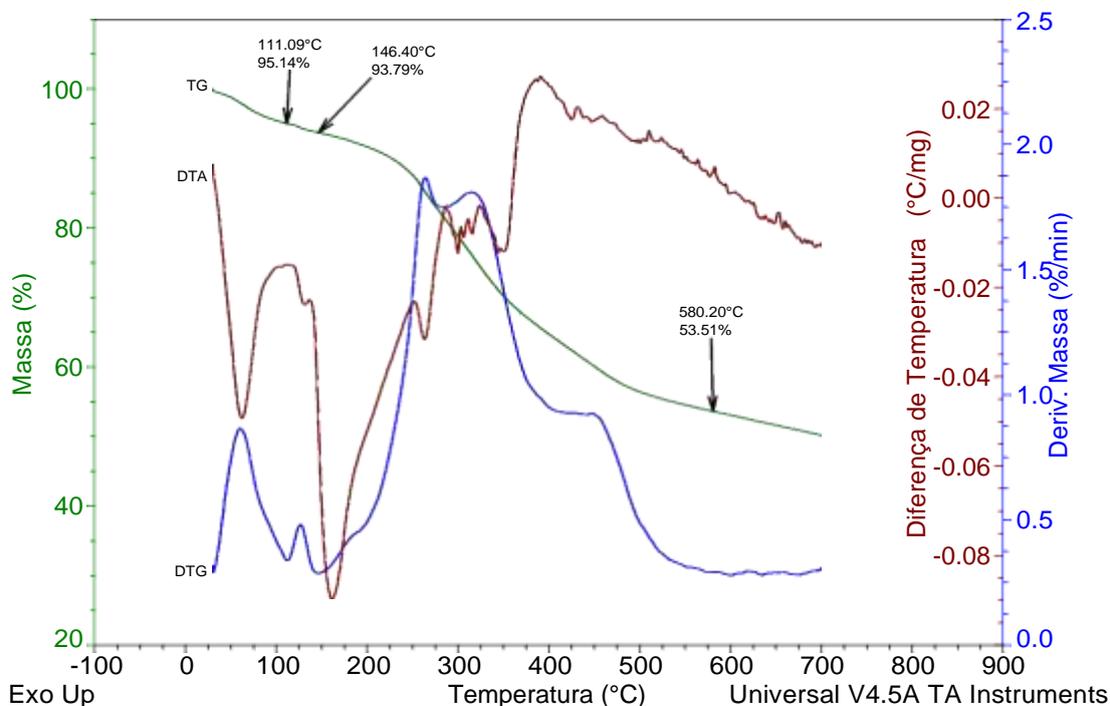


Figura 12 - Curvas de TG/DTG e DTA do lodo de esgoto em atmosfera de nitrogênio.

Podem-se observar, no terceiro evento, três picos sobrepostos indicando uma fase de decomposição da matéria orgânica com estruturas mais complexas que correspondem a uma fração maior e mais intensa, estando ele localizado entre 146,40 e 580,20 °C. A perda de massa decorrente da decomposição da amostra até a temperatura de 580,20 °C foi de 46,49%. Nesse estágio, a partir de 146 °C, observa-se a predominância de processo endotérmico da amostra de acordo com a curva DTA da Figura 10. A faixa de decomposição da matéria orgânica do lodo de esgoto está bem semelhante ao resultado obtido por Karayildirim et al. (2006), que correspondeu a uma faixa de decomposição térmica de 200 a 500 °C, indicando a liberação de material volátil. Acima da temperatura 580,20 °C, sobra apenas o carvão com 53,51% de peso.

Os resultados das curvas TG obtidos na atmosfera de oxigênio e na atmosfera de nitrogênio da amostra de lodo de esgoto, são mostrados na Figura 13, pág 51. Por meio dessas curvas TG, observa-se que, na temperatura de 580,20 °C, o resíduo gerado na atmosfera inerte e oxidante foi 53,51 e 34,82 %, respectivamente. A diferença das respectivas massas obtidas na atmosfera inerte e na atmosfera oxidante numa dada temperatura pode estimar o valor do resíduo carbonoso formado, conhecido como coque (VIANA et al., 2011). O valor estimado do coque formado no presente trabalho foi de 18,69%. Quando o lodo de esgoto é pirolisado até aproximadamente 500 °C, perde parte da matéria orgânica, ou seja, os compostos voláteis, deixando no coque os sólidos inorgânicos que não foram craqueados. Segundo Viana et al. (2011), a opção promissora da formação do coque a partir da decomposição térmica do lodo de esgoto é a otimização da produção deste resíduo para utilização como material adsorvente.

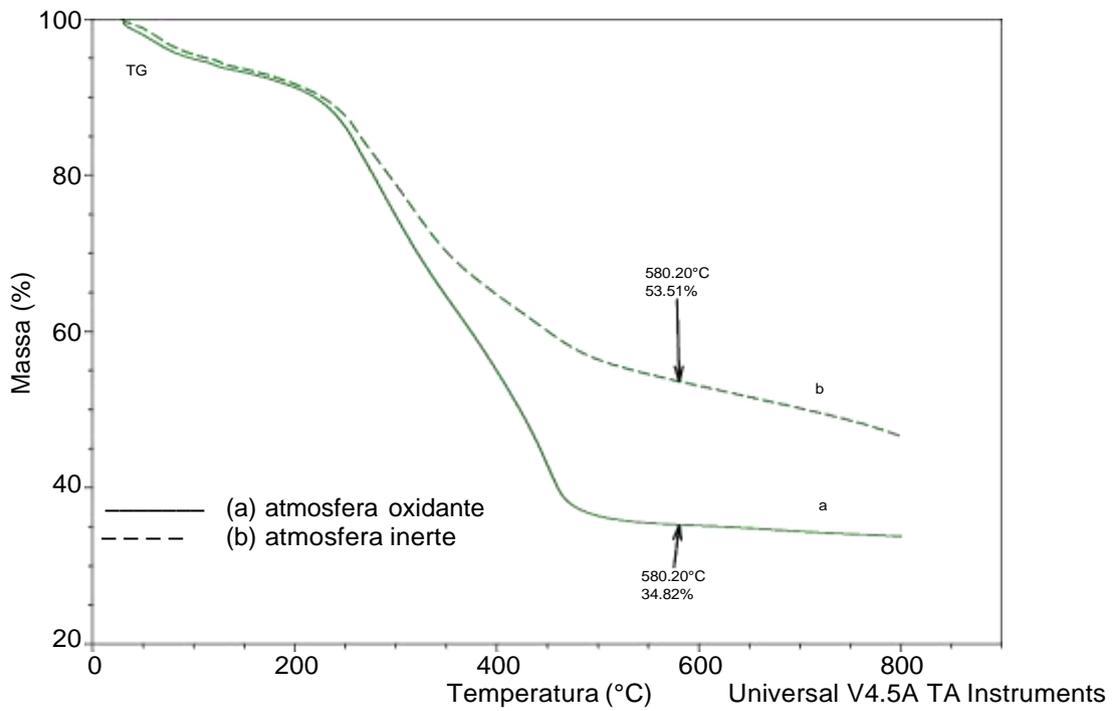


Figura 13 - Curvas TG da amostra lodo de esgoto em a) atmosfera oxidante e b) atmosfera inerte (N₂)

A Figura 14 representa uma subtração da curva TG em atmosfera inerte com a curva TG em atmosfera oxidante, resultando a curva de formação do resíduo carbonoso. De acordo com a curva de formação, é possível observar a variação na massa de 0%, representando o início da pirólise, em que não há resíduo carbonoso, e o ponto máximo a 480 °C, em que há 20,48% em massa de matéria orgânica, e a partir de 480 °C é visível uma perda de massa referente aos compostos orgânicos pesados que são craqueados.

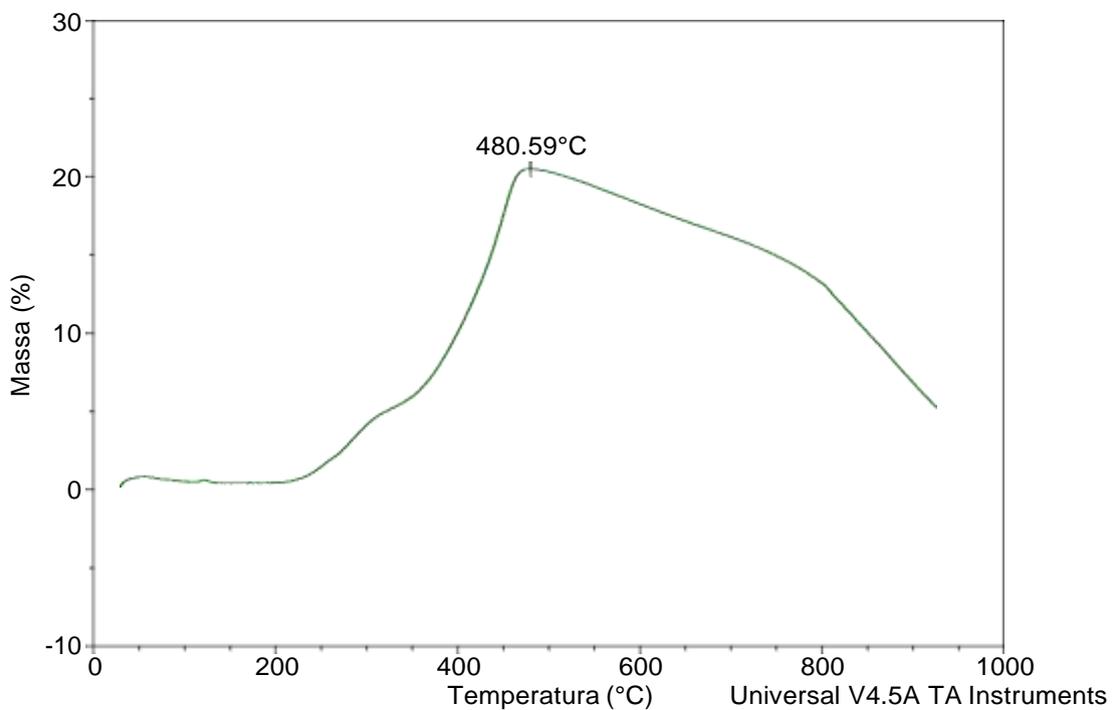


Figura 14 - Curva de formação do resíduo carbonoso a partir da pirólise do lodo de esgoto

Avaliação do rendimento das frações obtidas durante a pirólise de lodo de esgoto

Os resultados experimentais (Tabela 7) obtidos no planejamento fatorial 2^3 com ponto central foram tratados para estimar os coeficientes dos efeitos principais e suas interações. Nesse planejamento, foram investigados parâmetros que influenciam nos rendimentos dos produtos obtidos pelo processo termoquímico do lodo de esgoto, variando os seguintes fatores: temperatura do reator (Temp) em 450, 500 e 550 °C, tempo de residência do lodo em 120, 150 e 180 min e taxa de aquecimento (tax. de aquec.) em 10, 20 e 30 °C.min⁻¹. Nos rendimentos percentuais das frações, foram consideradas as respostas do planejamento experimental.

Tabela 7 - Resultados do planejamento fatorial 2^3 , com ponto central, obtidos para o bio-óleo, fração aquosa, fração sólida e gasosa durante a pirólise do lodo de esgoto em reator leito fixo

Ensaio	Fatores			Rendimento (% m/m)			
	Temp. (°C)	Tempo (min)	Tax. de aquec. (°C/min)	Bio-óleo	Fração aquosa	Fração sólida	Gás*
1	450(-)	120(-)	10(-)	9,45	11,56	57,93	20,71
2	550(+)	120(-)	10(-)	14,68	15,76	54,64	14,94
3	450(-)	180(+)	10(-)	11,72	14,35	61,29	12,65
4	550(+)	180(+)	10(-)	13,38	13,72	56,51	16,41
5	450(-)	120(-)	30(+)	11,80	14,47	61,47	12,27
6	550(+)	120(-)	30(+)	14,35	14,33	56,12	15,20
7	450(-)	180(+)	30(+)	13,42	10,90	58,79	16,91
8	550(+)	180(+)	30(+)	13,48	11,15	56,47	18,92
9	500(0)	150(0)	20(0)	15,88	12,69	57,59	13,85

* Valor obtido por diferença

A Tabela 8 mostra os efeitos das variáveis estudadas na obtenção do bio-óleo e das frações aquosa, sólida e gasosa durante a pirólise de lodo em reator fixo.

Tabela 8 - Modelo ajustado dos fatores a partir dos coeficientes de regressão do planejamento fatorial 2^3 com ponto central para produção das frações obtidas a partir do processo de pirólise do lodo de esgoto

Frações	Fs	Modelo ajustado	R ²	F _{calculado}
Bio-óleo	-	$y = 13,32 + 1,18X_1 + 0,22X_2 + 0,48X_3 - 0,76X_1X_2 - 0,54X_1X_3 - 0,02X_2X_3$	0,62	0,84
Fração aquosa	-	$y = 13,40 + 0,84X_1 - 0,36X_2 - 0,95X_3 - 0,16 X_1X_2 - 0,81 X_1X_3 - 1,32 X_2X_3$	0,83	2,24
Fração gasosa	T, t, taxa	$y = 14,33 + 1,86X_1 + 1,71X_2 + 1,31X_3 - 0,41 X_1X_2 - 0,62 X_1X_3 + 0,38 X_2X_3$	0,96	14,21
Fração sólida	T	$y = 57,86 - 1,97X_1 + 0,36X_2 + 0,31X_3 + 0,19 X_1X_2 + 0,05 X_1X_3 - 0,95 X_2X_3$	0,93	7,61

F_{tabelado} (6; 3; 0,05) = 8,94; Fs = Fator(s) significativo(s); Onde: T = Temperatura; t = Tempo; X₁ = Temperatura; X₂ = Tempo e X₃ = Taxa de aquecimento (em valores codificados)

Os resultados obtidos no planejamento fatorial 2^3 , com ponto central, (Tabela 7) foram tratados para estimar os coeficientes dos efeitos principais durante a obtenção do bio-óleo de pirólise. O rendimento máximo em bio-óleo foi da ordem de 15,88% no ensaio 9, que representa o ponto central, em que todas as variáveis encontram-se no nível 0, realizado a 500 °C de temperatura, tempo de 150 min e 20 °C/min de taxa de aquecimento. O menor rendimento foi de 9,45% (ensaio 1), obtido nas condições experimentais: temperatura do reator 450 °C, tempo 120 min e taxa de aquecimento 10 °C/min. Observa-se que, em temperaturas maiores de 550 °C, ocorrem reações secundárias que decompõem os produtos voláteis em cadeias carbônicas menores, aumentando a produção de gases não condensáveis, gerando o menor rendimento em bio-óleo (FONTES et al., 2012; PEDROZA, 2011; SILVA, 2012). O rendimento máximo de bio-óleo no trabalho de Sánchez et al. (2009) foi 13% na temperatura de 450 °C e diminuiu com o aumento da temperatura para 550 °C (9%). Já acima dessa temperatura, o rendimento de bio-óleo manteve-se constante. Alexandre (2013), no seu trabalho, obteve rendimento máximo de bio-óleo 16,3% na temperatura de 550 °C, quando utilizou a pirólise de lodo de esgoto doméstico com adição de 5% de óxido de cálcio.

O aumento da temperatura de 450 para 550°C favorece a produção da fração líquida, ou seja, fração aquosa mais fração orgânica. A fração líquida observada por Inguanzo et al. (2002) aumentou ligeiramente quando a temperatura final passou de 450 °C para 650 °C, mas continuou constante acima de 650 °C. Park et al. (2008) observaram, em seu estudo que a fração orgânica apresentou um rendimento máximo ao longo da faixa de temperatura entre 446-470 °C, já com o aumento da temperatura (> 470 °C), ocorreu a diminuição do rendimento do bio-óleo.

Contudo a temperatura tem um efeito diferente dependendo do tipo de lodo de esgoto utilizado no processo termoquímico (KIM; PARKER, 2008).

Essas disparidades encontradas entre os autores sobre a temperatura ideal para maximizar o rendimento líquido pode ser devido não só à influência da composição do lodo de esgoto, mas também das interações entre a temperatura e outras variáveis operacionais, inclusive o tipo de reator (FONTES et al., 2012).

Pedroza (2011) realizou pirólise em um reator de cilindro rotativo de 33,7 rpm a 500 °C (ensaio 3), em regime contínuo em uma planta pirolítica escala de laboratório. O sistema reacional foi composto de cinco partes: sistema de alimentação de biomassa, reator de cilindro rotativo com sistema de aquecimento, sistema de separação de sólidos, lavador de gases e sistema de condensação do bio-óleo. O fluxo de gás no reator foi de 200 cm³/min de N₂. Segundo o autor, o líquido de pirólise constituía de fração oleosa, chamada de bio-óleo e da fração extrato-ácido. Essas fases foram recuperadas no reservatório de aço inoxidável e num segundo reservatório localizado na parte inferior da planta pirolítica, respectivamente. Além das frações oleosa e extrato-ácido, foi obtida durante a pirólise de lodo digerido uma mistura de óleo e sólidos (coletados na conexão tubo de ligação do reator e sistema de condensação), uma fração sólida (carvão) e gasosa (coletados nos separadores de sólidos situados a jusante do reator e armazenada em colchão inflável). Os rendimentos das frações foram de: (a) bio-óleo 10,5%, (b) carvão 59,8%, (c) gás 17,3%.

Os efeitos dos fatores não se apresentaram estatisticamente significativos ao nível de 5 % de significância ($p \leq 0,05$) para o favorecimento da produção do bio-óleo, conforme Tabela 8. Então, pode-se justificar o uso dos parâmetros do ensaio 9 (500 °C, 150 min e 20 °C/min) para a produção do bio-óleo, podendo otimizar o rendimento matematicamente de 15,88% e evitar o gasto desnecessário de energia, uma vez que a fração de bio-óleo seja a desejada.

A Tabela 9 apresenta a análise de variância (ANOVA) para a produção de bio-óleo durante a pirólise de lodo residual. O valor do coeficiente de determinação (R^2) foi de 0,6288. Isso significa que 62,88 % das variações são explicadas ou ajustadas pelo modelo. Assim, foram estimadas as superfícies de resposta geradas pelo modelo e, por meio delas, podem-se obter as condições das variáveis independentes que resultam em maiores valores de rendimento de bio-óleo obtido da pirólise de lodo de esgoto. A Figura 15 apresenta a estimativa dos efeitos de cada variável e suas interações sobre o rendimento do bio-óleo.

Tabela 9 - ANOVA para produção de bio-óleo em processo de pirólise de lodo de esgoto no reator de leito fixo

Fonte de variação	Soma Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F _{calculado}	p-valor
Regressão	20,36	6	3,39	0,845386	0,0005
Erro	12,02	3	4,01		
Total SS	32,38	9			

$$R^2 = 0,62886; F_{\text{tabelado}}(6; 3; 0,05) = 8,94.$$

Pode-se observar na Figura 15, pág. 54 que o aumento do rendimento do bio-óleo, quando a temperatura aumenta, atinge um máximo de 15,88%. O gráfico expõe que, ajustando os dois parâmetros nos valores mínimos de 450 °C e 120 minutos o rendimento do bio-óleo diminui ao menor rendimento (9,45%). Esse menor rendimento foi obtido no experimento 1.

Cabe salientar que o efeito da temperatura é mais forte que os demais e que apresentou um ponto de máximo quando associado à taxa de aquecimento moderada (20 °C/min) utilizada.

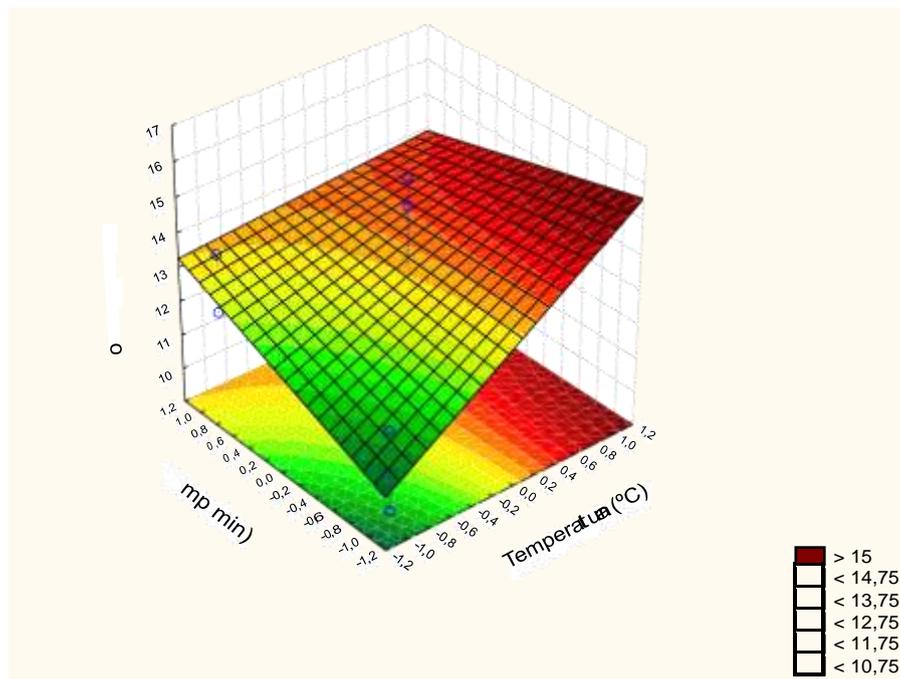


Figura 15 - Superfície de resposta para a obtenção de bio-óleo a partir da pirólise de lodo residual, com os fatores Tempo e Temperatura (Temp.)

O diagrama de Pareto gerado a partir dos dados do planejamento fatorial 2^3 com ponto central, mostrado na Figura 16, pág. 55 indica que a temperatura teve efeito negativo para a fração sólida (-5,92) sendo afetada de forma significativa com a alteração da temperatura. Isso indica que há uma redução da fração sólida com o aumento da temperatura de pirólise de 450 para 550 °C.

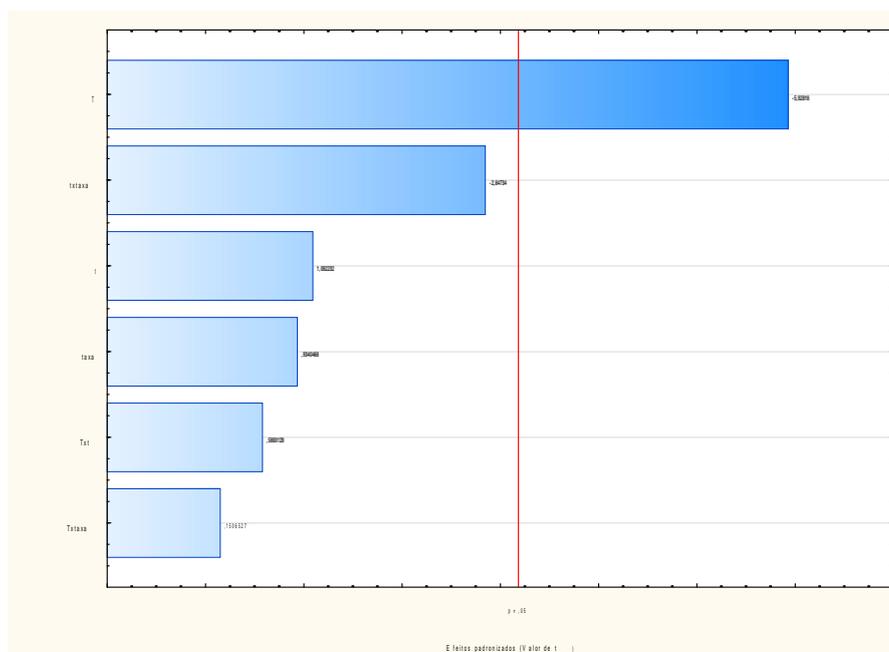


Figura 16 - Representação do Diagrama de Pareto obtido do planejamento fatorial 2^3 com ponto central para a obtenção da fração sólida a partir da pirólise de lodo residual: (T) temperatura e (t) tempo

O rendimento de fração sólida foi de 54,64 a 61,47% de acordo com a Tabela 7, pág. 52. O maior rendimento da fração sólida foi observado no ensaio 5 (61,47%). Esse experimento foi operado nas condições: (a) temperatura do reator 450 °C, (b) tempo 120 min, (c) taxa de aquecimento 30 °C/min. O menor rendimento (54,64%) foi obtido com as condições experimentais (temperatura do reator = 550 °C; tempo 120 min; taxa de aquecimento 10 °C/min). Conforme relatado por Sánchez et al. (2009), o aumento da temperatura final da pirólise do lodo de esgoto dá origem a uma diminuição na fração sólida.

O coeficiente de regressão R^2 da fração sólida, apresentado na Tabela 8, pág. 52 explica 93,83% dos dados observados no planejamento fatorial utilizado neste trabalho. A temperatura foi o único efeito significativo (a um nível de 95% de confiança) com p-valor menor que 5% ($p < 0,05$) no rendimento da fração sólida do processo de pirólise de lodo residual.

A máxima quantidade de fração sólida foi obtida em condições de baixa temperatura como observado na Tabela 7, pág. 52 no ensaio 3 e 5, ambos com temperatura de 450 °C, obtendo rendimento máximo de 61,29% e 61,47%, respectivamente, e também conforme observado na superfície de resposta gerada pelo gráfico da Figura 17. Sánchez et al. (2009), no seu estudo de pirólise do lodo, obtiveram o maior valor da fração sólida (57%) na menor temperatura utilizada 350 °C. Já Park et al. (2008), no seu trabalho, observaram o rendimento da fração sólida relativamente constante (40%) no intervalo de temperatura entre 446-720 °C.

A máxima quantidade de fração sólida foi obtida em condições de baixa temperatura e o menor rendimento da fração sólida foi em temperatura elevada, conforme observado na superfície de resposta gerada pelo modelo na Figura 17.

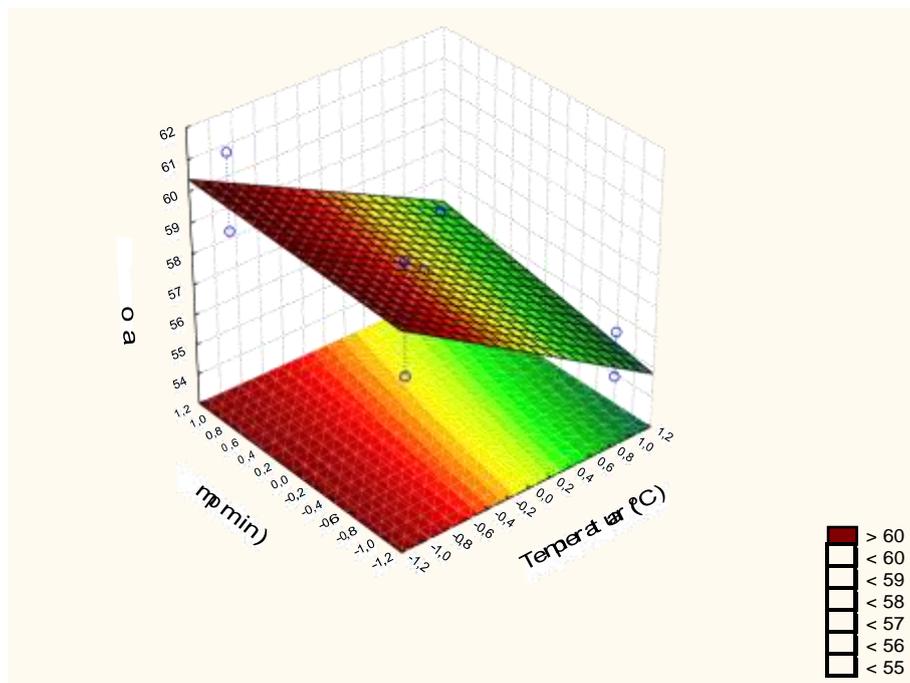


Figura 17 - Superfície de resposta para a obtenção da fração sólida a partir da pirólise de lodo residual, com os fatores Tempo (min) e Temperatura (Temp)

O diagrama de Pareto gerado a partir dos dados do planejamento fatorial 2^3 com ponto central, mostrado na Figura 18, pág. 56 indica a fração gasosa foi afetada de forma significativa com a alteração da temperatura, com efeito positivo de +5,79. Já o tempo teve efeito positivo na fração gasosa de +5,33. Isso indica que há um aumento da fração gasosa com o aumento do tempo de pirólise de 120 para 180 minutos. A variação da taxa de aquecimento de 10 até 30 °C·min⁻¹, nesse modelo de reator, apresentou efeito significativo positivo (+4,08) apenas na fração gasosa. Já as interações entre (1) temperatura, (2) tempo e (3) taxa de aquecimento não apresentaram efeito significativo em nenhuma das frações.

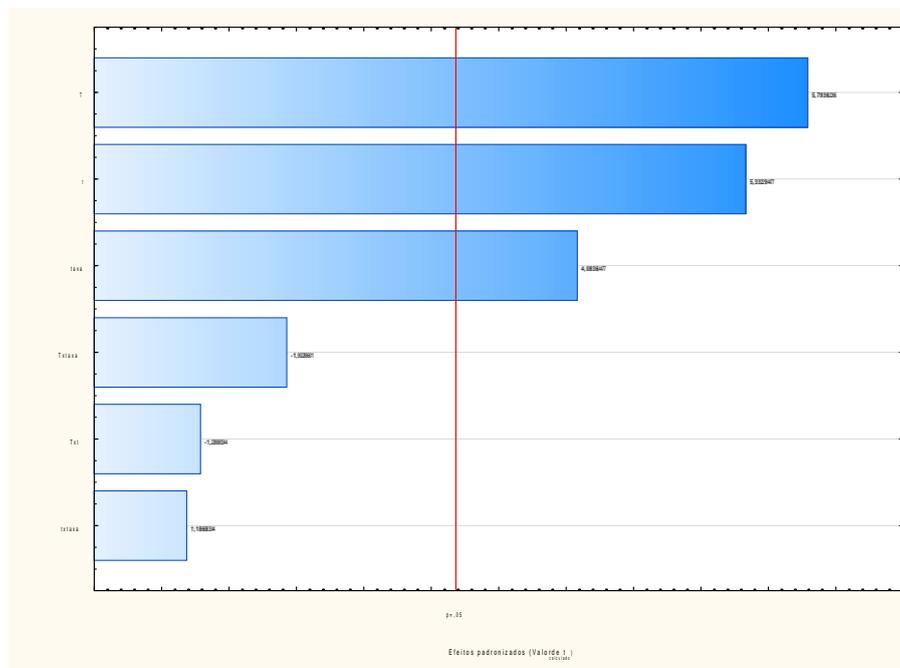


Figura 18 - Representação do Diagrama de Pareto obtido do planejamento fatorial 2^3 para a obtenção da fração gasosa a partir da pirólise de lodo residual: (T) temperatura e (t) tempo

Além da temperatura, o tempo e a taxa de aquecimento têm grande influência na obtenção da fração gasosa. Esses três efeitos foram considerados estatisticamente significativos no processo, a um nível de 95% de confiança (Tabela 8, pág. 52). Os efeitos da temperatura (+5,79), do tempo (+5,33) e da taxa de aquecimento (+4,08) indicam que a fração gasosa foi favorecida em condições de altos valores da temperatura, do tempo e da taxa de aquecimento, nessas condições aqui estudadas.

O maior conteúdo da fração gasosa foi observado no experimento 1 (20,71%). Nesse experimento, foram empregadas as seguintes condições de operação: temperatura do reator (450 °C), tempo (120 min) e taxa de aquecimento (10 °C/min). O menor rendimento, 12,27%, foi observado no experimento 5 para as condições experimentais: temperatura do reator (450 °C), tempo (120 min) e taxa de aquecimento (30 °C/min).

No trabalho de Sánchez et al. (2009), o rendimento do gás permaneceu relativamente constante com o aumento da temperatura 350-550 °C da pirólise, em média 21%, valor próximo do encontrado neste trabalho para o maior rendimento da fração gasosa (20,71 %) na temperatura de 450 °C. No entanto, acima da temperatura de 550 °C, houve um aumento significativo do rendimento de gás (32%) observado pelos autores. Park et al. (2008), no seu estudo, observaram que o rendimento do gás permaneceu constante no intervalo de 470-500 °C e aumentou com a elevação da temperatura de 500 °C para 720 °C, possivelmente pela tendência típica das reações secundárias dos produtos voláteis a uma temperatura mais elevada.

Analisando a Tabela 8, pág. 52 verifica-se que a regressão foi altamente significativa e a porcentagem de variação explicada foi de 0,9637, indicando um bom ajuste do modelo. Como o F_{calc} para a regressão (14,21) é significativo e a porcentagem de variação explicada (R^2) pelo modelo foi muito boa (96,37%), pode-se concluir que o modelo se ajusta bem aos dados experimentais.

A Figura 19, pág. 57 representa o gráfico de superfície de resposta para a formação da fração gasosa durante a pirólise de lodo anaeróbico em reator de leito fixo. Essa superfície foi gerada levando em consideração as variáveis: tempo e temperatura.

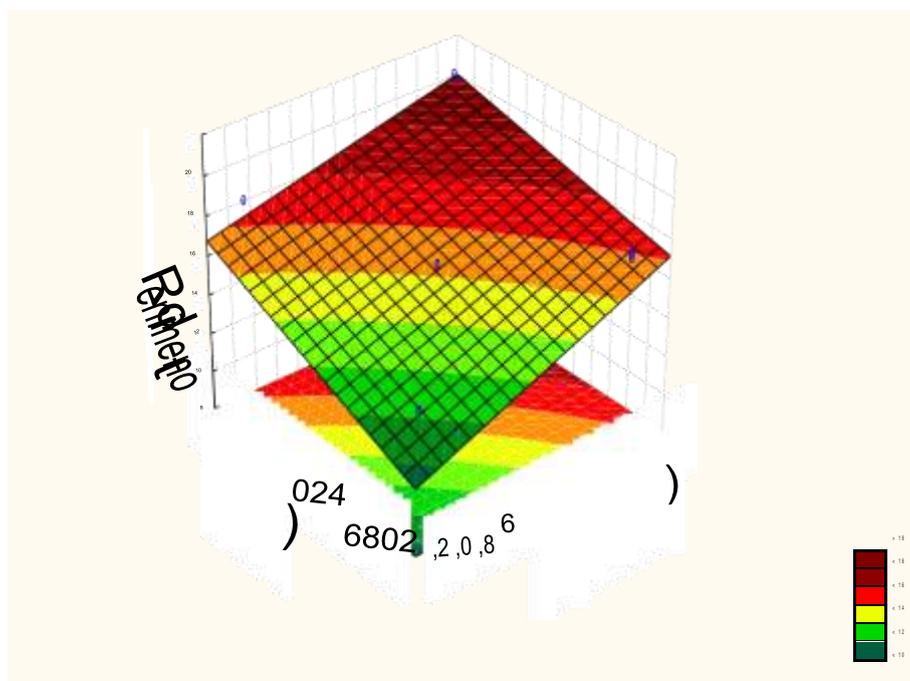


Figura 19 - Superfície de resposta para a obtenção da fração gasosa a partir da pirólise de lodo residual, com os fatores Tempo e Temperatura (Temp.)

Por intermédio da análise da superfície de resposta, pode-se verificar a influência da temperatura e do tempo na produção dos gases não condensáveis durante o processo. A região, destacada em vermelho na Figura 19, indica as condições de maior produção de gases, quando a temperatura e o tempo de residência aumentam, o rendimento da fração gasosa aumenta considerando que esse comportamento seja válido para esse modelo de pirólise.

O rendimento máximo na fração aquosa foi da ordem de 15,76% no ensaio 2, que foi realizado a 550 °C de temperatura, tempo de 120 min e 10 °C/min de taxa de aquecimento. O menor rendimento foi de 10,90 % (ensaio 7), obtido nas condições experimentais: temperatura do reator 450 °C, tempo (180 min) e taxa de aquecimento (30 °C/min), conforme Tabela 7, pág. 52.

Por Sánchez et al. (2009) foi observado para fração aquosa na temperatura de 550 °C o maior rendimento de 21% e 450 °C o menor rendimento (18%).

A porcentagem da fração aquosa (10,90 – 30,44%) obtida nos ensaios (Tabela 7, pág. 52) foi maior do que o teor de umidade (6,85%) do lodo de esgoto. Isso sugere que uma parte da água é produzida durante a pirólise e pode ser atribuída pelo rompimento dos grupos funcionais dos compostos voláteis durante as reações secundárias da pirólise do lodo de esgoto (SÁNCHEZ et al., 2009). A taxa do rendimento da fração aquosa aumenta com a quantidade de grupos OH encontrados na composição do lodo de esgoto pelo FTIR na Figura 3, pág. 43 (FONTS et al., 2012).

De acordo com Karayildirim et al. (2006), a formação de água, nas temperaturas acima de 200 °C, vem das reações de desidratação e da degradação dos compostos moleculares com elevado conteúdo de oxigênio.

Os resultados obtidos no planejamento fatorial 2^3 com ponto central (Tabela 7, pág. 52) foram tratados para estimar os coeficientes dos efeitos das variáveis e suas interações durante a obtenção da fração aquosa de pirólise.

O coeficiente R^2 obtido pela regressão mostrado na Tabela 8, pág. 52 foi de 0,8327. Isso, explica 83,27% dos dados observados no planejamento fatorial utilizado neste trabalho. As médias não diferem estatisticamente entre si, pelo Teste F ao nível de 5% de probabilidade, ou seja, estatisticamente existe uma probabilidade de que os resultados da produção da fração aquosa pelo processo de pirólise de lodo de esgoto não são diferentes.

A máxima produção da fração aquosa foi obtida em condições de maior temperatura e menor tempo de residência conforme observado na superfície de resposta gerada no gráfico da Figura 20.

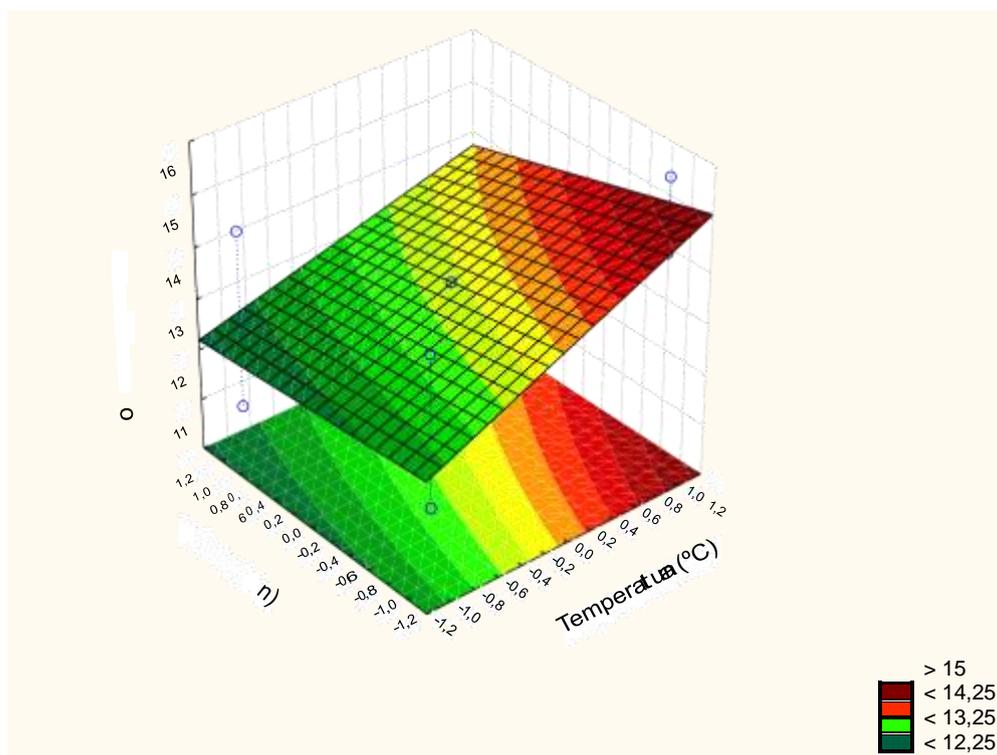


Figura 20 - Superfície de resposta para a obtenção da fração aquosa a partir da pirólise de lodo residual, com os fatores Tempo e Temperatura (Temp.)

Custo de produção de bio-óleo em escala laboratorial

O calor total (Q_T) da pirólise a 500°C se deu da seguinte forma pela equação 1:

$$Q_{\text{sec}} = 1000 \times 0,0685 \times [(4,186 \times 80) + 2090] + [1000 \times (1 - 0,0685)] \times 1,95 \times 80 \quad (\text{Eq. 2})$$

$$Q_{\text{temp}} = (999 \times 1,95 \times 105) \quad (\text{Eq. 3})$$

$$Q_T = 311,42 + 770,20 + 300 = 1.081,92 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1} \quad (\text{Eq. 1})$$

A energia necessária para a secagem do lodo utilizado neste trabalho calculada pela equação 2 teve como valor 311,42 kJ·kg⁻¹ lodo. Os calores de desidratação dos lodos pesquisados na literatura foram 310,28 (SÁNCHEZ et al., 2009), 190,03-276,25 (POKORNA et al., 2009), 416,24 (LEAL, 2010), 308,47-428,27 (PEDROZA, 2011) e 296,22 (ALEXANDRE, 2013).

O valor do termo Q_{temp} em kJ·kg⁻¹ de lodo foi de 672,70 a 450 °C, 770,20 a 500 °C e 867,69 a 550 °C, determinado pela equação 3. Os valores encontrados na literatura para os lodos foram 477,72-1.647,64 (SÁNCHEZ et al., 2009), 1.160,2 (POKORNA et al., 2009), 965,14 (LEAL, 2010), 770,1 (PEDROZA, 2011) e 672,71-867,70 (ALEXANDRE, 2013).

O calor total (Q_T) representado na equação 1 corresponde ao calor necessário para as reações endotérmicas da pirólise. Pode-se adotar um valor de 300 kJ·kg⁻¹ para reatores com gradientes de temperatura variando entre 100 e 500 °C (CABALLERO et al., 1997). O calor total (Q_T) necessário para o processo de pirólise, calculado pela equação 1 teve como valor 984,42 kJ a 450 °C, 1.081,92 kJ a 500 °C e 1.179,40 kJ a 550 °C.

O custo efetivo total (CET) para o bio-óleo do experimento 9 utilizando a equação 4, pág. 41 foi: CET = 1.081,92 x (0.15/3600) = US\$ 45.56. O valor de mercado do bio-óleo calculado pelo rendimento do bio-óleo do experimento 9 pelo preço do bio-óleo por tonelada foi: Valor de mercado = (15,88% x 506,91) = US\$ 80,50. Subtraindo o CET do valor de mercado

foi obtido o saldo líquido. Quanto maior for o rendimento de bio-óleo na pirólise maior será o saldo líquido entre custo e valor de mercado.

Na Figura 21 mostra o custo efetivo total do processamento do lodo estudado nesta pesquisa e pode-se verificar que o tratamento 1 apresentou o menor saldo líquido positivo de US\$ 6.44 ton⁻¹ de lodo processada. Esse menor valor do tratamento 1 se deu principalmente pelo baixo rendimento de bio-óleo. O tratamento 9, que é o ponto central do planejamento, apresentou o melhor resultado em relação ao valor econômico US\$ 34.93 ton⁻¹ de lodo processado. O tratamento 7 apresentou o segundo melhor saldo líquido na produção de fração líquida orgânica US\$ 26.57 ton⁻¹.

Os valores líquidos foram melhores que boa parte dos dados obtidos na literatura (Figura 22). O que diminui o saldo líquido são principalmente o teor de umidade e o baixo rendimento. Se esses dois parâmetros puderem ser aprimorados, consequentemente o saldo energético será bem melhor. Com isso, o teor de umidade e material volátil passa a ser considerados, do ponto de vista energético, como parâmetros de qualidade do lodo doméstico. Outro fator importante que encarece o processo é o preço da eletricidade praticado pelas empresas do setor elétrico no Brasil (ALEXANDRE, 2013).

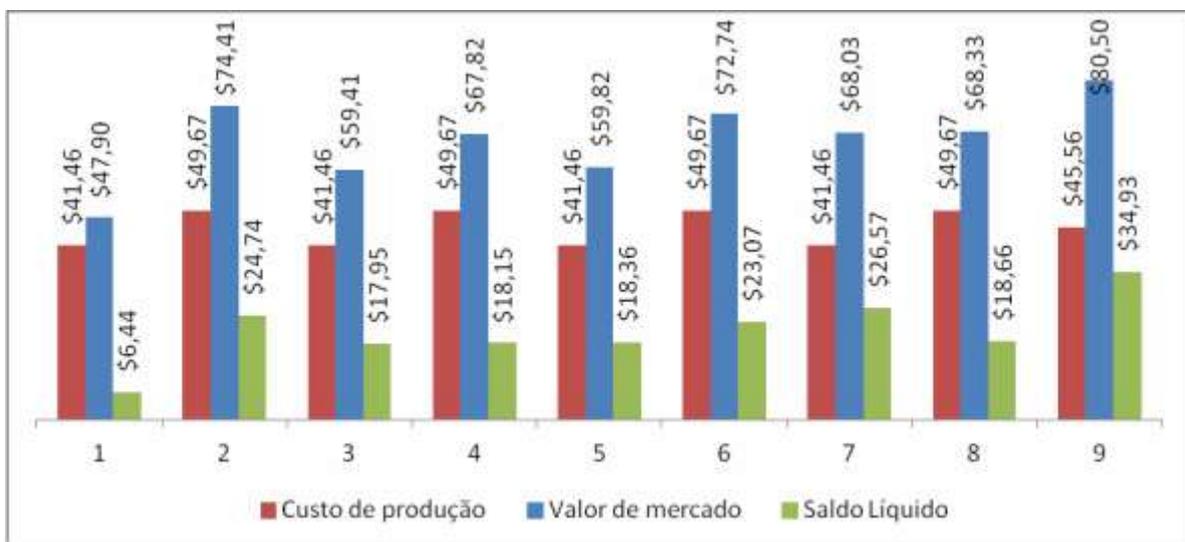


Figura 21 - Saldo líquido do bio-óleo obtido do custo efetivo total do processo de pirólise de lodo de esgoto doméstico deste trabalho

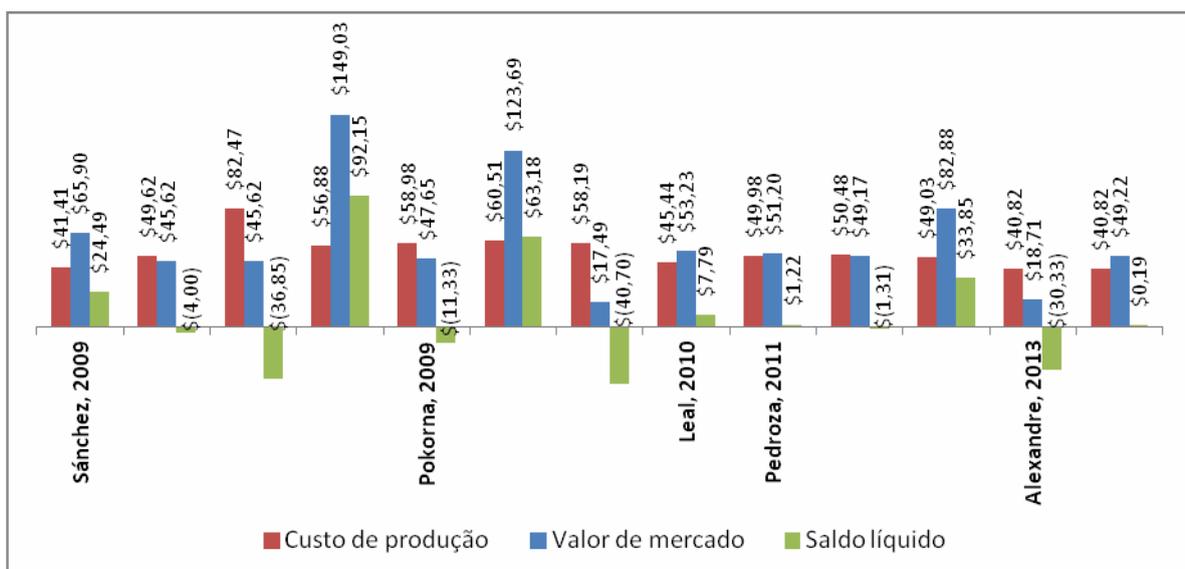


Figura 22 - Saldo líquido do bio-óleo obtido do custo efetivo total do processo de pirólise de lodo de esgoto em dados da literatura ton⁻¹

CONCLUSÃO

As características físico-químicas do lodo de esgoto em estudo mostraram que ele apresentou alto teor de sólidos voláteis (54,99%) e cinzas (33,33%) e baixos teores de umidade na amostra seca (6,85%). A baixa umidade é desejável na biomassa para aplicação em processo de pirólise. Já os altos teores de cinzas se devem a compostos inorgânicos oriundos da geração do esgoto. O poder calorífico superior (21,80 MJ/kg) se mostrou dentro das faixas encontradas por diversos autores e aponta para utilização do resíduo como precursor na produção de biocombustíveis.

Na análise cromatográfica dos extratos hexânico e alcoólico do lodo de esgoto, foram identificados compostos oxigenados como ácido acético e ácido benzenobutanoico; nitrogenados, as aminas; hidrocarbonetos, n-heptadecano; e os esteroides estigmastanol e colestano-3-ona, que, no processo de pirólise, são transformados por processo de craqueamento em produtos químicos mais nobres com valor comercial notório e de considerável poder calorífico.

No processo de pirólise, a temperatura teve efeito negativo para fração gasosa e sólida. A produção do bio-óleo justifica-se o uso dos parâmetros do ensaio 9 (500 °C, 150 min e 20 °C/min) quando atinge um máximo de 15,88% no seu rendimento com o aumento da temperatura. Observa-se que temperaturas maiores, maior taxa de aquecimento e maior tempo de residência promovem maior degradação dos vapores da pirólise em cadeias carbônicas menores, aumentando a produção de gases e diminuindo a fração sólida originados do processo de pirólise. A taxa de aquecimento de biomassa não teve efeito significativo nas frações pirolíticas, indicando que a planta pode ser operada no maior nível adotado para essa variável no intervalo aqui estudado, propiciando, assim, menor tempo de reação química e redução no gasto energético do processo.

A análise de TG em atmosfera de nitrogênio mostrou que 46,49% da amostra de lodo é volatilizada entre 146,40 a 580,20 °C. Acima dessa temperatura, a perda de massa da amostra é menor por causa do carbono fixo presente.

O balanço energético em escala laboratorial mostrou que a produção da fração líquida orgânica (bio-óleo) apresenta-se economicamente viável com saldo líquido positivo máximo de US\$ 34.93 ton⁻¹. Os rendimentos, nas condições do estudo, apresentaram saldo energético positivo para todas as alíquotas de bio-óleo.

AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem as Universidades Federais do Rio Grande do Norte – UFRN e do Rio de Janeiro, pelas análises de poder calorífico superior do lodo de esgoto, TG/DTA e FT-IR necessárias ao andamento do trabalho; à Foz/Saneatins, pelo fornecimento das amostras de lodo utilizadas nesta pesquisa; e à instituição de apoio financeiro CNPq, pela concessão da bolsa de mestrado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIAFINANCEIRA. <http://www.agenciafinanceira.iol.pt/economia/crudepetroleobrent/128880440> 58.html. Acesso em: 18.10.2013.

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.

- CABALLERO, J. A. *et al.*, Characterization of sewage sludge by primary and secondary pyrolysis. **J. Anal. App. Pyrolysis**, v. 40-41, p. 433-450, 1997.
- CARVALHO, M. B. **Caracterização físico-química do lodo digerido obtido em um reator UASB localizado na ETE Vila União da cidade de Palmas – TO: Influência no aproveitamento energético em processo de pirólise**. 2009. 50 f. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2009.
- COLEN, A. G. N. **Caracterização físico-química e química do lodo de esgoto para aplicação como fonte de energia em processo de pirólise**. 2011. 159 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia) – Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2011.
- CORREIA, L. A. R.; ALEXANDRE, G. P.; CAMPOS, C. E. A.; VIEIRA, G. E. G. Caracterização química de extratos de lodo de esgoto anaeróbico – aplicação na geração de energia alternativa na cidade de Palmas-TO. In: XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 19, 2012, Búzios-RJ. **Anais**. Búzios-RJ: Associação Brasileira de Engenharia Química – ABEQ, p. 12.217-12.226, 2012.
- DHAR, B. R.; YOUSSEF, E.; NAKHLA, G.; RAY, M. B. Pretreatment of municipal waste activated sludge for volatile sulfur compounds control in anaerobic digestion. **Bioresource Technology**, Ontario, v. 102, p. 3.776-3.782, Dec. 2011.
- DOMÍNGUEZ, A.; MENÉNDEZ, J. A.; INGUANZO, M.; PIS, J. J. Production of bio-fuels by high temperature pyrolysis of sewage sludge using conventional and microwave heating. **Bioresource Technology**, Oviedo, v. 97, p. 1.185-1.193, Feb. 2006.
- DWECK, J. Qualitative and quantitative characterization of Brazilian natural and organophilic clays by Thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Rio de Janeiro, v. 92, n. 1, p. 129-135, Jan. 2008.
- DWECK, J.; MORAIS, L. C.; MENESES, J. C.; BÜCHLER, P. M. Thermal analysis of municipal sludge waste combustion. **Materials Science Forum**, Rio de Janeiro, v. 530-531, p. 740-746, Jan. 2006.
- FONTES, I.; AZUARA, M.; GEA, G.; MURILLO, M. B. Study of the pyrolysis liquids obtained from different sewage. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Zaragoza, v. 85, p. 184-191, Nov. 2009.
- FONTES, I.; AZUARA, M.; GEA, G.; MURILLO, M. B. Study of the pyrolysis liquids obtained from different sewage. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Zaragoza, v. 85, p. 184-191, Nov. 2009.
- FONTES, I.; GEA, G.; AZUARA, M.; ÁBREGO, J.; ARAUZO, J. Sewage sludge pyrolysis for liquid production: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Zaragoza, v. 16, p. 2.781-2.805, Mar. 2012.
- GARY, J. H.; HANDWERK, G. E. **Petroleum refining technology and economics**. Marcel Dekker Inc. NY. 1984.
- GASCÓ, G.; BLANCO, C. G.; GUERRERO, F.; MÉNDEZ LÁZARO, A. M. The influence of organic matter on sewage sludge pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Madrid, v. 74, p. 413-420, Apr. 2005.
- GASCÓ, G.; FERREIRO, J. P.; MÉNDEZ, A. Thermal analysis of soil amended with sewage sludge and biochar from sewage sludge pyrolysis. **J. Therm. Anal. Calorim**, Madrid, v. 108, p. 769-775, Dec. 2012.
- 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**, Oviedo, v. 63, p. 209-222, May. 2002.

- KARAYILDIRIM, T.; YANIK, J.; YUKSEL, M.; BOCKHORN, H. Characterisation of products from pyrolysis of waste sludges. **Fuel**, Karlsruhe, v. 85, p. 1.498-1.508, Jan. 2006.
- KIMURA, L. M. **Uma contribuição à pirólise de biomassa: avaliação de alguns resíduos da agroindústria como fonte de energia alternativa**. 2009. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009.
- KIM, Y.; PARKER, W. A technical and economic evaluation of the pyrolysis of sewage sludge for the production of bio-oil. **Bioresource Technology**, Waterloo, v. 99, p. 1.409-1.416, Jan. 2008.
- LEAL, E. R. M. **Aplicação do processo de pirólise lenta ao lodo de esgoto adicionado de óxido de cálcio e ferro para obtenção de bio-óleo combustível**. 2010. 257 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia) – Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2010.
- MAFRA, W. A. **Caracterização química por CG/EM do bio-óleo obtido a partir da pirólise de lodo de estação de tratamento de esgoto doméstico**. 2012. 158 f. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2012.
- PARK, E. S.; KANG, B. S.; KIM, J. S. Recovery of Oils With High Caloric Value and Low Contaminant Content By Pyrolysis of Digested and Dried Sewage Sludge Containing Polymer Flocculants. **Energy & Fuels**, Seoul, v. 22, p. 1.335-1.340, Dec. 2008.
- PARNAUDEAU, V.; DIGNAC, M. F. The organic matter composition of various wastewater sludges and their neutral detergent fractions as revealed by pyrolysis-GC/MS. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, France, v. 78, p. 140-152, Jul. 2007.
- PEDROZA, M.M. **Bio-óleo e Biogás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo**. 2012. 237 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.
- PEDROZA, M. M.; VIEIRA, G. E. G.; SOUSA, J. F.; PICKLER, A. C.; LEAL, E. R. M.; MILHOMEM, C. C. Produção e tratamento de lodo de esgoto – uma revisão. **Revista Liberto**. Novo Hamburgo. v. 11, p. 89-188, Nov. 2010a.
- PEDROZA, M. M. et al.; SOUSA, J. F.; VIEIRA, G. E. G.; FONTANA, J. F. Balanço energético da pirólise de lodo de esgoto: uma abordagem das propriedades termodinâmicas do processo. In. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 18., 2010, Foz do Iguaçu-PR. **Anais**. Foz do Iguaçu-PR: COBEQ, 2010b.
- PERRY, R. H.; CHILTON, C. H. **Chemical Engineering Handbook**. McGraw-Hill, New York, NY. 1984.
- POKORNA, E.; POSTELMANS, N.; JENICEK, P.; SCHREURS, S.; CARLEER, R.; YPERMAN, J. Study of bio-oils and solids from flash pyrolysis of sewage sludges. **Fuel**, Diepenbeek, v. 88, p. 1.344-1.350, Mar. 2009.
- ROMEIRO, G. A.; SILVEIRA, C. T. I.; MONTEGGIA, L. O.; BAYER, E.; KUTUBUDDIN, M. Low Temperature Conversion of Sludge and Shaving from Lather Industry. **Water Science and Technology**, Niterói, v. 46, n. 10, p. 277-283, Jan. 2002.
- SÁNCHEZ, M. E.; MENÉNDEZ, J. A.; DOMÍNGUEZ, A.; PIS, J. J.; MARTÍNEZ, O.; CALVO, L. F.; BERNAD, P. L. Effect of pyrolysis temperature on the composition of the oils obtained from sewage sludge. **Biomass and Bioenergy**, Oviedo, v. 33, p. 933-940, Mar. 2009.
- SILVA, L. C. A. **Estudo do processo de pirólise de lodo de esgoto em reator de leito fixo em escala laboratorial**. 2012. 66 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia) – Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2012.

- SILVA, R. V. S.; ROMEIRO, G. A.; VELOSO, M. C. C.; FIGUEIREDO, P. A.; FERREIRA, A. F.; GONÇALVES, M. L. A.; TEIXEIRA, A. M.; DAMASCENO, R. N. Fractions composition study of the pyrolysis oil obtained from sewage sludge treatment plant. **Bioresource Technology**, Niterói, v. 103, p. 459-465, Oct. 2012.
- SILVERSTEIN, R. M.; FRANCIS, X.; DAVID, J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7. ed. São Paulo: LTC, 2007.
- VIANA, M. M.; MELCHERT, M. B. M.; MORAIS, L. C.; BÜCHLER, P. M.; DWECK, J. Sewage sludge coke estimation using thermal analysis. **J. Therm. Anal. Calorim**, Rio de Janeiro, v. 106, p. 437-443, Jan. 2011.
- VIEIRA, G. E. G. **Fontes Alternativas de Energia – Processo Aperfeiçoado de Conversão Térmica**. 2004. 185 f. Tese (Doutorado em Química Orgânica) – Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2004.
- VIEIRA, G. E. G.; PEDROZA, M. M.; SOUSA, J. F.; PEDROZA, C. M. O processo de Pirólise como alternativa para o aproveitamento do potencial energético de lodo de esgoto – uma revisão. **Revista Liberato**. Novo Hamburgo. v. 12, p. 01-106, Jun. 2011.
- VIEIRA, G. E. G. **Resíduos da produção industrial de borracha (ETRI) e bebida (ETE) – Uma avaliação pela tecnologia de LTC**. 2000. 323 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2000.
- VIEIRA, G. E. G.; ROMEIRO, G. A.; SELLA, S. M.; DAMASCENO, R. N.; PEREIRA, R. G. Low temperature conversion (LTC) – an alternative method to treat sludge generated in an industrial wastewater treatment station – batch and continuous process comparison. **Bioresource Technology**, Niterói, v. 100, p. 1.544-1.547. Oct. 2009.
- YUAN, X. et al. Total concentrations and chemical speciation of heavy metals in liquefaction residues of sewage sludge. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 4.104-4.110, 2011.
- ZHANG, B.; XIONG, S.; XIAO, B.; YU, D.; JIA, X. Mechanism of wet sewage sludge pyrolysis in a tubular furnace. **International Journal of Hydrogen Energy**, Wuhan, v. 36, p. 355-363, Nov. 2011.

CAPÍTULO IV

ANÁLISE QUÍMICA E FÍSICO-QUÍMICA DO BIO-ÓLEO OBTIDO A PARTIR DA PIRÓLISE DE LODO DE ESGOTO

CHEMICAL AND PHYSIC-CHEMICAL ANALYSIS OF THE BIOOIL OBTAINED FROM SEWAGE SLUDGE PYROLYSIS

Lígia Araújo Ramos Correia¹, Carlos Alberto da Silva Riehl² & Gláucia Eliza Gama Vieira³ 

Resumo

O processo de pirólise do lodo de esgoto foi aplicado neste trabalho em um reator de leito fixo em escala de laboratório, localizado no Laboratório de Desenvolvimento em Biomassa e Bio-combustíveis na Universidade Federal do Tocantins (LEDBIO-UFT), visando à produção de bio-óleo. Teve como objetivo a caracterização desse bio-óleo. Análises físico-químicas (pH, viscosidade, densidade, poder calorífico) foram avaliadas para o bio-óleo: pH (7,5), viscosidade (10,09-13,06 mm²/s), poder calorífico (21,92-29,34 MJ/Kg) e densidade (0,91-0,95 g/cm³). O bio-óleo foi caracterizado quimicamente por cromatografia gasosa com espectrometria de massas (CG/EM), sendo encontrados hidrocarbonetos, ácidos carboxílicos, compostos nitrogenados, ésteres, fenóis e compostos oxigenados. A partir da análise detalhada dos constituintes dos bio-óleos, é possível indicar suas aplicações adequadas na geração de energia e matéria prima para indústria química.

Palavras Chave

Pirólise, Lodo de esgoto, Bio-óleo, CG/EM

Abstract

For this study, we applied the pyrolysis process on sewage sludge in a fixed-bed reactor in a laboratory scale located in the Biomass and Biofuels Development Laboratory at Federal University of Tocantins (LEDBIO-UFT), in order to produce bio-oil. It has as its aim to characterize this bio-oil. Physic-chemical analysis (pH, viscosity, density, calorific value) was evaluated for bio-oil, pH (7,5), viscosity (10,09-13,06 mm²/s), calorific value (21,92-29,34 MJ/Kg) and density (0,91-0,95 g/cm³). The bio-oil was characterized chemically by gas chromatography with mass spectrometry (CG/EM), and found out hydro-carbonates, carboxylic acids, nitrogen compounds, esters, phenols and oxygenates. From detailed analysis of the bio-oil components we can recommend suitable applications for them to generate energy and raw material for the chemical industry.

Keywords

Pyrolysis, Sewage sludge, Bio-oil, CG/EM

¹ Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustíveis - Universidade Federal do Tocantins - UFT. E-mail: ligiaquimica81@gmail.com, mestranda em Agroenergia UFT/TO. Fone:+556332328205.

² Laboratório de Ensaios e Metodologias Aplicadas - LEMA – Departamento de Química Analítica – Instituto de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ. E-mail: riehl@iq.ufrj.br. Professor Associado e pesquisador da UFRJ. Fone:+552125627868.

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

INTRODUÇÃO

O aumento na produção de lodo de esgoto das águas residuais e industriais é uma questão de crescente preocupação, porque representa um risco potencial para a saúde humana e para o meio ambiente. A destinação final sustentável para esse resíduo tem sido um grande desafio para engenharia sanitária e ambiental, em virtude das características químicas e biológicas desse tipo de resíduo sólido (COLEN et al., 2011). Nos últimos anos, os métodos utilizados para o descarte do lodo têm sido em grande parte das regiões do Brasil em aterros sanitários, em outras é disposto no solo (uso agrícola, florestas, áreas de recuperação), no oceano e até mesmo incinerado (DOMÍNGUEZ et al., 2006). Várias tecnologias estão sendo desenvolvidas para o aproveitamento do biossólido na busca de uma alternativa viável para solucionar o problema do descarte do lodo de esgoto (VIEIRA et al., 2011).

O lodo de esgoto e outros resíduos sólidos orgânicos, tais como biomassa, são exemplos de fontes de energia renováveis (DOMÍNGUEZ et al., 2006). Uma alternativa viável para a gestão do lodo e o desafio de sua disposição é o seu uso como fonte de matéria-prima na obtenção de biocombustíveis (bio-óleo) a partir da aplicação de processo térmico como a pirólise (SIDDIQUEE; ROHANI, 2011; VIEIRA, 2004; VIEIRA et al., 2011).

Comparada a outras tecnologias de conversão térmica (gaseificação, liquefação), a pirólise tem atraído mais atenção nos últimos anos, uma vez que as condições de funcionamento podem ser otimizadas, juntamente com a escolha do processo de pirólise: lenta ou convencional, rápida ou flash e ultrarrápida (SILVA et al., 2011), para maximizar a produção de bio-óleo, fração sólida (carvão) e gases, dependendo do produto de interesse em estudo (INGUANZO et al., 2002). A maioria das obras tem centrado os trabalhos de pirólise nos reatores de leito fixo (SILVA, 2012), leito fluidizado (FONTS et al., 2009b) e outros em micro-ondas (DOMÍNGUEZ et al., 2006).

Os produtos que são gerados no processo pirolítico podem ser usados, tais como óleo, gases e carvão, como fonte de combustíveis ou em outros usos relacionados à indústria petroquímica (KARAYILDIRIM et al., 2006).

O carvão pode, então, ser queimado como combustível, tendo em vista que os metais pesados são fixados no interior da matriz carbonácea, ou são utilizados na produção de carvão ativado, um excelente composto empregado na adsorção de compostos tóxicos (CARVALHO; VIEIRA, 2011; CARVALHO, 2012; DOMÍNGUEZ et al., 2006). Assim como o carvão, o gás pode ser também utilizado como combustível para produção de calor e geração de energia, mas é geralmente usado para produzir energia no próprio processo de pirólise de biomassa ou para a secagem das matérias-primas (DOMÍNGUEZ et al., 2006; SÁNCHEZ et al., 2009).

O bio-óleo gerado da pirólise do lodo de esgoto é um líquido de cor marrom escuro composto por diferentes produtos químicos que podem ser aproveitados como combustível ou utilizados para outras finalidades, como uma fonte de produtos químicos (CARDOSO et al., 2011; FONTS et al., 2009a).

Em ambos os casos, um conhecimento aprofundado de sua composição é necessário para sua utilização, quer como uma matéria-prima quer como combustível (KARAYILDIRIM et al., 2006; SÁNCHEZ et al., 2009). Como combustível, tem a possibilidade de uso em sistemas de combustão, tais como motores, caldeiras e turbinas. Para ser utilizado nesses equipamentos, depende da melhoria de algumas de suas propriedades físico-químicas. Entre essas propriedades, encontram-se viscosidade, densidade, curva de destilação atmosférica, ponto de fulgor, poder calorífico, índice de cetano, resíduo de carbono, teor de água, pH, corrosão ao cobre e índice de acidez (FONTS et al., 2009b).

No presente trabalho, foi obtido bio-óleo a partir da pirólise do lodo de esgoto processado no reator de leito fixo, e o objetivo foi caracterizar esse bio-óleo para potencial uso como biocombustível. As características físico-químicas realizadas no bio-óleo foram as seguintes: densidade, viscosidade, pH, corrosão ao cobre e poder calorífico (dados CHONS),

e da parte química foi realizada a cromatografia gasosa com espectrometria de massas (CG/EM) na qual se identificaram os compostos químicos presentes.

MATERIAIS E MÉTODOS

Coleta e preparação das amostras de lodo de esgoto

O lodo de esgoto utilizado neste estudo foi obtido na empresa FOZ/SANEATINS – Companhia de Saneamento do Tocantins na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) Vila União no município de Palmas-TO, durante o período de estiagem na cidade, que foi de maio a outubro de 2010, totalizando 24 coletas, coletadas semanalmente. O método de recolhimento da amostra foi 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 em abertura de 0,59 mm (ABNT 30) no TYLER 28 de acordo com a norma ABNT 30 para garantir a homogeneidade da amostra.

Pirólise do lodo de esgoto

Para o processo de pirólise, foram utilizados 50 g de lodo para cada ensaio a partir da amostra mista, chamada de composta, que foi preparada utilizando-se uma alíquota de 200 g de cada uma das coletas. A pirólise de lodo de esgoto foi realizada em um forno de bancada horizontal 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 em atmosfera inerte. O reator foi aquecido para o processo de pirólise a partir dos fatores em diferentes temperaturas (450, 500 e 550 °C), tempos (120, 150 e 180 min) e taxas de aquecimento (10, 20 e 30 °C/min) na obtenção do rendimento dos produtos da pirólise.

Caracterização físico-química do bio-óleo

Densidade, viscosidade, pH e corrosão ao cobre das alíquotas de bio-óleo

A análise da densidade do bio-óleo foi realizada com o auxílio de um picnometro de vidro de 10 mL a temperatura de 20/4 °C. A viscosidade das amostras foi determinada utilizando um equipamento Banho cinemático, modelo EL-BC/219-S. O teste foi realizado fazendo-se escoar, por gravidade, uma quantidade conhecida de amostra (8 mL) de bio-óleo através de um tubo capilar de vidro de 350 (Tubo de Cannon-Fenske) fixado numa garra, calibrado de tal forma que o tempo mínimo de escoamento fosse 200 s sob temperatura constante de 40 °C e mantida constante num banho termostático de acordo com o método padrão ASTM D446. O pH do bio-óleo foi medido numa emulsão da mistura bio-óleo:água nas proporções 1:5 m/v utilizando pHmetro digital, da marca Bel Engineering, modelo W3B - pH Meter, a uma temperatura de 20/4 °C com eletrodo combinado Ag/AgCl e precisão relativa de 0,01% (Fe).

O teste de corrosão ao cobre foi realizado de acordo com a metodologia padrão ASTM D 130 com adaptações. Cerca de 10 cm³ de bio-óleo foram transferidos para um tubo de ensaio onde parte da lâmina de cobre polida ficou submersa no bio-óleo. A boca do tubo foi selada, e o tubo foi envolvido em papel alumínio e mergulhado em um banho termostático a 50 °C por 3 h. Após esse tempo, a lâmina foi retirada e limpa e interpretou-se o grau de corrosão comparando-a com a placa de referência de corrosão padronizada e classificada visualmente nos padrões de uma escala de classe 1 (ligeira mancha) para classe 4 (mancha pesada) (Anexo E, pág.98).

Estimativa do poder calorífico (PC) do bio-óleo

Teoricamente, pode-se calcular o poder calorífico de um combustível, conhecendo-se sua composição elementar (VIEIRA, 2004). A análise elementar foi estimada de forma inovadora, como técnica alternativa, pelo método indireto utilizando a cromatografia gasosa aco-

plada à espectrometria de massa usando um padrão interno, heptadecanoato de metila na concentração de $10,02 \text{ mg.cm}^{-3}$, para identificar em massa as substâncias detectadas no bio-óleo.

Para cada substância encontrada no bio-óleo, foram identificados o tempo de retenção, o nome da substância, a área do pico cromatográfico, a fórmula molecular e o peso molecular. A partir da fórmula molecular do composto, foram quantificados os átomos de CHONS, de cada substância e calculada a percentagem (%) de CHONS multiplicando a massa atômica do elemento químico e dividindo pelo peso molecular da substância.

Por intermédio da relação da massa de heptadecanoato de metila e a área da substância, foi possível calcular a quantidade em massa de cada substância no bio-óleo.

Após a identificação das percentagens de CHONS para todas as substâncias, foram calculadas as percentagens em massa de CHONS a partir da quantidade em massa de cada substância para utilização na equação 1 (LEAL, 2010; THIPKHUNTHOD et al., 2005).

$$PC_{(MJ/kg)} = (430,2 * C\% - 186,7 * H\% - 127,4 * N\% + 178,6 * S\% + 184,2 * O\% - 2379,9) * 0,001 \quad (\text{Eq. 1})$$

Caracterização química do bio-óleo

Cromatografia gasosa com espectrometria de massas (CG/EM) do bio-óleo

As amostras de bio-óleo foram preparadas da seguinte maneira: 40 mg foram pesados em frascos de 15 cm^3 e adicionados 40 μL de padrão (heptadecanoato) e 80 μL de MSTFA (*N*-metil-*N*-(trimetilsilil)trifluoroacetamida). Após agitados, permaneceram em repouso por 15 min em temperatura ambiente e diluídos a 1 cm^3 com diclorometano.

Para a realização das análises do bio-óleo no CG-EM Varian 2200, foi utilizado hélio 99,99% como gás de arraste, com fluxo na coluna de 1 mL min^{-1} , temperatura do injetor e detector 300°C , razão 1:20, coluna capilar (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm) VF-5ms (5% fenil 95% metilsilicone). O programa de temperatura foi: temperatura inicial de 40°C , isoterma por 5 min, aumentou de 40°C para 300°C a 5°C.min^{-1} e isoterma por 30 min.

No espectrômetro de massas por impacto de elétrons, as temperaturas do manifold, da fonte iônica e da linha de transferência foram de 60, 190 e 200°C , respectivamente, e foi operado no modo de varredura entre m/z 40-650. Para a injeção da amostra, foi utilizado injetor automático CP – 8400, foi injetado $1\mu\text{L}$ das amostras.

Os picos foram identificados com o auxílio da database de espectros de massa da Biblioteca NIST - *National Institute of Standards and Technology*.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Caracterização físico-química do bio-óleo

O bio-óleo obtido da pirólise do lodo de esgoto é um líquido de coloração marrom escuro com odor acentuado (Figura 1).



Figura 1 - Bio-óleo obtido da pirólise do lodo de esgoto

Os resultados da viscosidade, densidade, pH, poder calorífico e corrosão ao cobre do bio-óleo obtido a partir da pirólise de lodo de esgoto em reator fixo são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 - Valores de pH, densidade, viscosidade, corrosão ao cobre e poder calorífico do bio-óleo

Amostras	pH	Densidade (g/cm ³)	Viscosidade cinemática (mm ² /s)	Corrosão ao cobre	Poder calorífico (MJ/Kg)
1	7,5	0,9168	10,096	3a	23,20
2	7,3	0,9344	12,855	3a	23,74
3	7,6	0,9346	11,792	3a	29,34
4	7,1	0,9333	12,234	3a	27,42
5	7,2	0,9305	13,068	3a	28,49
6	7,5	0,9318	11,957	3a	25,37
7	7,8	0,9533	11,912	3a	26,01
8	7,7	0,9458	12,598	3a	21,92
9	7,4	0,9300	13,271	3a	23,74

No teste de corrosão ao cobre, verifica-se o grau de corrosividade de óleo e combustível em relação às peças metálicas produzidas com ligas de cobre, as quais se encontram presentes em veículos e equipamentos movidos a combustível, além das instalações de armazenamento. A corrosividade ao cobre é causada pela presença de enxofre no combustível (A-DÃO, 2006). Como o biocombustível aqui utilizado foi o bio-óleo, obtido a partir da pirólise do lodo de esgoto, ele apresentou pouca quantidade de enxofre (0,01%).

No presente trabalho, o resultado de corrosividade do bio-óleo, como mostra a Figura 2, apresenta uma mancha escura na parte inferior da lâmina de cobre. Comparada com o padrão ASTM D130 descrita como 3a, o bio-óleo não é tido como corrosivo; valor encontrado dentro da mesma faixa por Alexandre (2013) em seu estudo de corrosão ao cobre nas amostras de bio-óleo, classificação 3a, considerado não corrosivo.



Figura 2 - Lâmina de cobre: análise de corrosão do bio-óleo

O bio-óleo pode sofrer reações de polimerização e condensação de difícil resolução, em que as reações são favorecidas durante o armazenamento com o aumento de temperatura e na presença de ar e luz, podem ocasionar modificação na composição química e aumento da viscosidade (ALEXANDRE, 2013; BRIDGWATER, 2003).

De acordo com a Tabela 1, as amostras de bio-óleo apresentaram valores superiores de viscosidade entre 10,096 a 13,271 mm²/s do que encontrado por Pedroza (2011), entre 2,5 a 3,1 mm²/s de bio-óleo de lodo de esgoto anaeróbico; 4,2 em bio-óleo de lodo petroquímico (VIEIRA, 2004); dentro da faixa de 10,1 a 13,3 mm²/s em bio-óleo de lodo de esgoto anaeróbico determinado por Alexandre (2013).

A densidade do bio-óleo do lodo de esgoto teve os resultados entre 0,92 e 0,95 g.cm⁻³. A densidade média foi de 0,93 g.cm⁻³, valor bem próximo ao encontrado em bio-óleo de lodo da indústria petroquímica por Vieira (2004) (0,96-0,97 g.cm⁻³) e inferior ao determinado por Pedroza (2011) (1,05-1,09 g.cm⁻³) em bio-óleo de lodo doméstico anaeróbio. Perry e Chilton (1984) atribuem um valor de densidade de 0,9 g.cm⁻³ para o bio-óleo obtido por meio de pirólise de lodo, valor próximo ao óleo combustível diesel entre 0,82 e 0,88 g.cm⁻³ (SINCOPE-TRO, 2007).

Os valores do pH encontrados nas amostras do bio-óleo foram na média de 7,5, valor próximo de neutro; mesmo valor encontrado por Alexandre (2013) pH de 7,5 e acima do encontrado em outras biomassas lignocelulosicas pH entre 2 e 3 (FIGUEIREDO, 2011; MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006). De acordo com ZHANG et al., (2011), o pH de bio-óleo proveniente de materiais lignocelulósicos e outras biomassas é baixo devido à presença de ácidos carboxílicos, principalmente o acético e o fórmico. Pedroza (2011) obteve bio-óleos de lodos de esgotos com pH entre 5,09 e 6,81. Fonts et al. (2009b) obtiveram bio-óleos de lodos de esgotos com pH em torno de 8 situado na alcalinidade. Valores de pH do bio-óleo, obtidos de lodo residual, próximo da neutralidade são explicados pela presença significativa de compostos fenólicos no líquido (PEDROZA, 2011). A preocupação com o pH do bio-óleo é que este não esteja fortemente ácido, pois poderá causar desgaste em estruturas metálicas de motores.

O poder calorífico é um parâmetro importante na caracterização de bio-óleo como combustível. Neste estudo, os valores do poder calorífico do bio-óleo estão apresentados na Tabela 2, os quais foram calculados usando a equação 1, variando de 21,92 a 29,34 MJ.Kg⁻¹. O bio-óleo do lodo de esgoto que teve um poder calorífico reduzido aos demais foi a amostra 8, que pode ser atribuído pela presença elevada de oxigênio em sua composição, sendo que sua presença diminui o poder calorífico.

Um combustível pode apresentar diferentes valores para seu poder calorífico, pois depende de sua constituição e do teor de umidade de seus componentes. A umidade reduz a quantidade de energia global produzida durante a combustão. Na constituição do combustível, o carbono e hidrogênio são os elementos que mais contribuem para o poder calorífico. Quanto mais rico em carbono e hidrogênio, maior será o valor do poder calorífico. O poder calorífico encontrado para o bio-óleo do lodo de esgoto em estudo está situado entre as faixas encontradas entre os bio-óleos do lodo de esgoto descritos na literatura, como mostra a Tabela 2.

Tabela 2 - Poder calorífico de diferentes tipos de bio-óleos.

Tipo de bio-óleo	Poder calorífico (MJ/Kg)	Fonte
<i>Bio-óleo do lodo de esgoto anaeróbio</i>	21,92 - 29,34	<i>Pesquisa atual</i>
Bio-óleo do lodo de esgoto anaeróbio	22,44 - 28,05	Inguanzo et al. (2002)
Bio-óleo do lodo de esgoto anaeróbio	20,90	Fonts et al. (2009a)
Bio-óleo do lodo de esgoto anaeróbio	24,60	Mafra (2012)
Bio-óleo do lodo de esgoto anaeróbio	16,91 - 17,85	Pedroza (2011)
Bio-óleo da casca de arroz	16,5	Qiang et al. (2008)

O poder calorífico máximo (29,34 MJ.Kg⁻¹) do bio-óleo obtido neste trabalho é superior ao encontrado por Inguanzo et al. (2002) (22,44 – 28,05 MJ.Kg⁻¹) ao trabalhar com o mesmo tipo de biomassa (lodo anaeróbio doméstico), o que o torna atraente no que diz respeito à sua possibilidade de uso como fonte de energia e próximo do encontrado por Fonts et al. (2009a) (20,90 MJ.Kg⁻¹) e Mafra (2012) (24,60 MJ.Kg⁻¹) do limite inferior obtido neste trabalho e acima do encontrado em outras biomassas lignocelulosicas, como a casca de arroz (16,5 MJ.Kg⁻¹) (QIANG et al., 2008).

Caracterização química do bio-óleo

A composição química do bio-óleo foi estudada usando CG/EM, e os compostos encontrados nas amostras de bio-óleo podem ser visualizados no Anexo D, pág. 91. A Figura 3 mostra o cromatograma de íons totais do bio-óleo de lodo de esgoto.

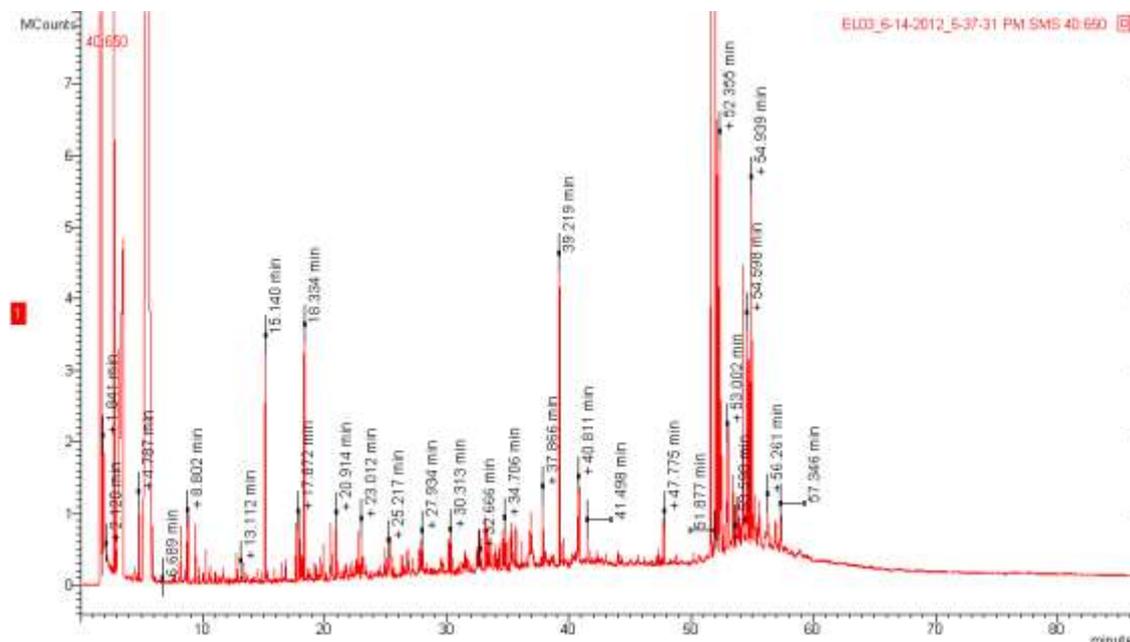


Figura 3 - Cromatograma de íons totais do bio-óleo de lodo de esgoto doméstico

Nos primeiros minutos, há uma extrapolação da área do gráfico. Essa é a saída do agente derivatizante MSTFA (*N-Methyl-N-(trimethylsilyl)trifluoroacetamide*).

Foram identificados 253 compostos químicos obtidos nas amostras de bio-óleo, os principais se encontram na Tabela 3, pág.72. Os compostos identificados variam desde metilamina (peso molecular 31, Figura 4) a Stigmast-5-en-3-ol, oleato (peso molecular 678, Figura 5), além do Cholest-2-ene (peso molecular 370) referente ao pico mais abundante do cromatograma no tempo de retenção 52.355 min. O bio-óleo é uma mistura complexa, composta por centenas de compostos orgânicos e uma ampla variedade de grupos químicos (SÁNCHEZ et al., 2009; VIEIRA et al., 2009).

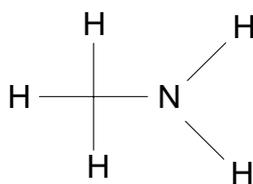


Figura 4 - Metilamina

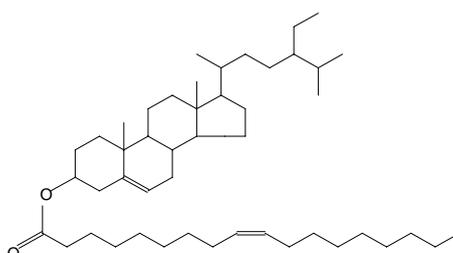


Figura 5 - Stigmast-5-en-3-ol, oleato

O agente derivatizante (MSTFA) promove a trimetilsilanização de compostos orgânicos, trocando hidrogênios ativos pelo grupo trimetilsilil (-Si(CH₃)₃) com o objetivo de au-

mentar a estabilidade térmica dos compostos orgânicos que possuem hidrogênio ativo em sua composição. Assim, compostos aparecem em sua forma derivatizada, como, por exemplo, o 2-metil-trimetil fenoxi silano, que é o composto derivatizado do 2-metil-fenol (Figura 6).

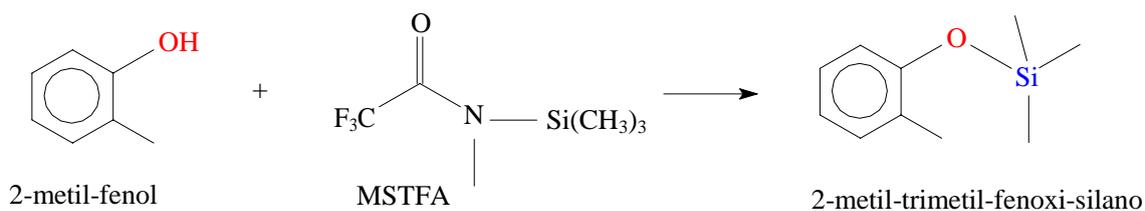


Figura 6 - Derivatização do 2-metil-fenol com MSTFA

Os espectros obtidos na CG/EM, a comparação com os dados da biblioteca NIST do instrumento e a dedução dos fragmentos indicaram a presença dos seguintes hidrocarbonetos alifáticos: n-heptadecano (1); (6E,10E,14E,18E)-2,6,10,15,19,23-hexamiltetracosano (2); 2,6,10,14,18,22-hexaeno (Supraeno) (3); 17-pentatriaconteno (4); n-tridecano (5); n-dodecano (Figura 7); (E)-3-dodeceno (6); 7-tetradeceno (7); nonadecano; n-undecano; 2,5,6-trimetil-decano (8); 2,3-dimetil-decano; 2,6,7-trimetil-decano; 9-hexil-heptadecano; 2,2,3,3-tetrametil-hexano e 3-etil-5-(2-etilbutil)-octadecano.

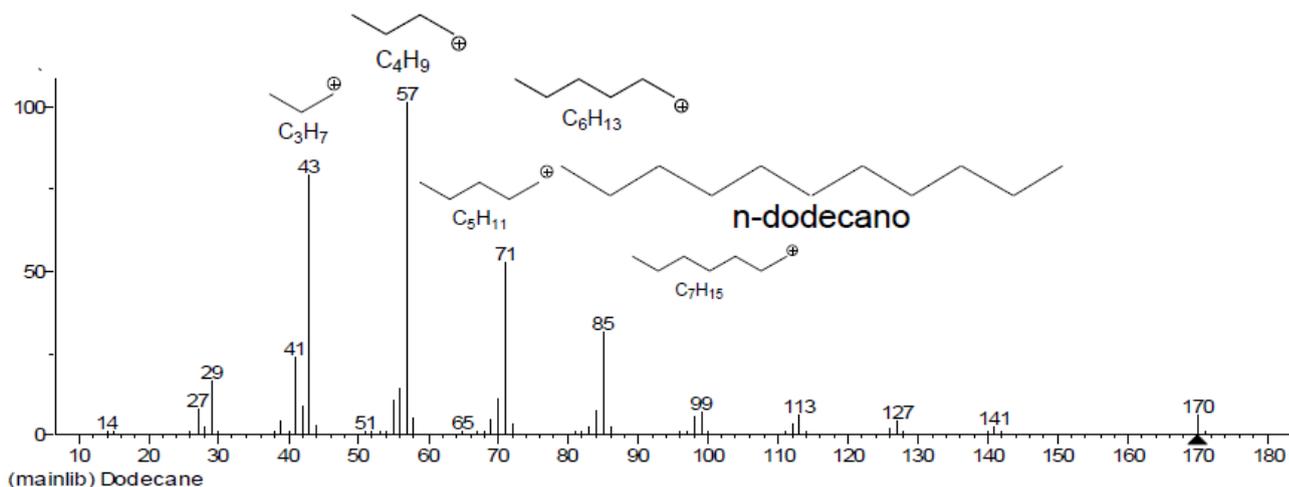


Figura 7 - Espectro de massa do n-dodecano

Tabela 3 - Estruturas típicas dos principais compostos identificados no bio-óleo por GC/MS

Nº	Tempo de retenção	Nome do composto	% Área	Estrutura
1	32.309	n-heptadecano	0,76	
2	5.497	supraeno	0,57	
3	40.812	17-pentatriaconteno	0,33	
4	27.605	n-tridecano	0,18	
5	22.514	(E)-3-dodeceno	0,1	
6	25.510	7-tetradeceno	0,08	
7	11.560	2,5,6-trimetil-decano	0,03	
8	36.503	octadec-10,13-dienoato de metila	0,01	
9	16.780	undec-10-enoato de octila	0,01	
10	35.177	octadecanoato de eicosila	0,16	

11	12.833	ácido 2-aminobutanoico	0,01	
12	26.850	ácido cáprico	0,02	
13	31.477	ácido láurico	0,12	
14	15.894	ácido hexanoico	0,01	
15	36.300	ácido tetradecanoico	0,06	
16	16.010	decan-1-ol	0,13	
17	32.568	2-hexildecán-1-ol	0,02	
18	35.735	eicosan-1-ol	0,04	
19	30.139	heptadecan-1-ol	0,02	
20	25.415	2-metilhexadecan-1-ol	0,15	

Muitos ácidos e ésteres foram identificados e a fragmentação desses grupos são bem semelhantes, pois o pico mais característico do espectro de massa é devido ao rearranjo de McLafferty (Figura 8) com quebra da ligação β em relação ao grupo $C=O$. Os ésteres encontrados são: octadec-10,13-dienoato de metila (**8**), undec-10-enoato de octila (**9**), Octadecanoato de eicosila (**10**) e O2-isobutil oxalato de O1-undecila. Os ácidos são ácido 3-aminobutírico, ácido 2-aminobutanoico (**11**), ácido cáprico (**12**), ácido láurico (**13**), ácido erúcido, ácido (Z)-hexadec-11-enoico, ácido hexanoico (**14**), alanina (acid), ácido palmítico (Figura 9), ácido octanoico, ácido fórmico, ácido propanoico e ácido tetradecanoico (**15**).

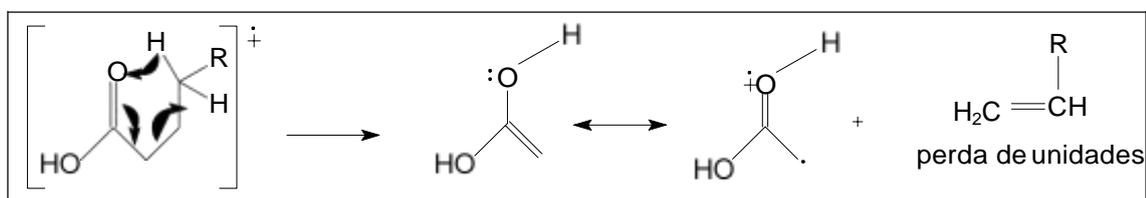


Figura 8 - Rearranjo de McLafferty

A fragmentação escolhida para explicar esse mecanismo foi do composto ácido hexadecanoico (palmítico) (Figura 11, pág. 74). O íon de $m/z = 60$ característico dos ácidos alifáticos foi identificado no espectro, mas não apresentou grande abundância. Esse íon se justifica pelo resultado do rearranjo de McLafferty (Figura 8). A sequência de fragmentação é caracterizada por aglomerados de picos afastados uns dos outros por 14 unidades de massa (CH_2) semelhante às séries de aglomerados hidrocarbônicos, de modo que cada um tem pico intenso em $C_nH_{2n-1}O_2$.

A gama de substâncias agregadas ao lodo que podem ser convertidas com a pirólise por vários mecanismos reacionais durante as etapas do processo podem conferir características únicas às frações combustíveis formadas principalmente por hidrocarbonetos de cadeias longas. Sabe-se que a desoxigenação ocorre principalmente por descarboxilação (Figura 9, pág. 74), desidratação (Figura 10, pág. 74) e decarbonilação.

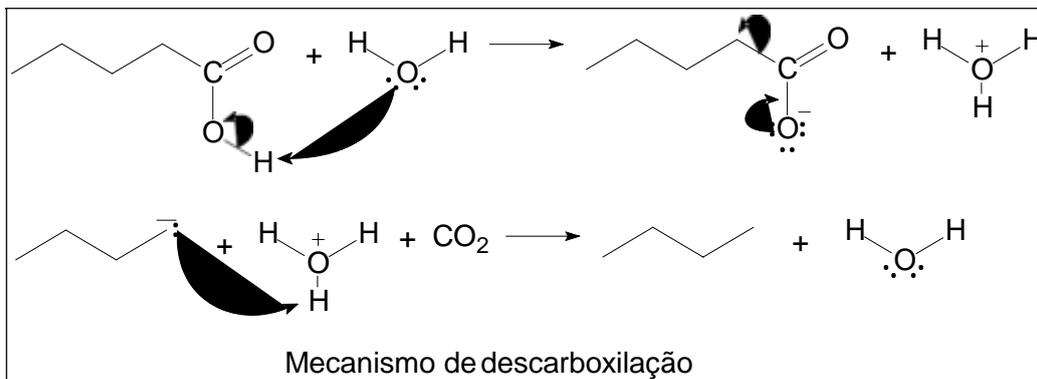


Figura 9 - Mecanismo de descarboxilação de ácidos graxos

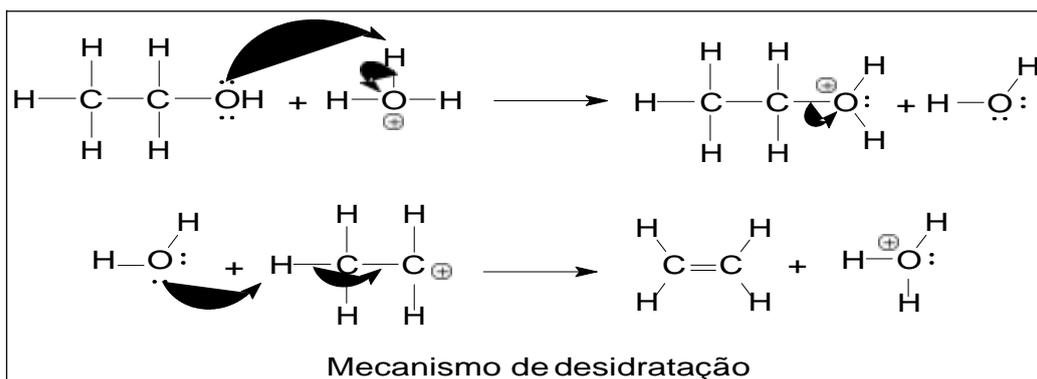


Figura 10 - Mecanismo de desidratação de álcoois primários

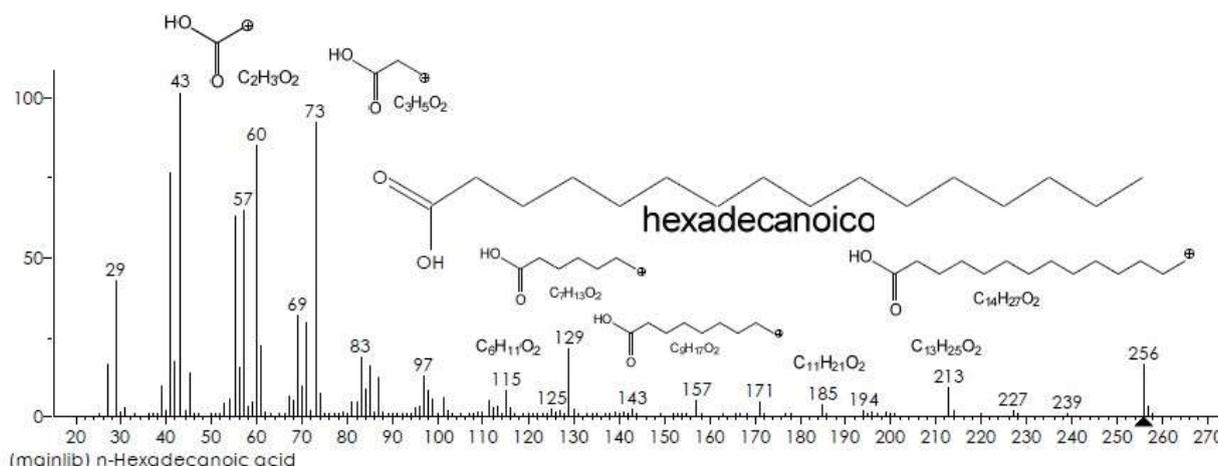


Figura 11 - Espectro de massa do ácido hexadecanoico

Os alcoóis encontrados no bio-óleo foram: etanol; 3-Tetradeciloxi-1,2-propanodiol, Decan-1-ol (**16**), 2-Hexildec-1-ol (**17**), Docosan-1-ol, Eicosan-1-ol (**18**), Heptadecan-1-ol (**19**), Hexadecan-1-ol, 2-Metilhexadecan-1-ol (**20**), 2-Etilhexan-1-ol, 2-Hexiloctan-1-ol, (E)-Hexadec-9-en-1-ol, Butan-1-ol, 2-Metilpropan-1-ol e Octan-1-ol. O mecanismo de fragmentação nos alcoóis (Figura 12) ocorre frequentemente na quebra da ligação C-C vizinha do átomo de oxigênio, deixando a carga no fragmento que contém o oxigênio, cujos elétrons não ligantes estabilizam o fragmento por ressonância (SILVERSTEIN et al., 2007). Um pico intenso de perda de água pode ser encontrado em $M - 18$ em espectro de alcoóis primários.

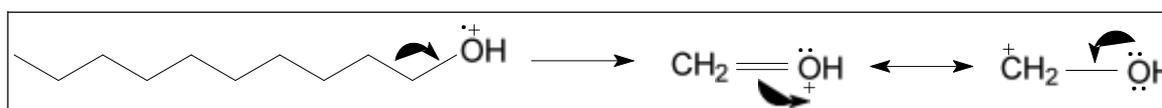


Figura 12 - Mecanismo de fragmentação dos alcoóis

Os compostos identificados no bio-óleo podem ser agrupados nas seguintes classes de compostos: n-alcenos e 1-alcenos com um número de carbonos que variam entre C10 e C30; hidrocarbonetos monoaromáticos que incluem o benzeno, estireno, tolueno, o-xileno e fenol (trimetil fenoxi silano; composto derivatizado); compostos aromáticos contendo nitrogênio e oxigênio, tais como alquil piridinas, 1H-indol e 2-pirrolidona; nitrilas alifáticas e aromáticas; longas amidas e aminas; ácidos carboxílicos de pequenas e longas cadeias, sendo ácido decanoico e ácido dodecanoico; aldeídos; cetonas; álcool com 20 carbonos como Eicosan-1-ol; ésteres metílicos de ácidos carboxílicos (RCOOH) derivatizados, em que R representa longas cadeias alifáticas com átomos de carbono variando de 2 a 18 e esteroides, como colestano.

Alguns compostos foram detectados em todas as amostras de bio-óleo, como n-Heptadecano, Tridecan-3-ilbenzeno, Octadecanoato de eicosila, Bis(6-metil-heptil)benzeno-1,2-dicarboxilato, Fenol, 2-Metilfenol, 4-Metilfenol, 3,5-Dimetilfenol, Metilamina, Hexadecanonitrila, Colest-4-eno e Colest-2-eno. O Colest-2-eno foi detectado tanto no extrato de lodo, anteriormente estudado, como no bio-óleo. A concentração relativa foi de 1,56 e 1,39% nos extratos em álcool e hexano, respectivamente. No bio-óleo, a concentração relativa variou de 0,28 a 0,55%. A principal utilização desses compostos se dá na indústria química, em que, a partir de sua separação, podem ser utilizados como insumos químicos, ou ainda, convertidos em produtos energéticos ou materiais (FONTES et al., 2009c). Dos hidrocarbonetos, o mais abundante no bio-óleo de lodo foi n-Heptadecano (0,76%).

Os compostos fenólicos apresentaram-se nos bio-óleos provenientes da pirólise neste estudo, sendo que a fração fenólica do bio-óleo pode substituir o fenol petroquímico na produção de resinas fenólicas, usadas como aditivo na formulação de concreto celular para a construção civil, colas aplicadas na manufatura de produtos madeireiros, particularmente em compensados e laminados e na fabricação de vernizes e adesivos (PEREZ et al., 2009). O próprio fenol apresenta aplicações como desinfetante na produção de resinas poliméricas, como, por exemplo, a baquelite, na fabricação de pesticidas, explosivos, drogas e corantes, na agricultura como herbicida, inseticida e fungicida. Além disso, é empregado no processo de branqueamento da fabricação de papel (MCMURRY, 2005).

O composto 2-Metoxi-4-(1-propenil)-fenol, conhecido como isoeugenol, é utilizado na fabricação da vanilina, comercialmente valiosa, e tem sido estudado como substituto para o eugenol em cimentos dentários (AZEVEDO et al., 2010; STANKIEWICZ et al., 2000). Foram encontrados também os cresóis, 2-metil-fenol e 4-metil-fenol, que são empregados preferencialmente na produção de resinas sintéticas, e, também utilizados como desinfetantes, desodorantes, corantes e inseticidas e na fabricação de perfumes (MCMURRY, 2005).

O catecol (1,2-Benzenodiol) apresenta aplicações como, intermediário da via metabólica durante o processo de biodegradação de vários compostos aromáticos e como solvente industrial (BRIDGWATER, 2004). Já a oxidação do catecol tem utilidade laboratorial para estudos de oncologia (GOMES et al., 2011).

De acordo com a tabela no Anexo D, pág. 91 podem-se destacar as maiores porcentagens de área dos compostos identificados no bio-óleo de lodo: ácido 2-fenil-2H-tetrazol-5-carboxílico, clorozotocin, colest-2-eno e (5.beta.) colest-3-eno. Considerando os ácidos graxos, pode-se dizer que os biocombustíveis que forem produzidos apresentarão também algumas propriedades peculiares originadas desses ácidos graxos. Um exemplo nesse caso é a presença de ácido oleico, que é monoinsaturado, e do ácido palmítico, que é saturado (MELO, 2010).

A Figura 13, pág. 76 mostra o gráfico do agrupamento dos compostos identificados nos cromatogramas dos bio-óleos obtidos na pirólise do lodo de esgoto e nos extratos de lodo no hexano e no álcool, gerado no trabalho anterior, em grupos químicos: Hidrocarbonetos, Oxigenados, Nitrogenados, Oxigenados e Nitrogenados e outros (funções orgânicas como os esteroides e alguns halogenados). Percebe-se que o grupo de maior representação de área do

bio-óleo foi o grupo Oxigenados, com o Ácido n-Hexadecanóico, conhecido também como ácido palmítico.

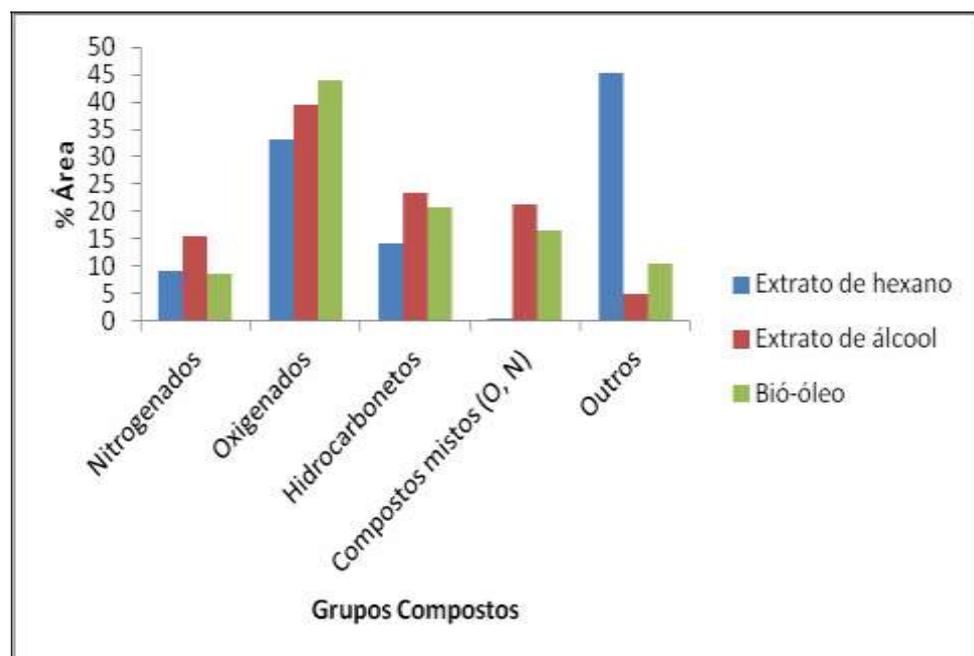


Figura 13 - Percentual de áreas dos picos cromatogramas em função dos grupos funcionais dos constituintes do bio-óleo e dos extratos do lodo de esgoto

O ácido palmítico tem aplicação na indústria de sabões, podendo ser utilizado com antioxidante em tintas, fabricação de velas com a parafina e na produção de cristal líquido utilizado na indústria eletrônica. Esse ácido também pode sofrer esterificação, tornando-se um óleo menos viscoso que pode ter aplicação combustível (SALES, 2006).

A análise econômica realizada na pirólise de lodo de esgoto num forno de bancada horizontal de leito fixo deste trabalho, com processamento de 50g de biomassa, teve um custo de R\$ 20,99, tendo o valor de mercado do bio-óleo R\$ 37,09, então o lucro líquido desse bio-óleo foi de R\$ 16,09 ton^{-1} de lodo processado (dados do estudo realizado anteriormente). Tendo uma produção de 10.000 toneladas de lodo, obterá valor do bio-óleo R\$ 160,90 ton^{-1} de lodo pirolisado.

CONCLUSÃO

A caracterização físico-química do bio-óleo mostrou a densidade média de $0,93 \text{ g.cm}^{-3}$ semelhante aos óleos combustíveis, a viscosidade média de $12,2 \text{ mm}^2/\text{s}$ superior ao diesel de petróleo, pH de 7,5 próximo da neutralidade e a corrosividade foi 3a tido como não corrosivo.

O poder calorífico do bio-óleo obtido a partir da pirólise do lodo de esgoto variou de 21,92 - 29,34 MJ.Kg^{-1} e mostrou-se dentro das faixas encontradas por diversos estudos e acima do encontrado em outras biomassas lignocelulosicas.

Na composição química do bio-óleo do presente trabalho foi identificado por CG/EM 253 compostos químicos de diversas funções químicas, como: hidrocarbonetos, compostos nitrogenados e oxigenados, ácidos carboxílicos, ésteres e fenóis. Dessa forma, o bio-óleo é um produto importante e de grande valor econômico, pois pode ser aplicado como combustível ou como fonte para produção de produtos químicos.

Apresenta potencial para utilização como combustível ou outros compostos de possível aplicação comercial, como isoeugenol, que é utilizado na fabricação da vanilina, comercialmente valiosa; e também os cresóis, 2-metil-fenol e 4-metil-fenol, que são empregados pre-

ferencialmente na produção de resinas sintéticas e também são utilizados como desinfetantes, desodorantes, corantes e inseticidas e na fabricação de perfumes.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, pela análise do bio-óleo no CG/EM necessária ao andamento do trabalho; à Foz/Saneatins, pelo fornecimento das amostras de lodo utilizadas nesta pesquisa; e à instituição de apoio financeiro CNPq, pela concessão da bolsa de mestrado.

REFERÊNCIAS

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

ALEXANDRE, G. P. **Avaliação da produção de bio-óleo por termocatálise com óxido de cálcio de lodo de esgoto doméstico**. 2013. 124 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia) – Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2013.

ANP 80/99. Portaria ANP nº 80, de 30/04/1999. Especificação dos óleos combustíveis de origem nacional ou importados a serem comercializados em todo o território nacional. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

ASTM D130 – 12. Standard Test Method for Corrosiveness to Copper from Petroleum Products by Copper Strip Test.

ASTM D446 – 97. Standard Specifications and Operating Instructions for Glass Capillary Kinematic Viscometers.

AZEVEDO, G. C.; ESTEVES, W. T.; SANTOS, H. F.; OLIVEIRA, L. F. C. Caracterização experimental do eugenol e do isoeugenol através de espectroscopias Raman e IR, suportadas pelo método DFT. In: 33^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 33, 2010, Águas de Lindóia - SP. **Anais**. Águas de Lindóia - SP: Sociedade Brasileira de Química – SBQ, 2010.

BRIDGWATER, A. V. Biomass fast pyrolysis. **Thermal Science**, v. 8, n. 2, p. 21-50, Abr. 2004.

BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**, v. 91, n. 2-3, p. 87-102, 2003.

CARDOSO, A. S.; SERRA, J. C. V.; ZUKOWSKI, J. C.; VIEIRA, G. E. G. A utilização de Biodiesel em Motores de Combustão Interna: Aspectos Técnicos e Ambientais. **Biomassa & Energia**, Viçosa, MG. v. 4, n. 2, p. 163-172, Dez. 2011.

CARVALHO, M. B. **Avaliação do processo de ativação física e da capacidade de adsorção da fração sólida obtida a partir da pirólise de lodo de esgoto digerido doméstico**. 2012. 98 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia) – Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2012.

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**, Viçosa, v. 4, n. 2, p. 113-120, Dez. 2011.

COLEN, A. G. N.; VIEIRA, G. E. G.; JÚNIOR, R. K. S. Reaproveitamento e Caracterização do Lodo de Esgoto para Produção de Energia Renovável. **Biomassa & Energia**, Viçosa, v. 4, n. 2, p. 141-148, Dez. 2011.

DOMÍNGUEZ, A.; MENÉNDEZ, J. A.; INGUANZO, M.; PIS, J. J. Production of bio-fuels by high temperature pyrolysis of sewage sludge using conventional and microwave heating. **Bioresource Technology**, Oviedo, v. 97, p. 1.185-1.193, Feb. 2006.

FIGUEIREDO, A. L. **Pirólise termoquímica de pós da fibra de coco seco em um reator de cilindro rotativo para produção de bio-óleo**. 2011. 126 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

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

FONTS, I.; JUAN, A.; GEA, G.; MURILLO, M. B.; ARAUZO, J. Sewage Sludge Pyrolysis in a Fluidized Bed, 2: Influence of Operating Conditions on Some Physicochemical Properties of the Liquid Product. **Ind. Eng. Chem. Res**, Zaragoza, v. 48, p. 2.179-2.187, Dec. 2009b.

FONTS, I.; KUOPPALA, E.; OASMAA, A. Physicochemical properties of product liquid from pyrolysis of sewage sludge. **Energy & Fuels**, Finland, v. 23, p. 4.121-4.128, Jun. 2009c.

GOMES, M.; GANDINI, A.; SILVESTRE, A. J. D.; REIS, B. Synthesis and characterization of poly(2,5-furan dicarboxylate)s based on a variety of diols. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 49, n. 17, p. 3.759-3.768, Set. 2011.

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**, Oviedo, v. 63, p. 209-222, May. 2002.

KARAYILDIRIM, T.; YANIK, J.; YUKSEL, M.; BOCKHORN, H. Characterisation of products from pyrolysis of waste sludges. **Fuel**, Karlsruhe, v. 85, p. 1.498-1.508, Jan. 2006.

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

MCMURRY, J. **Química orgânica**. Tradução da 6ª ed. norte-americana. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2005. v. 2.

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

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. **Energy & Fuels**, Mississippi, v. 20, n. 3, p. 848-889, Dec. 2006.

PEDROZA, M.M. **Bio-óleo e Biogás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo**. 2012. 237 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

PEREZ, M. G., DAS, K. C., ADAMS, T. T. **Conversão termoquímica de biomassa em bio-refinarias: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas**. Manaus: Embrapa, 2009. cap. 26. p. 328-335.

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

QIANG, L. U.; JIAN, Z.; XI-FENG, Z. Corrosion properties of bio-oil and its emulsions with diesel. **Chinese Science Bulletin**, v. 53, p. 3.726-3.734, Dec. 2008.

- SALES, A. L. C. **Síntese, caracterização e análise térmica dos sais de lítio, sódio e potássio do ácido palmítico e do seu éster etílico.** 2006. 75 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- SÁNCHEZ, M. E.; MENÉNDEZ, J. A.; DOMÍNGUEZ, A.; PIS, J. J.; MARTÍNEZ, O.; CALVO, L. F.; BERNAD, P. L. Effect of pyrolysis temperature on the composition of the oils obtained from sewage sludge. **Biomass and Bioenergy**, Oviedo, V. 33, p. 933-940, Mar. 2009.
- SIDDIQUEE, M. N.; ROHANI, S. Lipid extraction and biodiesel production from municipal sewage sludges: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, London, v. 15, p. 1.067-1.072, Nov. 2011.
- SILVA, L. C. A. **Estudo do processo de pirólise de lodo de esgoto em reator de leito fixo em escala laboratorial.** 2012. 66 p. Dissertação (Mestrado em Agroenergia) – Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2012.
- SILVA, L. C. A.; VIEIRA, G. E. G. Rendimentos dos produtos da pirólise de lodo de esgoto sob diferentes condições de processo. **Biomassa & Energia**, Viçosa, v. 4, n. 2, p. 141-148, Dez. 2011.
- SILVERSTEIN, R. M., FRANCIS, X., DAVID, J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos.** 7. ed. São Paulo: LTC, 2007.
- SINCOPESTRO. Manual para testes de combustíveis. Sindicato do comércio varejista de derivados de petróleo do estado de São Paulo. 2007.
- STANKIEWICZ, A.; COLOMBELLI, C. M.; GONÇALVES, T. S.; FORTES, C. B. B.; MUNERATO, M. C.; SAMUEL, S. M. W. Avaliação das propriedades do cimento de óxido de zinco e isoeugenol. **R. Fac. Odontol.**, Porto Alegre, v. 42, n. 2, p. 14-20, Dez. 2000.
- THIPKHUNTHOD, P.; MEEYOO, V.; RANGSUNVIGIT, P.; KITTYANAN, B.; SIEMANOND, K.; RIRKSOMBOON, T. Predicting the heating value of sewage sludges in Thailand from proximate and ultimate analyses. **Fuel**, Bangkok, v. 84, p. 849-857, Jan. 2005.
- VIEIRA, G. E. G. **Fontes Alternativas de Energia – Processo Aperfeiçoado de Conversão Térmica.** 2004. 185 p. Tese (Doutorado em Química Orgânica) – Instituto de Química. Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2004.
- VIEIRA, G. E. G.; PEDROZA, M. M.; SOUSA, J. F.; PEDROZA, C. M. O processo de pirólise como alternativa para o aproveitamento do potencial energético de lodo de esgoto – uma revisão. **Revista Liberato**, Novo Hamburgo, v. 12, n. 17, p. 81-95, jan./jun. 2011.
- VIEIRA, G. E. G.; ROMEIRO, G. A.; SELLA, S. M.; DAMASCENO, R. N.; PEREIRA, R. G. Low temperature conversion (LTC) – Na alternative method to treat sludge generated in a industrial wastewater treatment station – Batch and continuous process comparison. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 1.544-1.547. Oct. 2009.
- ZHANG, B.; XIONG, S.; XIAO, B.; YU, D.; JIA, X. Mechanism of wet sewage sludge pyrolysis in a tubular furnace. **International Journal of Hydrogen Energy**. Wuhan. v. 36, p. 355-363, Nov. 2011.

ANEXOS

ANEXO A - Compostos identificados no extrato do lodo de esgoto com solvente hexano e álcool

Tempo de retenção	Compostos	FM	PM	% Area	
				Extrato Hexânico	Extrato Alcoólico
1.656	1-nitro-2-(p-metil-Fenoxi)-4-fluor- Benzeno	C ₁₃ H ₁₀ FNO ₃	247	54,443	
1.824	(R)-(+)-1-Fenil-1-propanol	C ₉ H ₁₂ O	135		1,069
1.937	ácido Benzenebutanoico	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164	2,561	5,407
2.119	Etanol	C ₂ H ₆ O	46	0,324	1,31974
2.455	Alcool Isopropil	C ₃ H ₈ O	60	0,037	
2.457	ácido Acetico	C ₂ H ₄ O ₂	60		0,048
3.516	1-[2-Piridil]-2,2-dimetil-2-morfolino etanol	C ₁₃ H ₂₀ N ₂ O ₂	236	0,051	
3.531	L-Proline, N-methoxycarbonyl-, octyl Ester	C ₁₅ H ₂₇ NO ₄	285		0,512
5.354	Acetamide,2,2,2-trifluoro-N-methyl-	C ₃ H ₇ F ₃ NO	127		2,515
5.455	2,20-Cycloaspidospermidine, 6,7-didehidro-1,3-dimetil-,	C ₂₁ H ₂₆ N ₂	306		15,456
5.503	Bicyclo[4.1.0]heptano, 7-.beta.-carboxietyl-7-.alpha.-	C ₂₀ H ₂₇ NO ₄	345		27,022
5.512	.pi.-Cyclopentadienil-trichlorgermil-dicarbonil-	C ₁₀ H ₁₄ Cl ₃ GeMoO ₂ P	474	17,283	
5.557	Boron, [2-(aminodimetilstannil)-1-etil-1-propenil-	C ₁₁ H ₂₆ BNSn	303	9,047	
11.629	Sulfeto de hidrogênio	H ₂ S	34	0,151	2,311
31.510	N,N'-Bis(3-metoxifluoren-9-ilideno)hidrazina	C ₂₈ H ₂₀ N ₂ O ₂	416		1,141
34.381	Pregnano-11,20-dione, 3,21-bis[(trimetilsilil)oxi]-	C ₂₂ H ₃₅ NO ₄	377		1,499
34.568	11,13-Dimetil-12-tetradecen-1-ol acetato	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282		1,002
37.191	Pregnan-20-one, 3,17,21-tris[(trimethylsilyl)oxy]-	C ₂₂ H ₃₇ NO ₄	379		1,434
38.578	Hexadecanoic acid, ethyl ester	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284		1,128
39.210	Heptadecanoic acid, methyl ester	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	1,507	4,454
39.945	6-Methoxy-4-methyl-8-nitro-5-[[4'-phenoxy]phenoxy]	C ₂₃ H ₁₈ N ₂ O ₅	402		6,509
40.078	Cyclic octaatomic sulfur	S ₈	19	0,408	
41.702	Estra-1,3,5(10)-triene-2,17-diol,3,4-dimethoxy-,(17.alpha.)-	C ₂₀ H ₂₈ O ₄	332		7,817
43.955	6,6'-Diacetyl-7,7'-dihydroxy-2,2',4,4',5,5'-hexamethoxy-	C ₃₀ H ₃₀ O ₁₀	550		4,282
46.055	3-Phorbinepropanoic acid, 9-acetyl-14-ethyl-	C ₃₆ H ₄₀ N ₄ O ₆	624		2,179
47.769	1,2-Benzenedicarboxylic acid, diisooctyl ester	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390	0,749	
48.741	3,19;14,15-Diepoxypregnan-20-one, 3,11,18-triacetoxy-	C ₂₇ H ₃₆ O ₉	504	0,043	
50.212	n-Heptadecane	C ₁₇ H ₃₆	240	0,069	
51.604	Cholest-4-ene	C ₂₇ H ₄₆	370	1,320	
51.606	Cholest-3-ene, (5.beta.)-	C ₂₇ H ₄₆	370		6,195
51.871	26,27-Dinor-5.beta.-cholestan-24-one	C ₂₅ H ₄₂ O	358	0,080	
51.989	Cholestan-3-ol, methyl carbonodithioate,(3.beta.,5.alpha.)-	C ₂₉ H ₅₀ OS ₂	478		3,579
52.212	Cholest-2-ene	C ₂₇ H ₄₆	370	1,39	1,557
52.441	3,8,12-tri-O-acetylingol 7-fenilacetato	C ₃₄ H ₄₂ O ₁₀	610		0,635
52.994	1-Hydroxy-2-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl-beta-	C ₃₃ H ₃₄ O ₁₈	718	0,351	1,227
54.344	Octadecane, 3-ethyl-5-(2-ethylbutyl)-	C ₂₆ H ₅₄	366	0,078	
54.581	5Alpha-cholestane-3alpha,5,6beta-triol 6-acetate	C ₂₉ H ₅₀ O ₄	462		1,387
54.588	5.alpha.-Ergost-8(14)-ene	C ₂₈ H ₄₈	384	0,252	
54.931	5Alpha-cholestan-3-one tosylhydrazone	C ₃₄ H ₅₄ N ₂ O ₂ S	554	0,048	
55.636	9-Hexadecenoic acid, 9-octadecenyl ester, (ZZ)-	C ₃₄ H ₆₄ O ₂	504	0,086	
55.945	Methyl (25RS)-3.alpha.-hydroxy-5.beta.-cholestan-26-oate	C ₂₈ H ₄₈ O ₃	432	0,511	2,770
56.064	Cholestane, 2,3-epoxy-, (2.alpha.,3.alpha.,5.alpha.)-	C ₂₇ H ₄₆ O	386	4,326	

56.296	Epicholestanol	C ₂₇ H ₄₈ O	388	0,092	
56.565	Cholestan-3-ol, acetate, (3.beta.,5.alpha.)-	C ₂₉ H ₅₀ O ₂	430	0,674	
56.602	Cholestan-3-one	C ₂₇ H ₄₆ O	386	1,015	
56.904	Cholestane, 3-ethoxy-, (3.beta.,5.alpha.)-	C ₂₉ H ₅₂ O	416	0,257	
57.290	Cholest-5-ene, 3.beta.-chloro-	C ₂₇ H ₄₅ Cl	404	0,417	
57.392	5-Cholestene-3-ol, 24-methyl-	C ₂₈ H ₄₈ O	400	0,333	
57.631	Cholest-5-en-3-one	C ₂₇ H ₄₄ O	384	0,142	
57.774	Stigmasterol	C ₂₉ H ₄₈ O	412	0,286	
58.042	Cholestan-3-ol, 5-chloro-6-nitro-, acetate(ester)	C ₂₉ H ₄₈ ClNO ₄	509	0,130	
58.087	5-Chloro-6beta-nitro-5alpha-cholestan-3-one	C ₂₇ H ₄₄ ClNO ₃	465	0,020	
58229	(5.beta.)Pregnane-3,20.beta.-diol, 14.alpha.-18.alpha.-[C ₂₈ H ₄₃ NO ₆	489	0,101863	
58.400	9,19-Cyclocholestan-3-ol-7-one, 4.beta.,14.beta.-dimethyl-	C ₂₉ H ₄₈ O ₂	428	0,056	
58.653	Methyl (25RS)-3.beta.-hydroxy-5-cholesten-26-oate	C ₂₈ H ₄₆ O ₃	430	1,401	
58.810	Cantaxantina	C ₄₀ H ₅₂ O ₂	564	0,099	
59.040	Ergostan-3-ol, acetate, (3.beta.,5.alpha.)-	C ₃₀ H ₅₂ O ₂	444	0,266	
59230	4H-Cyclopropa[5',6']benz[1',2':7,8]azuleno[5,6-b]	C ₂₇ H ₃₆ O ₁₀	520	0,048	
59.350	Stigmastan-3-en-6-ol	C ₂₉ H ₅₀ O	414	0,137	
59.372	β-sitosterol	C ₂₉ H ₅₀ O	414	0,072	
59.515	4,4,6a,6b,8a,11,11,14b-Octamethyl-1,4,4a	C ₃₀ H ₄₈ O	424	0,109	
59.781	7,8-Epoxylostan-11-ol, 3-acetoxy-	C ₃₂ H ₅₄ O ₄	502	0,200	
59.866	.beta.,.Psi.-Carotene, 3',4'-didehydro-1',2'-dihydro-	C ₄₀ H ₅₆ O ₂	568	0,002	
59.990	Cholest-2-ene-2-carbothioic acid, 3-hydroxy-,O-	C ₃₀ H ₅₀ O ₂ S	474	0,014	
60.277	Acetic acid, 17-acetoxy-3-hydroxyimino-4,4,13-trimethyl-	C ₂₅ H ₃₉ NO ₅	433	0,097	
60.464	9,19-Cyclo-25,26-epoxyergostan-3-ol, 4,4,14-trimethyl-	C ₃₃ H ₅₄ O ₃	498	0,191	
60.718	9,19-Cyclolanostan-3-ol, 24-methylene-,acetate,(3.beta.)-	C ₃₃ H ₅₄ O ₂	482	0,241	
61.618	2,2-Bis[4-[[4-chloro-6-(3-ethynylphenoxy)-]]]	C ₃₇ H ₂₄ Cl ₂ N ₆ O ₄	686	0,024	
61.902	.beta.-Ethoxysympathol diPFP	C ₁₇ H ₁₅ F ₁₀ NO ₄	487	0,116	
61.929	[5-(5-Cyano-3,4-dimethyl-1H-pyrrol-2-ylmethylene)-	C ₃₅ H ₄₄ N ₆ O ₂ S	612	0,081	
62.308	Eudesma-5,11(13)-dien-8,12-olide	C ₁₅ H ₂₀ O ₂	232	0,119	

ANEXO B - Tabelas e gráficos da análise estatística de superfície de resposta e diagrama de pareto

Tabela 1 - Coeficientes de Regressão do Planejamento 2³ obtidos da produção de bio-óleo no processo da pirólise de lodo de esgoto, em intervalo de 95% de confiança

Fatores	Coeficientes regressão	Erro Padrão	T _{calc} (3)	p-valor	Estimativas (95%)	
					L. Inferior	L. superior
Média	13,32	0,63	21,05	0	11,31	15,34
Temp	1,18	0,71	1,68	0,19	-1,06	3,44
Tempo	0,22	0,71	0,30	0,78	-2,04	2,47
Taxa de aquec.	0,48	0,71	0,67	0,55	-1,77	2,73
Temp. x Tempo	-0,76	0,71	-1,07	0,36	-3,01	1,49
Temp. x Taxa	-0,54	0,71	-0,76	0,50	-2,79	1,72
Tempo x Taxa	-0,02	0,71	-0,04	0,97	-2,28	2,22

Tabela 2 - Coeficientes de Regressão do Planejamento 2³ obtidos da produção da fração aquosa no processo da pirólise de lodo de esgoto, em intervalo de 95% de confiança

Fatores	Coeficientes regressão	Erro Padrão	T _{calc} (3)	p-valor	Estimativas (95%)	
					L. Inferior	L. superior
Média	13,40	0,44	29,98	0	11,97	14,82
Temp	0,84	0,55	1,51	0,22	-0,93	2,62
Tempo	-0,36	0,55	-0,65	0,56	-2,14	1,41
Taxa de aquec.	-0,95	0,55	-1,70	0,18	-2,73	0,82
Temp. x Tempo	-0,16	0,55	-0,30	0,78	-1,94	1,60
Temp. x Taxa	-0,81	0,55	-1,46	0,23	-2,59	0,95
Tempo x Taxa	-1,32	0,55	-2,36	0,09	-3,10	0,45

Tabela 3 - ANOVA para produção da fração aquosa em processo de pirólise de lodo de esgoto no reator de leito fixo

Fonte de variação	Soma Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F _{calculado}	p-valor
Regressão	18,86	6	3,14	2,242857143	0,0005
Erro	4,20	3	1,40		
Total SS	25,08	9			

R² = 0,83271; F_{tabelado} (6; 3; 0,05) = 8,94.

Tabela 4 - Coeficientes de Regressão do Planejamento 2³ obtidos da produção da fração sólida da pirólise de lodo de esgoto, em intervalo de 95% de confiança

Fatores	Coeficientes regressão	Erro Padrão	T _{calc} (3)	p-valor	Estimativas (95%)	
					L. Inferior	L. superior
Média	57,86	0,30	194,92	0	56,92	58,81
Temp.	-1,97	0,33	-5,93	0	-3,02	-0,91
tempo	0,36	0,33	1,09	0,35	-0,69	1,42
taxa de aquec.	0,31	0,33	0,93	0,42	-0,75	1,37
Temp x tempo	0,19	0,33	0,58	0,60	-0,86	1,25
Temp. x Taxa	0,05	0,33	0,15	0,89	-1,01	1,11
tempo x taxa	-0,95	0,33	-2,85	0,07	-2,00	0,11

Tabela 5 - ANOVA para produção da fração sólida em processo de pirólise de lodo de esgoto no reator de leito fixo

Fonte de variação	Soma Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F _{calculado}	p-valor
Regressão	40,25	6	6,71	7,6125	0,0005
Erro	2,64	3	0,88		
Total SS	42,89	9			

R² = 0,93837; F_{tabelado} (6; 3; 0,05) = 8,94.

Tabela 6 - Coeficientes de Regressão do Planejamento 2³ obtidos da produção de gás no processo da pirólise de lodo de esgoto, em intervalo de 95% de confiança

Fatores	Coeficientes regressão	Erro Padrão	T _{calc} (3)	p-valor	Estimativas (95%)	
					L. Inferior	L. superior
Média	14,33	0,26	55,95	0	13,51	15,15
Temp	1,86	0,32	5,79	0,01	0,84	2,87
Tempo	1,71	0,32	5,33	0,01	0,69	2,73
Taxa de aquec.	1,31	0,32	4,08	0,03	0,29	2,33
Temp. x Tempo	-0,41	0,32	-1,29	0,29	-1,43	0,61
Temp. x Taxa	-0,62	0,32	-1,93	0,15	-1,64	0,40
Tempo x Taxa	0,38	0,32	1,19	0,32	-0,64	1,40

Tabela 7 - ANOVA para produção de gases em processo de pirólise de lodo de esgoto no reator de leito fixo

Fonte de variação	Soma Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F _{calculado}	p-valor
Regressão	39,25	6	6,54	14,217391	0,0005
Erro	1,38	3	0,46		
Total SS	37,96	9			

$R^2 = 0,9637$; $F_{\text{tabelado}}(6; 3; 0,05) = 8,94$.

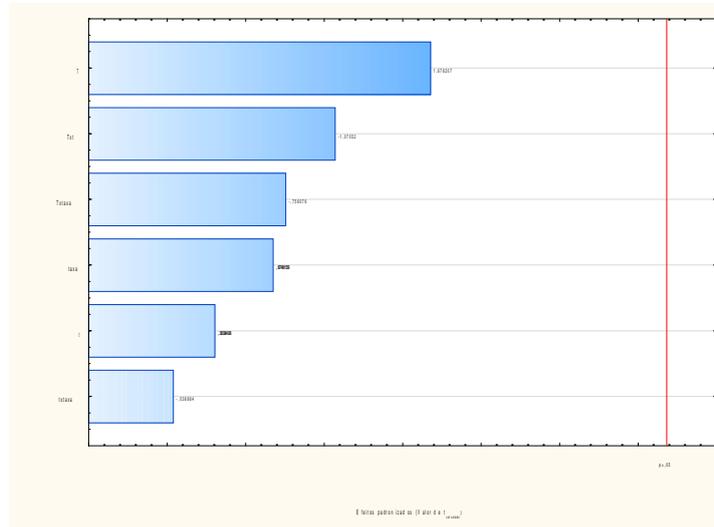


Figura 1 - Representação do Diagrama de Pareto obtido do planejamento fatorial 2^3 para a obtenção de bio-óleo a partir da pirólise de lodo residual: (T) temperatura e (t) tempo

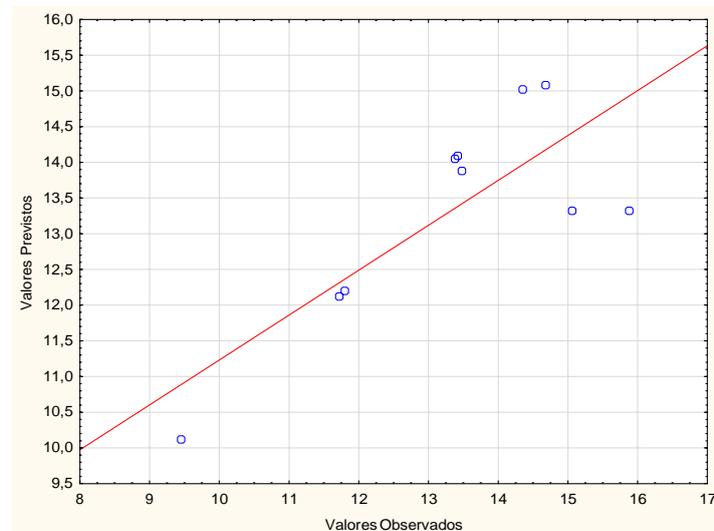


Figura 2 - Valores observados versus valores previstos, para a obtenção de bio-óleo a partir da pirólise de lodo de esgoto residual

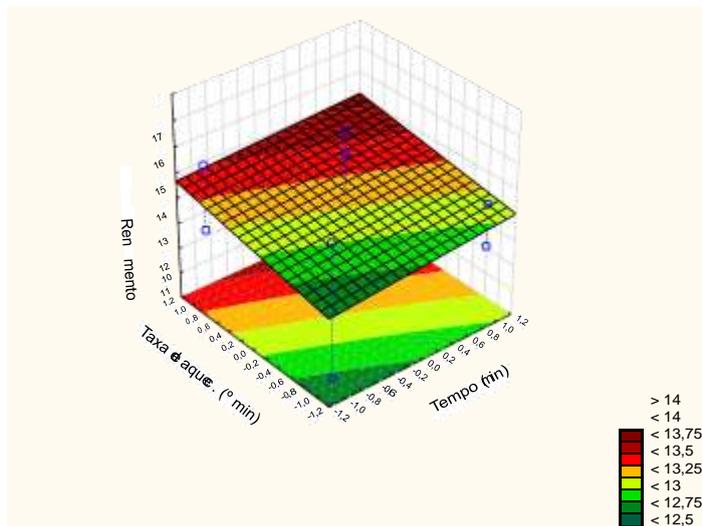


Figura 3 - Superfície de Resposta para a obtenção de bio-óleo a partir da pirólise de lodo residual, com os fatores Taxa de aquecimento (Taxa de aquec.) e Tempo

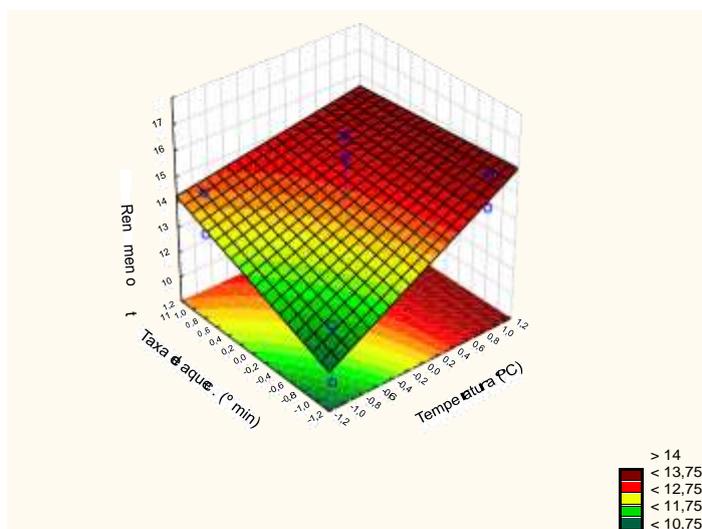


Figura 4 - Superfície de Resposta para a obtenção de bio-óleo a partir da pirólise de lodo residual, com os fatores Taxa de aquecimento (Taxa de aquec.) e Temperatura (Temp)

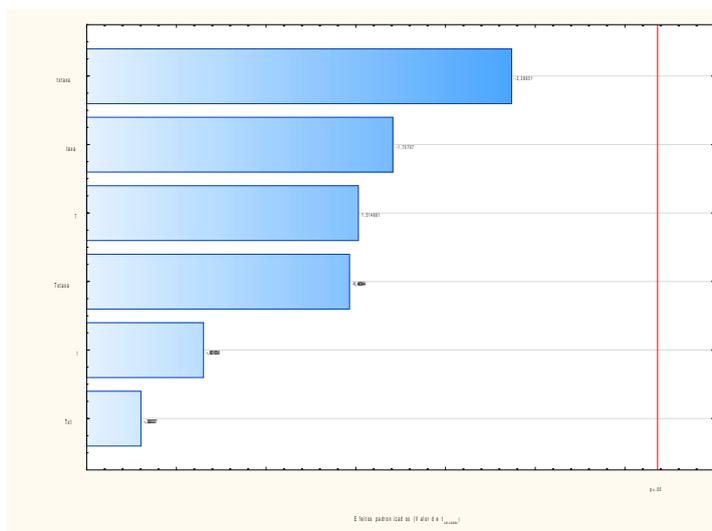


Figura 5 - Representação do Diagrama de Pareto obtido do planejamento fatorial 2^3 para a obtenção da fração aquosa a partir da pirólise de lodo residual: (T) temperatura e (t) tempo

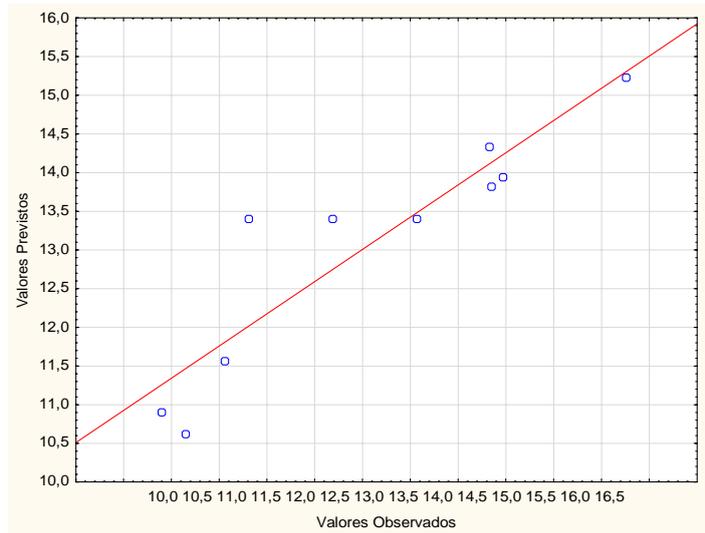


Figura 6 - Valores observados versus valores previstos, para a obtenção da fração aquosa a partir da pirólise de lodo de esgoto residual

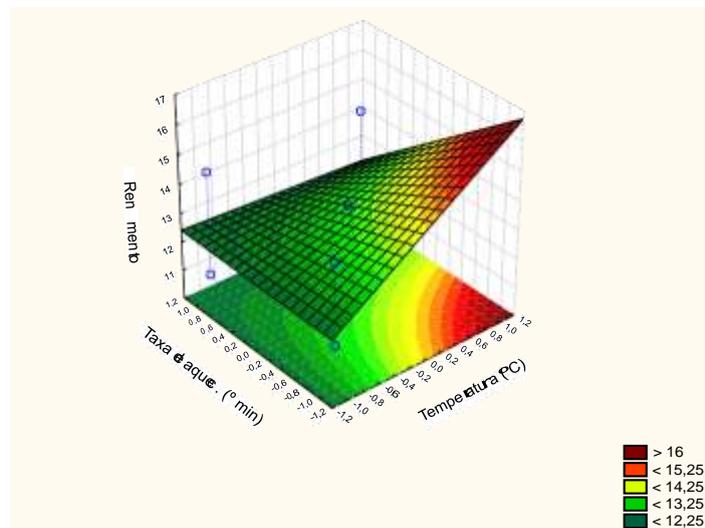


Figura 7 - Superfície de Resposta para a obtenção da fração aquosa a partir da pirólise de lodo residual, com os fatores Taxa de aquecimento (Taxa de aquec.) e Temperatura (Temp)

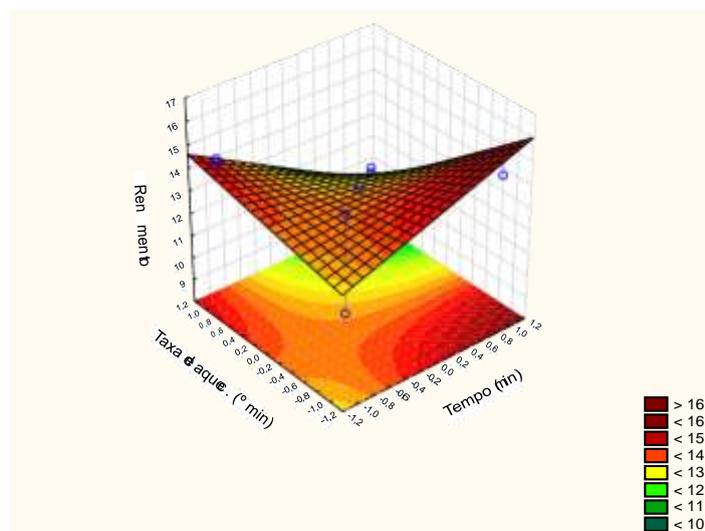


Figura 8 - Superfície de Resposta para a obtenção da fração aquosa a partir da pirólise de lodo residual, com os fatores Taxa de aquecimento (Taxa de aquec.) e Tempo (min)

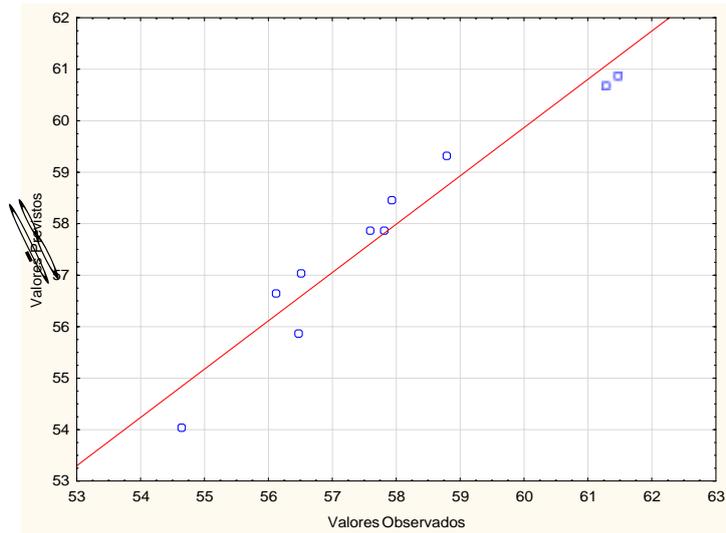


Figura 9 - Valores observados versus valores previstos, para a obtenção da fração gasosa a partir da pirólise de lodo de esgoto residual

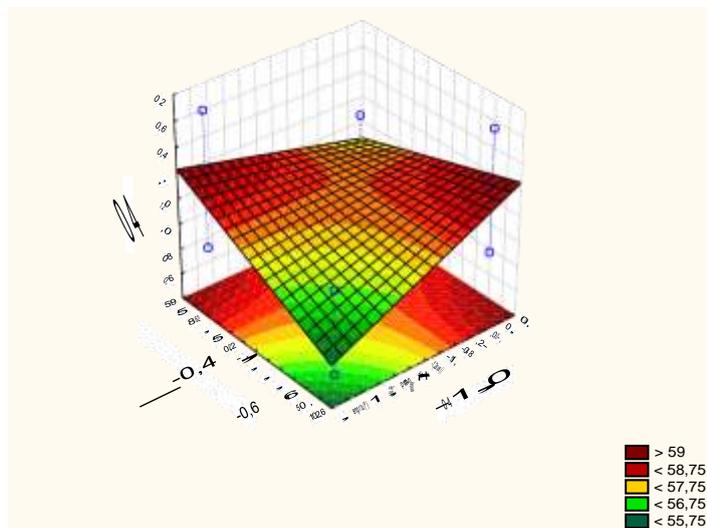


Figura 10 - Superfície de Resposta para a obtenção da fração sólida a partir da pirólise de lodo residual, com os fatores Taxa de aquecimento (Taxa de aquec.) e Tempo (min)

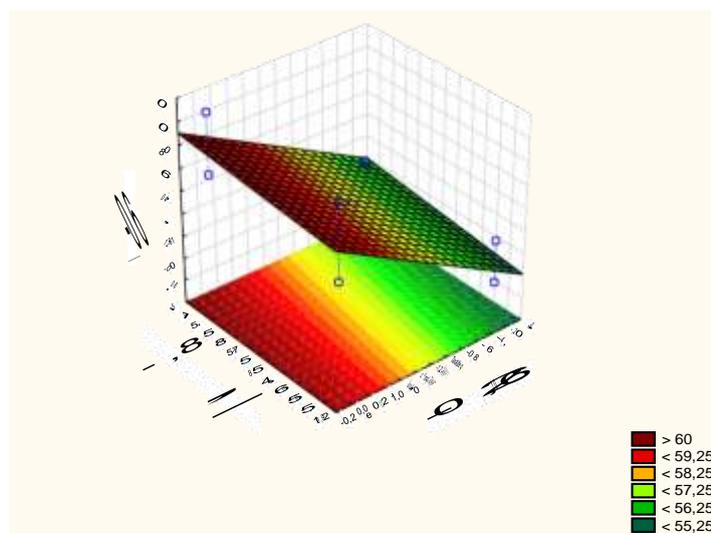


Figura 11 - Superfície de Resposta para a obtenção da fração sólida a partir da pirólise de lodo residual, com os fatores Taxa de aquecimento (Taxa de aquec.) e Temperatura (Temp)

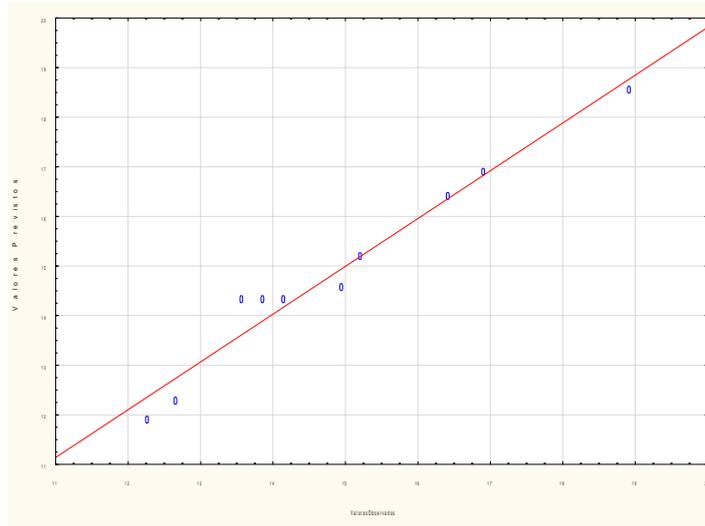


Figura 12 - Valores observados versus valores previstos, para a obtenção de gases a partir da pirólise de lodo de esgoto residual

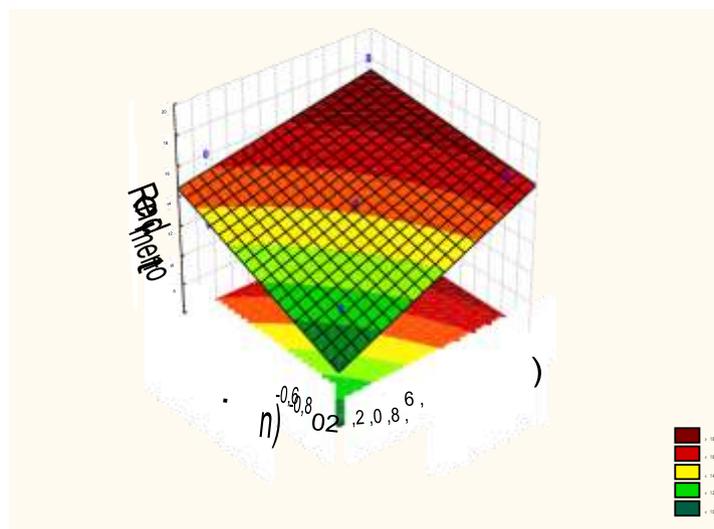


Figura 13 - Superfície de Resposta para a obtenção da fração gasosa a partir da pirólise de lodo residual, com os fatores Taxa de aquecimento (Taxa de aquec.) e Temperatura (Temp)

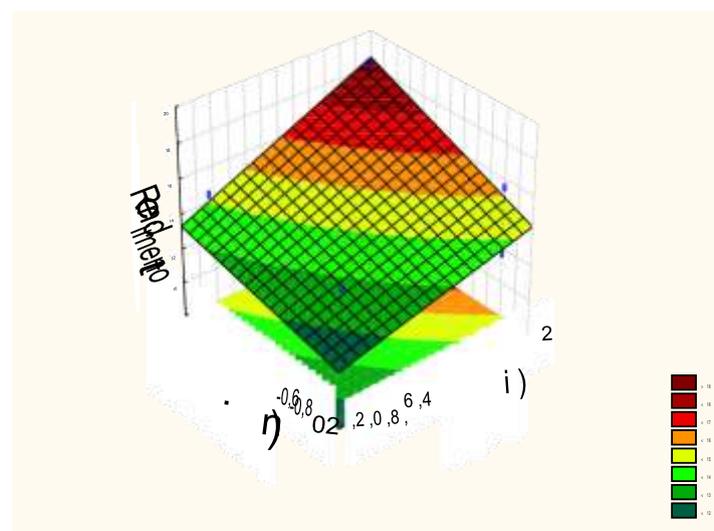


Figura 14 - Superfície de Resposta para a obtenção da fração gasosa a partir da pirólise de lodo residual, com os fatores Taxa de aquecimento (Taxa de aquec.) e Tempo

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

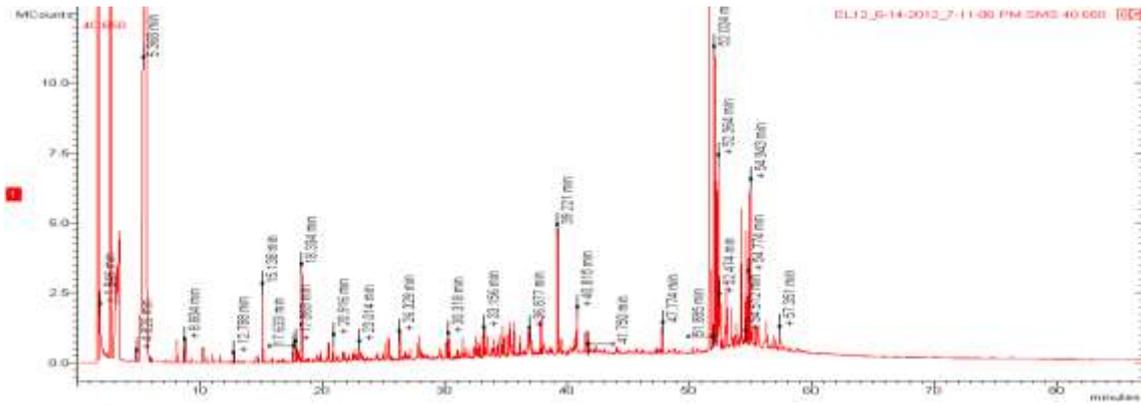


Figura 15 - Cromatograma de íons totais do bio-óleo do experimento 1.

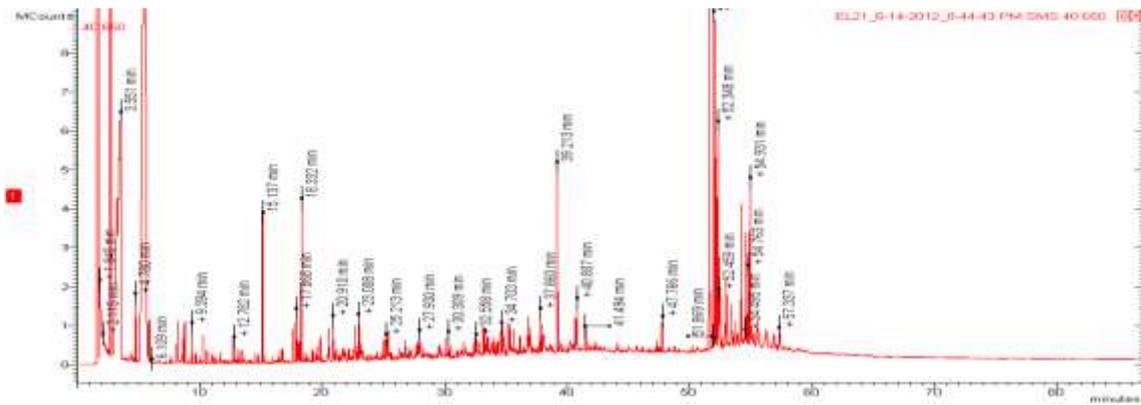


Figura 16 - Cromatograma de íons totais do bio-óleo do experimento 2.

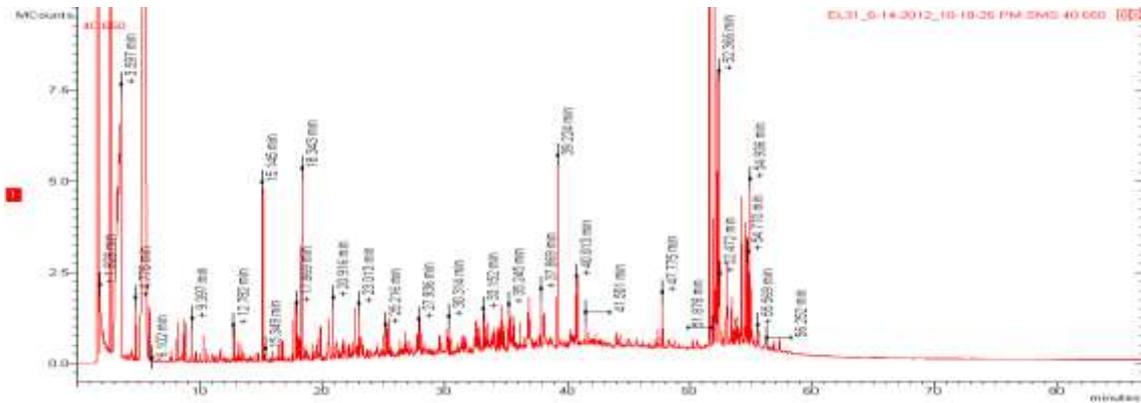


Figura 17 - Cromatograma de íons totais do bio-óleo do experimento 3.

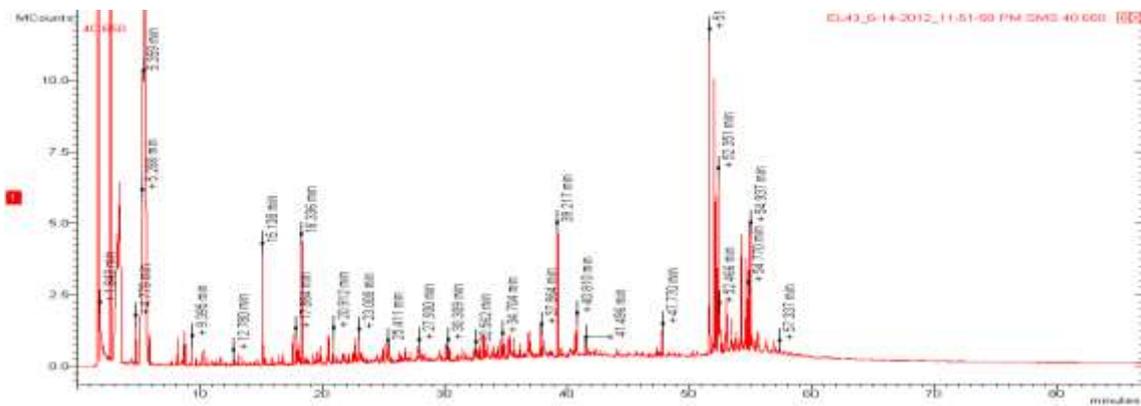


Figura 18 - Cromatograma de íons totais do bio-óleo do experimento 4.

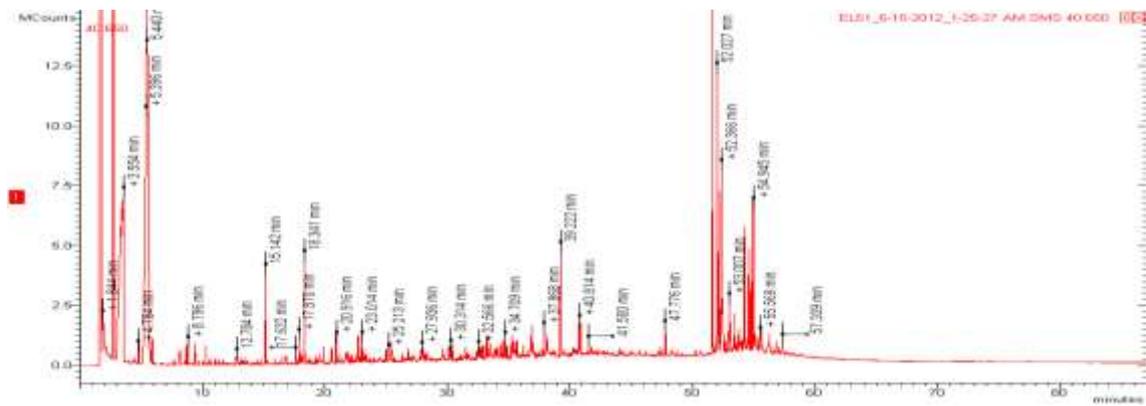


Figura 19 - Cromatograma de íons totais do bio-óleo do experimento 5.

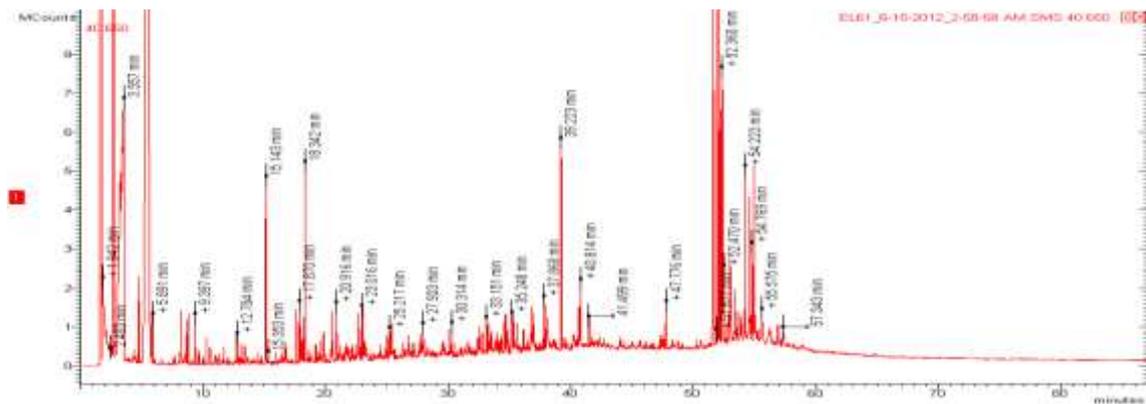


Figura 20 - Cromatograma de íons totais do bio-óleo do experimento 6.

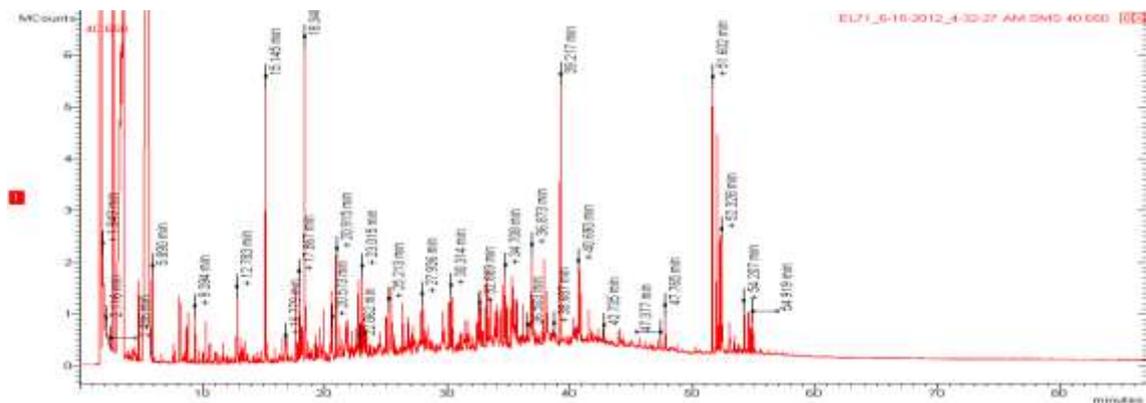


Figura 21 - Cromatograma de íons totais do bio-óleo do experimento 7.

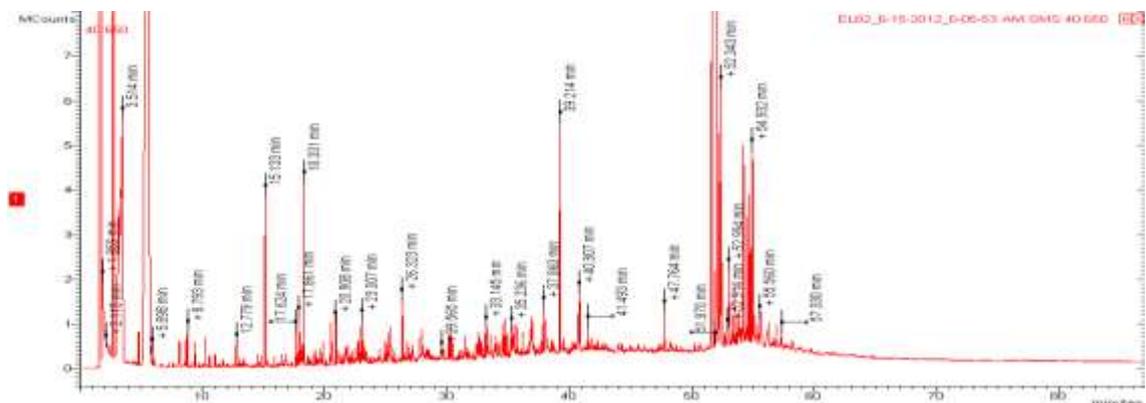


Figura 22 - Cromatograma de íons totais do bio-óleo do experimento 8.

ANEXO D - Compostos identificados no bio-óleo

Tempo de retenção	Compostos	FM	PM	% Área	Amostras de bio-óleo									
					1	2	3	4	5	6	7	8	9	
1.635	Mannosamine	C ₆ H ₁₃ NO ₅	179	4,97								x		
1.650	Desulphosinigrin	C ₁₀ H ₁₇ NO ₆ S	279	1,77		x								
1.662	Clorozotocin	C ₉ H ₁₆ ClN ₃ O ₇	313	6,53		x								
1.829	Benzenebutanoic acid	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164	1,01		x	x	x	x	x	x	x	x	x
1.940	Etanol	C ₂ H ₆ O	46	0,25	x			x	x	x				x
2.113	Ácido fórmico	CH ₂ O ₂	46	0,09		x	x		x	x	x	x	x	x
2.482	Hydrogen azide	HN ₃	43	0,0025									x	
2.488	Ethane-1,2-diamine	C ₁₂ H ₂₄ N ₆ O ₆	348	0,0004										x
2.492	5-Bromo-1-morpholin	C ₁₃ H ₁₃ BrN ₂ O ₃	324	0,0002	x									
3.375	4-Cyano-3-methoxyquinoline	C ₁₁ H ₈ N ₂ O ₂	200	2,07				x					x	x
3.521	L-Proline, N-methoxycarbonyl	C ₁₇ H ₃₁ NO ₄	313	0,02					x					
3.541	1-[2-Pyridyl]-2,2-dimethyl	C ₁₃ H ₂₀ N ₂ O ₂	236	0,08		x	x	x	x	x			x	
3.557	4a,8a-(Methaniminomethano)naphthalene	C ₁₈ H ₁₃ NO ₂	275	0,06			x							
4.395	Cyclopentane, 1,3-dichloro-, trans-	C ₅ H ₈ Cl ₂	138	0,01			x							
5.364	Acetamide, 2,2,2-trifluoro-N-methyl-	C ₃ H ₇ F ₃ NO	127	2,14			x	x	x					
5.380	1-Hydroxy-4-methyl-2-oxo-1,2-dihydro	C ₁₁ H ₈ N ₂ O ₂	200	1,44	x			x						
5.414	Furo[3,2-c]quinoline, 2,3-dihydro-2,4-dimethyl	C ₁₃ H ₁₃ NO	199	1,36						x				
5.440	12-Hydroxy-15.alpha.-methyl	C ₁₆ H ₁₉ NO ₃	273	0,27					x					
5.476	Pyrrolidine, 1,5-dimethyl-3,3-diphenyl-2-ethylidene	C ₂₀ H ₂₃ N	277	0,23	x									
5.482	Benzoic acid, 2-methoxy-6-(8-pentadecenyl)-,methyl ester	C ₂₄ H ₃₈ O ₃	374	1,57					x					
5.485	1H-Indole, 3-(3,7,11,15-tetramethylhexad	C ₂₈ H ₃₉ N	389	1,58			x							
5.486	2,20-Cycloaspidospermidine, 6,7-didehydro-1,3-dimethyl	C ₂₁ H ₂₆ N ₂	306	2,73						x	x	x		
5.488	.alpha.-N-Normethadol	C ₂₀ H ₂₇ NO	297	0,43						x				
5.490	1-(4-Nitrophenylmethyl)-3,6-diazahomoadamantane	C ₁₅ H ₁₉ N ₃ O ₂	273	3,05				x					x	x
5.497	(6E,10E,14E,18E)-2,6,10,15,19,23-hexametiltracosa	C ₃₀ H ₄₈	408	0,57				x						
5.499	Pentacyclo[12.3.0.0(1,13).0(2,10).0(5,9) heptadecan-6-ol-15-one,	C ₂₀ H ₂₈ O ₄	332	2,63										x
5.511	Bicyclo[4.1.0]heptane, 7-.beta.-carboxyethyl-7-.alpha.-cyano	C ₂₀ H ₂₇ NO ₄	345	1,21			x							
5.516	.pi.-Cyclopentadienyl-trichlorgermyl-dicarbonyl-trimethylphosphan	C ₁₀ H ₁₄ C ₁₃ GeM oO ₂ P	474	6,01	x			x					x	x
5.565	4-(1H-Indol-3-ylmethyl)-2,2,6-trimethyl-3-azabicyclo	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ O	310	0,97		x			x					
5.567	Boron, [2-(aminodimethylstannyl)-1-ethyl-1-propenyl	C ₁₁ H ₂₆ BNSn	303	4,08	x	x								x
5.580	(7-Bromobicyclo[4.1.0]hept-7-yl)phenylmethanol	C ₁₄ H ₁₇ BrO	280	1,65						x				x
5.888	Butan-1-ol	C ₄ H ₁₀ O	74	0,26		x		x	x	x	x	x	x	x

5.889	2-metilpropan-1-ol	C ₄ H ₁₀ O	74	0,05			x												
6.106	Tetrachloroethylene	C ₂ Cl ₄	164	0,0224	x	x	x	x		x									
6.689	Pyridine, 3-methyl-	C ₆ H ₇ N	93	0,0039															x
7.575	Cyclopentanecarboxaldehyde	C ₆ H ₁₀ O	98	0,04															x
7.680	Hexanenitrile	C ₆ H ₁₁ N	97	0,0046															x
7.737	1H-Pyrrole, 3-methyl-	C ₅ H ₇ N	81	0,0033															x
7.782	Pentanenitrile, 4-methyl-	C ₆ H ₁₁ N	97	0,03		x	x		x		x								
8.141	Trimethylsilyl isothiocyanate	CHNS	59	0,14	x	x	x	x	x	x		x	x	x					
8.204	Ethylbenzene	C ₈ H ₁₀	106	0,19			x	x	x	x	x	x	x	x					
8.204	o-Xylene	C ₈ H ₁₀ O	106	0,03		x													
8.793	Metilamina	CH ₅ N	31	0,31	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
9.395	Benzeneethanamine, N-[(4-hydroxy)hydrocinnamoyl]-	C ₁₇ H ₁₉ NO ₂	269	0,07			x												x
9.395	Styrene	C ₈ H ₈	104	0,23		x		x	x	x	x	x							x
9.712	2,2,3,3-tetrametil-hexano	C ₁₀ H ₂₂	142	0,01								x							
10.270	Ácido 3-aminobutírico	C ₄ H ₉ NO ₂	103	0,05									x						x
10.270	Alanina	C ₃ H ₇ NO ₂	89	0,14	x	x	x	x			x								x
10.595	Isopropylbenzene	C ₉ H ₁₂	120	0,06		x		x		x	x								x
10.597	Benzene, (1-methylethyl)-	C ₉ H ₁₂	120	0,01			x												
11.560	2,5,6-trimetil-decano	C ₁₃ H ₂₈	184	0,03		x		x											x
11.715	Benzene, propyl-	C ₉ H ₁₂	120	0,04		x		x		x	x								
11.718	n-Propylbenzene	C ₉ H ₁₂	120	0,0137				x											x
12.788	1-[2,4-Bis(trimethylsiloxy)phenyl-propan-1-one	C ₁₅ H ₁₄ O ₄	258	0,02	x														
12.833	Ácido 2-aminobutanóico	C ₄ H ₉ NO ₂	103	0,01		x													
13.409	2,6,7-trimetil-decano	C ₁₃ H ₂₈	184	0,01		x													
13.500	n-undecano	C ₁₁ H ₂₄	156	0,04	x		x			x	x								x
14.783	Ácido 4-metil-pentanóico	C ₆ H ₁₂ O ₂	116	0,01	x														
15.143	Phenol, 3-methoxy-2,4,6-trimethyl-	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	166	0,17								x							
15.350	n-Butylbenzene	C ₁₀ H ₁₄	134	0,02			x				x								
15.894	Ácido hexanóico	C ₆ H ₁₂ O ₂	116	0,01								x							
16.010	Decan-1-ol	C ₁₀ H ₂₂ O	158	0,13		x	x	x		x	x								
16.775	Hydroxylamine, O-decyl-	C ₁₀ H ₂₃ NO	173	0,01				x											
16.780	Undec-10-enoato de octila	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296	0,01															x
16.831	2-Etilhexan-1-ol	C ₈ H ₁₈ O	130	0,05		x	x						x						x
16.835	Octan-1-ol	C ₈ H ₁₈ O	130	0,01									x						
17.036	Phenol	C ₆ H ₆ O	94	1,3	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
17.631	2-Metilfenol	C ₇ H ₈ O	108	0,53	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x

17.802	dl-3,4-Dihydroxyphenylglycol	C ₈ H ₁₀ O ₄	170	0,01										x			
17.870	3-Pyridinol	C ₅ H ₅ NO	95	0,38	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
17.990	4-Metilfenol	C ₇ H ₈ O	108	1,56	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
18.130	2-Pyrrolidinone	C ₄ H ₇ NO	85	0,19		x	x	x			x	x					x
18.605	Benzene, pentyl-	C ₁₁ H ₁₆	148	0,04			x	x			x	x					
19.615	6-Bromohexanoic acid, octadecyl ester	C ₂₄ H ₄₇ BrO ₂	446	0,04							x	x					
19.853	3-Pyridinol, 6-methyl-	C ₆ H ₇ NO	109	0,23	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
20.425	5-tert-Butyl-4-hydroxymethyl-2-methyl-furan-3-carboxylic acid	C ₁₁ H ₁₆ O ₄	212	0,02							x				x		
20.572	Phenol, 3-methoxy-	C ₇ H ₈ O ₂	124	0,11		x	x	x	x	x	x	x	x				
20.850	3,5-Dimetilfenol	C ₈ H ₁₀ O	122	0,6	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
20.892	n-dodecano	C ₁₂ H ₂₆	170	0,11		x	x				x	x	x	x	x	x	x
20.916	Benzaldehyde, 4-hydroxy-	C ₇ H ₆ O ₂	122	0,05							x						
21.130	Benzenepropanenitrile	C ₉ H ₉ N	131	0,04			x	x				x	x				
21.650	Benzene, hexyl-	C ₁₂ H ₁₈	162	0,03			x	x			x	x					
21.708	Ácido octanóico	C ₈ H ₁₆ O ₂	144	0,05			x					x					
21.822	Cyclohexanol, 2-isociano-, trans-	C ₇ H ₁₁ NO	125	0,01		x											
21.828	Thiophene-3-carboxylic acid, 2-amino-5-aminocarbonyl	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O ₄ S	258	0,01						x							
21.829	5-Chloro-3-[(2-chloro-acetyl-amino)-methyl]	C ₁₀ H ₉ Cl ₂ NO ₄	277	0,02			x										
22.083	1-(4,6-Dimethoxy-2,3-dimethylphenyl)ethanol	C ₁₂ H ₁₈ O ₃	210	0,01				x			x						
22.208	Benzene, 1,2,4-trimethoxy-5-(1-propenyl)-,(Z)-	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	208	0,06	x	x	x	x			x	x					
22.514	(E)-3-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	168	0,1		x					x	x					x
22.720	5H-1-Pyridine	C ₈ H ₁₇	117	0,09		x		x									x
22.729	Indolizine	C ₈ H ₇ N	117	0,05			x										
22.861	Ethanone, 1-(3-hydroxyphenyl)-	C ₈ H ₈ O ₂	136	0,01				x									
22.862	Ethanone, 1-(2-hydroxyphenyl)-	C ₈ H ₈ O ₂	136	0,02										x			
22.864	Bicyclo[3.3.0]octan-2-one, 7-methylene-	C ₉ H ₁₂ O	136	0,01								x					
23.012	1,2-Benzenediol	C ₆ H ₆ O ₂	110	0,37	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
23.130	4-[n-Propylamino]-2,5-dimethoxyaniline	C ₁₁ H ₁₈ N ₂ O ₂	210	0,03						x		x	x	x	x	x	x
23.135	6,11-Bis(2-hydroxyfuran-4(5H)-on-3-yl)-7	C ₂₂ H ₃₂ N ₂ O ₆	420	0,01		x											
23.138	1,1'-Biphenyl, 3,4-diethyl-	C ₁₆ H ₁₈	210	0,0037	x												
23.140	2-(p-Hydrazinostyryl)pyridine	C ₁₃ H ₁₃ N ₃	211	0,02			x				x						
23.356	Benzo[b]thiophene-3-carboxamide, 2-amino	C ₉ H ₁₂ N ₂ OS	196	0,03			x							x			
24.505	Benzene, heptyl-	C ₁₃ H ₂₀	176	0,01										x			
24.875	3,5-Dihydroxytoluene	C ₇ H ₈ O ₂	124	0,2	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
24.983	Toluene	C ₇ H ₈	92	0,4		x	x	x	x	x							x
25.215	.alpha.-l-Galactopyranoside, methyl 6-deoxy	C ₁₁ H ₂₁ BO ₅	244	0,02		x											x

25.216	4-Cyanobenzoic acid, 4-hexadecyl ester	C ₂₄ H ₃₇ NO ₂	371	0,23	x		x		x	x	x	x	
25.371	Isobutyramide, N-[2-(3,4-dimethoxyphenyl)]	C ₂₁ H ₂₇ NO ₃	341	0,07					x	x	x		x
25.409	Rhamnitol, 1-O-nonyl-	C ₁₅ H ₃₂ O ₅	292	0,02								x	
25.415	2-Metilhexadecan-1-ol	C ₁₇ H ₃₆ O	256	0,15		x		x	x	x	x		
25.510	7-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	196	0,08	x	x	x			x	x		x
25.652	1H-Inden-1-one, 2,3-dihidro-5,6-dimethoxy	C ₁₂ H ₁₄ O ₃	206	0,01							x		
26.325	(+)-Salsolidine	C ₁₂ H ₁₇ NO ₂	207	0,01									x
26.325	Indole	C ₈ H ₇ N	117	0,13					x	x	x		
26.326	1H-2-Benzothiopyran-4-carbonitrile, 5,6,7,8-tetrahydro	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ S ₂	222	0,01						x			
26.326	Benzaldehyde, 3,5-dichloro-2-hidroxy-	C ₇ H ₄ Cl ₂ O ₂	190	0,01			x						
26.400	Nonadecano	C ₁₉ H ₄₀	268	0,04				x					x
26.767	Benzeethanol, 4-hidroxy-	C ₈ H ₁₀ O ₂	138	0,01								x	
26.770	Benzoic acid, 3-hidroxy-	C ₇ H ₆ O ₃	138	0,01		x							
26.777	Benzeethanol, 2-hidroxy-	C ₈ H ₁₀ O ₂	138	0,06			x		x		x		
26.777	Benzoic acid, 4-hidroxy-	C ₇ H ₆ O ₃	138	0,5						x			x
26.845	Benzenemethanol, 4-hidroxy-	C ₇ H ₈ O ₂	124	0,02						x		x	
26.850	Ácido cáprico	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172	0,02			x				x		
27.180	Benzene, octyl-	C ₁₄ H ₂₂	190	0,06	x					x	x	x	x
27.605	n-Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	184	0,18			x	x	x	x		x	x
27.747	Cyclohexane, 1,1'-hexilidenebis-	C ₁₈ H ₃₄	250	0,02						x			
27.747	(E)-Hexadec-9-en-1-ol	C ₁₆ H ₃₂ O	240	0,02			x						
27.933	2,3-Dimetildecano	C ₁₂ H ₂₆	170	0,02						x			
28.038	3-(N,N-Dimetilaurilammonio)propanesulfonate	C ₁₇ H ₃₇ NO ₃ S	335	0,03							x		
28.040	1-Heptadecanamine, N,N-dimetil-	C ₁₉ H ₄₁ N	283	0,07		x	x		x				x
29.532	Phorbol	C ₂₀ H ₂₈ O ₆	364	0,01									x
29.567	Phenol, 2-metoxi-4-(1-propenil)-, (E)-	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164	0,07			x				x	x	
29.694	Benzene, nonyl-	C ₁₅ H ₂₄	204	0,01								x	
30.139	Heptadecan-1-ol	C ₁₇ H ₃₆ O	256	0,02									x
30.143	Ácido (Z)-hexadec-11- enóico	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	254	0,05				x			x		
31.053	Benzene, (1-butylheptyl)-	C ₁₇ H ₂₈	232	0,04	x		x				x	x	
31.282	1,7-Dimetil-4-(1-metiletil)cyclodecan	C ₁₅ H ₃₀	210	0,02	x					x			
31.303	Benzene, (1-propyloctil)-	C ₁₇ H ₂₈	232	0,02	x						x		
31.314	10-Heneicosene (c,t)	C ₂₁ H ₄₂	294	0,22	x	x	x	x		x	x	x	
31.477	Ácido láurico	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200	0,12	x	x	x	x	x		x	x	x
31.660	Benzene, 1,1'-(1,3-propanediil)bis-	C ₁₅ H ₁₆	196	0,06	x	x	x	x		x	x	x	x
32.309	n-heptadecano	C ₁₇ H ₃₆	240	0,76	x	x	x	x	x	x	x	x	x

32.499	β-D-Arabinopyranose	C ₅ H ₁₀ O ₅	150	0,03				x					x	x	
32.499	1,6-Anhydro-α-D-glucopyranose (levoglucosan)	C ₆ H ₁₀ O ₅	162	0,04	x	x							x		x
32.562	2-Hexioctan-1-ol	C ₁₄ H ₃₀ O	214	0,02					x						
32.568	2-Hexildecán-1-ol	C ₁₆ H ₃₄ O	242	0,02			x								
32.662	Pentadecane, 2-phenyl-	C ₂₁ H ₃₆	228	0,02		x									
32.667	Benzene, (1-methylnonadecyl)-	C ₂₆ H ₄₆	358	0,03	x										x
32.669	1-Bromo-5-[4-methylphenyl]pentane	C ₁₂ H ₁₇ Br	240	0,04									x		
32.669	Benzene, (1-methyldecyl)-	C ₁₇ H ₂₈	232	0,06			x						x	x	
32.848	7H-Furo[3,2-g][1]benzopyran-7-one	C ₁₁ H ₆ O ₃	186	0,09			x	x						x	x
32.848	Ethanone, 1-(10,11-dihydro-dibenzo[b,f]azepin-5yl)	C ₂₅ H ₂₀ N ₂ O ₂	380	0,01		x									
32.856	2H-Furo[2,3-H]-1-benzopyran-2-one	C ₁₁ H ₆ O ₃	186	0,02								x			
33.150	Benzene, (1-hexyltetradecyl)-	C ₂₆ H ₄₆	358	0,06					x						x
33.150	Benzene, (1-pentylheptyl)-	C ₁₈ H ₃₀	246	0,28	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
33.262	Methyl 3-bromo-1-adamantaneacetate	C ₁₃ H ₁₉ BrO ₂	286	0,06					x			x			
33.268	Acetic acid, [4-(1,1-dimethylethyl)phenoxy]- ester	C ₁₃ H ₁₈ O ₃	222	0,24	x	x	x			x			x	x	x
33.304	Hexadecan-1-ol	C ₁₆ H ₃₄ O	242	0,14	x		x			x				x	x
33.368	2,2,5-Trimethyl-6-trimethylsilylmethylenecyclohex-4-ene	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164	0,01		x									
33.368	1-Butanone, 1-(2-hydroxyphenyl)-	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164	0,08	x		x	x	x				x		x
33.535	Benzene, (1-propylnonyl)-	C ₁₈ H ₃₀	246	0,09	x	x	x	x					x		x
33.855	Phenol, 3-phenoxy-	C ₁₂ H ₁₀ O ₂	186	0,04	x								x		
34.025	Benzene, (1-ethyldecyl)-	C ₁₈ H ₃₀	246	0,19	x	x	x	x					x	x	x
34.262	Phenol, 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-	C ₁₄ H ₂₂ O	206	0,1	x	x	x	x	x				x		x
34.361	5,9-Methanobenzocycloocten-1(2H)-one	C ₁₈ H ₂₈ O ₃	292	0,06	x	x			x					x	x
34.366	Pyrrolidine-2,5-dione, 3-(2-cyclohex-1-e	C ₁₈ H ₂₁ FN ₂ O ₂	316	0,01									x		
34.366	Ácido Propanóico	C ₃ H ₆ O ₂	74	0,0094									x	x	x
34.367	1H-Pyrrolo[2,3-c]pyridine-3-propanoic acid,	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ O ₃	222	0,04				x		x					
34.465	Benzene, 1-(1-hydroxyheptyl)-3-[1-(tetrahydropyran-2-yloxy)heptyl]-	C ₂₅ H ₄₂ O ₃	390	0,03										x	
34.564	Dodecane, 1-cyclopentyl-4-(3-cyclopentylpropyl)-	C ₂₅ H ₄₈	348	0,02		x									
34.565	Hexadecan-1-ol	C ₁₆ H ₃₄ O	242	0,04										x	
34.861	Benzene, (1-methylundecyl)-	C ₁₈ H ₃₀	246	0,12	x				x					x	x
35.177	Octadecanoato de eicosila	C ₃₈ H ₇₆ O ₂	564	0,16	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
35.243	Benzene, (1-pentylloctyl)-	C ₁₉ H ₃₂	260	0,29		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
35.249	Benzene, (1-hexylheptyl)-	C ₁₉ H ₃₂	260	0,04	x										
35.380	Benzene, (1-butylonyl)-	C ₁₉ H ₃₂	260	0,24	x	x	x	x					x	x	x
35.659	Benzene, (1-propylheptadecyl)-	C ₂₆ H ₄₆	358	0,03			x								
35.660	Benzene, (1-propyldecyl)-	C ₁₉ H ₃₂	260	0,15		x			x	x	x	x	x	x	

52.356	Cholestan-3-ol, acetate, (3.beta.,5.alpha.)-	C ₂₉ H ₅₀ O ₂	430	0,4				x											
52.360	Cholest-2-ene, (5.alpha.)-	C ₂₇ H ₄₆	370	0,34									x						
52.456	(5.beta.) colest-3-eno	C ₂₇ H ₄₆	370	5,22	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
52.674	5.beta.-Podocarpa-8,11,13-trien-16-oic acid,methyl ester	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	272	0,02	x				x										
52.676	Benzonitrile, 4-[5-(5-heptyl-[1,3]dioxan-2-yl)furan-2-yl]-	C ₂₂ H ₂₇ NO ₃	353	0,05															x
52.922	Cholesta-3,5-diene	C ₂₇ H ₄₄	368	0,12								x	x						
52.923	Cholesteryl benzoate	C ₃₄ H ₅₀ O ₂	490	0,03				x											
52.950	Cholest-5-en-3-ol (3.beta.)-, tetradecanoate	C ₄₁ H ₇₂ O ₂	596	0,81	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
53.000	Cholest-5-en-3-ol (3.beta.)-, tetradecan	C ₄₁ H ₇₂ O ₂	596	0,09							x								
53.322	A-Norcholestan-2-one, (5.alpha.)-	C ₂₆ H ₄₄ O	372	0,01										x					
53.327	Cholestane	C ₂₇ H ₄₈	372	0,01									x						
54.132	5-Chloro-6beta-nitro-5alpha-cholestan-3-one	C ₂₇ H ₄₄ ClNO ₃	465	0,66	x	x	x	x	x	x	x	x	x					x	x
54.332	9-Octadecenoic acid (Z)-, 2-butoxyethyl ester	C ₂₄ H ₄₆ O ₃	382	0,0047															x
54.495	Cholestane, 5,6-epoxy-, (5.alpha.,6.alpha.)-	C ₂₇ H ₄₆ O	386	0,01			x												
54.502	Bufa-20,22-dienolide, 14,15-epoxy-3,11-dihydroxy	C ₂₄ H ₃₂ O ₅	400	0,03															x
54.504	2H-Benzo[f]oxireno[2,3-E]benzofuran-8	C ₁₉ H ₃₁ NO ₃	321	0,02															x
54.505	4,5-Epoxyandrostane, 17-acetoxy-3-[(1H)1,2,3-triazol-1-yl]imino-	C ₂₃ H ₃₂ N ₄ O ₃	412	0,02															x
54.505	B-Homo-A-norcholestan-6-one, (5.alpha.)-	C ₂₇ H ₄₆ O	386	0,01															x
54.512	Cholestane, 4,5-epoxy-, (4.alpha.,5.alpha.)-	C ₂₇ H ₄₆ O	386	0,02	x														
54.590	Cyclopenta[5,6]naphth[2,1-c]azepin-3(2H)-one	C ₂₇ H ₄₅ NO	399	2,31	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
54.600	5Alpha-cholestan-3-one tosylhydrazone	C ₃₄ H ₅₄ N ₂ O ₂ S	554	2,07	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
54.770	5.alpha.-Ergost-8(14)-ene	C ₂₈ H ₄₈	384	0,29															
54.770	Cholest-5-en-3-one	C ₂₇ H ₄₄ O	384	0,1															
54.774	Cyclopenta[5,6]naphth[1,2-d]azepin-2(3H)-one	C ₂₇ H ₄₅ NO	399	0,16	x	x													x
55.054	Cholestane-3,6,7-triol, (3.beta.,5.alpha.,6.beta.,7.beta.)-	C ₂₇ H ₄₈ O ₃	420	0,05															x
55.055	Stigmastanol	C ₂₉ H ₅₂ O	416	0,04															x
55.600	Cholestan-3-ol, methyl carbonodithioate,(3.beta.,5.alpha.)-	C ₂₉ H ₅₀ OS ₂	478	0,2															x
55.620	17-(1,5-Dimethylhexyl)-10,13-dimethylhexadecahydrocyclopenta	C ₂₇ H ₄₈ O	388	0,06															
55.629	5.alpha.-Cardanolide, 2.alpha.,3.beta.,14-trihydroxy-	C ₂₃ H ₃₆ O ₅	392	0,02															x
55.665	Stigmast-5-en-3-ol, oleate	C ₄₇ H ₈₂ O ₂	678	0,29	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
55.900	Bufa-20,22-dienolide, 3-(acetyloxy)-14,15-epoxy-16-hydroxy	C ₂₆ H ₃₄ O ₆	442	0,0006															x
56.033	Cholest-2-eno[2,3-b]indole, 1'-methyl-5'-methoxy-	C ₃₅ H ₅₃ NO	503	0,01															x
56.120	Perylo[1,12-def]-1,3-dioxepin-5,11-dione,6,12-dihydroxy-	C ₂₉ H ₂₆ O ₁₀	534	0,01															x
56.178	Cholestanol	C ₂₇ H ₄₈ O	388	0,04															x
56.265	Epicholestanol	C ₂₇ H ₄₈ O	388	0,15	x														x

56.368	1H-Cyclopropa[3,4]benz[1,2-e]azulene-	C ₂₆ H ₃₆ O ₈	476	0,0002																x		
56.602	7-(1,5-Dimethyl-hexyl)-4-(2-methoxycarbonyl-ethyl)-	C ₃₂ H ₅₀ O ₇	546	0,01																	x	
56.890	9,19-Cyclolanost-24-en-3-ol, acetate, (3	C ₃₂ H ₅₂ O ₂	468	0,04		x															x	
56.900	Propanoic acid, 2-methyl	C ₁₉ H ₂₆ O ₆	350	0,1	x				x				x									x
57.093	8-Ethoxy-4,5-dihydro-1-[(4-isopropylphenyl)imino]	C ₂₃ H ₂₆ N ₂ OS ₂	410	0,01																		x
57.340	16-Oxapentacyclo[13.2.2.0(1,13).0(2,10).0(5,9)]	C ₂₅ H ₃₇ NO ₃	399	0,06																		x
																						x

ANEXO E - Corrosão da tira de cobre Teste ASTM D 130

Tabela 9 - Tira de cobre no sistema de avaliação ASTM D130

Classe	Designação	Descrição
1	Mancha ligeira	1a – Laranja claro, quase o mesmo que a tira finamente polida 1b – Laranja escuro
2	Mancha moderada	2a – Vermelho 2b – Lavanda 2c – Multicolorido com azul e/ou prata lavanda sobrepostos em vermelho 2d – Argênteo 2e – Ouro estridente
3	Mancha escura	3a – Magenta escuro na faixa estridente 3b – Multicolorido com vermelho e verde, mostrando nenhum cinza
4	Corrosão	4a – Preto transparente, cinza escuro ou marrom com verde 4b – Grafite ou preto sem brilho 4c – Vítreo ou preto

ANEXO F - Trabalhos publicados em anais de eventos



I SEMINÁRIO DE AGROENERGIA DA UFT
23 e 24 de Maio 2011
Palmas-TO



MICROSCOPIA DE VARREDURA (MEV) DO LODO DE ESGOTO DA ETE VILA UNIÃO NO MUNICÍPIO DE PALMAS-TO

L.A.R. CORREIA¹, A.G.N. COLEN F.¹, C.E.A. CAMPOS², R.K. SANTOS JR², G.E.G. VIEIRA³

¹ Mestrandos do Programa Stricto Sensu em Agroenergia da Universidade Federal do Tocantins. aymetal@gmail.com. ligiaquimica81@gmail.com

² Graduandos do Curso de Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Tocantins. carloseac19@hotmail.com. rkaminishi@gmail.com

³ Professora Adjunta do Curso de Engenharia Ambiental e Coordenadora do Mestrado em Agroenergia da Universidade Federal do Tocantins e Coordenadora do Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento de Biomassa e Bioprodutos. glau.eliza@ig.com.br

RESUMO: Com o constante aumento na demanda de energia os diversos setores da sociedade têm incentivado no desenvolvimento por novas fontes de energia. A disposição do lodo de esgoto é um problema comum em várias comunidades no Brasil e no mundo. Dentre diversas biomassas, o lodo é alvo de estudo para utilização na produção de energia. O lodo pode ser aproveitado na aplicação da pirólise produzindo bio óleo, carvão e gases. Visando esta produção é feito análises, em que consistem na quantidade de cinzas, materiais voláteis, umidade, GC/MS, MEV, GC/FID e poder calorífico. Neste trabalho foi analisado amostra em pastilha, através da microscopia de varredura (MEV), na qual se determina os compostos químicos presentes no lodo de esgoto, coletado na ETE – Vila União localizada no município de Palmas-Tocantins, como forma de conferir a este uma destinação adequada e a obtenção de produtos de grande valor econômico.

PALAVRAS-CHAVE: MEV. Lodo. Energia. Biomassa.

INTRODUÇÃO: A crescente demanda de energia está forçando a sociedade a buscar novas formas de energia. As fontes mais usadas hoje são as derivadas de combustíveis fósseis e sua utilização desde o início da Revolução Industrial causou um aumento em torno de 30% da concentração de CO₂ na atmosfera⁸. Este tem cooperado para a intensificação do efeito estufa, formação de chuvas ácidas, material particulado na atmosfera, que podem causar danos à fauna, a flora e a saúde humana⁹. A solução estudada é a de se utilizar fontes que agridam menos o meio ambiente e consequentemente a saúde humana. Dentre estas estão as fontes de energia renováveis que segundo Demirbas (2008)¹⁰ as fontes renováveis, como a biomassa, possuem um papel de fundamental importância hoje no contexto energético, ambiental e socioeconômico. O “lodo de esgoto” tem sido estudado como matéria-prima potencial para obtenção de biocombustível, sendo o termo “lodo” usado para designar os subprodutos sólidos do tratamento de esgotos¹¹. Com isso, foi proposta a utilização do lodo de esgoto como biomassa, e utilizada como fonte de energia na produção de bio óleo.

MATERIAL E MÉTODOS: Para se utilizar o lodo de esgoto como fonte alternativa de energia, é necessário realizar estudos para a viabilidade da utilização desta. Atualmente, um dos estudos realizados na caracterização desta biomassa é a microscopia de varredura (MEV). Este método conta com um equipamento que permite a obtenção de informações estruturais e químicas da amostra utilizada (Mocelin, 2007)¹². Para o experimento foi utilizado 0,1 gramas da amostra de lodo, O aspecto estrutural das amostras de lodo de esgoto foi determinado utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV) de marca Shimadzu de modelo SSX-550 Superscon na Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG). O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento que permite a obtenção de informações estruturais e químicas. A amostra de lodo foi preparada

⁸ HINRICHS, R.A.; KLEINBACH, M. **Energia e Meio Ambiente**. Tradução: Flávio Maron Vichi e Leonardo Freire de Mello. São Paulo: Editora Cengage Learning, 2009.

⁹ 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, 2004a.

¹⁰ DEMIRBAS, A.; *Energy Convers. Manage.* **2008**, 8, 2106.

¹¹ VIEIRA, G.E.G. **Resíduos da Produção Industrial de Borracha (ETRI) e Bebida (ETE) – Uma avaliação pela Tecnologia de LTC**; Dissertação (Mestrado em Química Orgânica); Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, 200p, 2000.

¹² MOCELIN C., **Pirólise de lodo de esgoto sanitário: produção de adsorvente e óleos combustíveis**, 2007, Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

fazendo uma pastilha capeada de ouro para que fosse possível a visualização das estruturas na imagem, com a formação de elétrons.

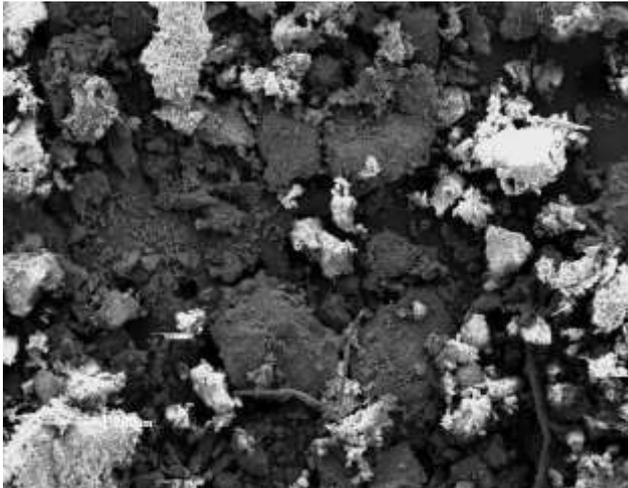


FIGURA 1: Estrutura da amostra de lodo 1 - 50x.

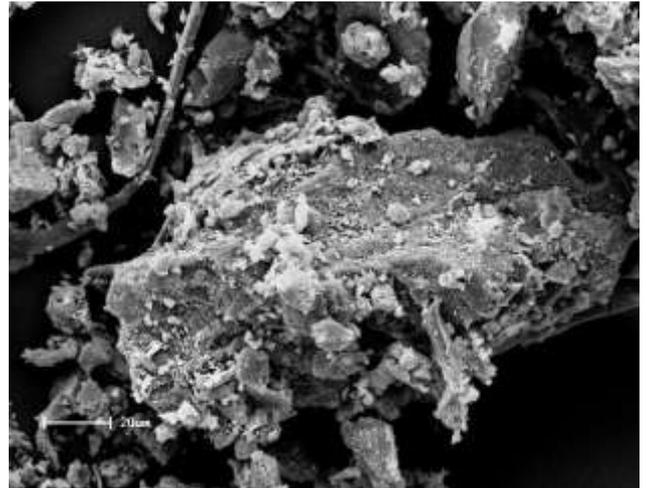


FIGURA 2: Estrutura da amostra de lodo 1 - 500x.

RESULTADOS E DISCUSSÃO: A microscopia eletrônica de varredura (MEV) tem sido explorada para observar a superfície física do adsorvente derivado de lodo de esgoto e carvão ativado comercial. Na Figura 1 obtida com magnitude de 50 vezes, e na Figura 2 com zoom de 500x observou-se formas irregulares para o adsorvente obtido de lodo de esgoto devido à composição heterogênea. Como pode ser observado na Tabela 1, a amostra de lodo utilizada para este experimento possui uma grande intensidade de oxigênio na sua composição química. Além disso, percebe-se a presença de metais pesados como zinco e ferro. Pode-se dizer que o material é composto por muitas partículas cristalinas, que podem ser tanto um aglomerado de partículas menores como serem partículas amorfas. Em geral, o material apresenta-se com partículas de formas indefinidas e com poros com os mais variados tamanhos devido à composição heterogênea (MOCELIN, 2007)¹³.

TABELA 1: Intensidade e peso dos elementos químicos encontrado no LODO de esgoto.

Elemento	Intensidade	Peso %
O	9,72900	34,95400
Al	4,36200	3,82600
Si	4,67100	4,29900
P	1,51300	1,99900
S	2,89800	5,00700
Ca	0,87500	1,61400
Fe	1,35500	7,79100
Zn	0,18100	0,40400
Br	4,25800	12,14700
Au	10,49900	27,95900

CONCLUSÃO: Os seguintes elementos químicos foram encontrados O, Al, Si, P, S, Ca, Fe, Zn, Br e Au na amostra de lodo. O elemento que prevalece em grande intensidade é o oxigênio com 34,95%. Percebe-se que há presença de metais pesados como zinco e ferro. Com a identificação dos elementos químicos é possível prevê a aplicação do lodo no solo e na obtenção de produtos como bio óleo, carvão e gases através da pirólise com forte potencial energético na utilização de combustível.

AGRADECIMENTOS: Prof. Gino Cappobianco da UEPG, CNPq, LEDBIO-UFT.

¹³ MOCELIN C., **Pirólise de lodo de esgoto sanitário: produção de adsorvente e óleos combustíveis**, 2007, Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2007

AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E QUÍMICA DO LODO DE ESGOTO DOMÉSTICO NO MUNICÍPIO DE PALMAS-TO

A.G.N.COLEN F.¹, L.A.R. CORREIA¹, G.E.G. VIEIRA², C.E.A. CAMPOS³, R.K. SANTOS JR³

¹ Mestrandos do Programa *Stricto Sensu* em Agroenergia da Universidade Federal do Tocantins. aymetal@gmail.com, ligiaquimica81@gmail.com gersoalexandre@yahoo.com.br

² Professora Adjunta do Curso de Engenharia Ambiental e Coordenadora do Mestrado em Agroenergia da Universidade Federal do Tocantins e Coordenadora do Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento de Biomassa e Bioprodutos. glau.eliza@ig.com.br

³ Graduandos do Curso de Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Tocantins. carloseac19@hotmail.com. rkaminishi@gmail.com

RESUMO: A produção de resíduos sólidos no Brasil é bastante elevada e conseqüentemente a produção de lodo e por isso é um desafio da engenharia sanitária e ambiental devido a sua alocação adequada, à saúde e o meio ambiente. A utilização de resíduos sólidos para geração de energia constitui uma alternativa para as estações de tratamento de águas residuárias assim como para a matriz energética, outrora utilizados na agricultura e para outros fins, Neste sentido, foi analisado o comportamento do lodo de esgoto por meio das análises imediatas e instrumentais para possível aplicação dessa biomassa como fonte de energia em processo de conversão termoquímica como a pirólise.

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

INTRODUÇÃO: Estima-se que a produção de lodo de esgoto no Brasil está entre 150 a 220 mil toneladas de matéria seca por ano (ABES 2001)¹⁴. A geração deste resíduo superaria 400 mil toneladas por ano caso os esgotos fossem totalmente tratados no país (SOARES, 2004)¹⁵, já que apenas 30% da população urbana do país detêm do tratamento nas estações de Tratamento de Esgotos. De acordo com Sobrinho (2001)¹⁶, a produção de esgoto doméstico no Brasil situa-se entre 80 a 200 litros/hab.dia sendo que, cada habitante produz cerca de 150 g/dia de lodo centrifugado. A finalidade do estudo é caracterizar o lodo de esgoto em sua composição físico-química e química por meio das análises de umidade, cinzas, sólidos voláteis, e, FT-IR e GC-MS, proveniente da ETE Vila União localizada no município de Palmas - TO, para possível aplicação dessa biomassa como fonte de energia em processo de pirólise.

METODOLOGIA: As coletas de lodo residual da ETE Vila União em estudo foram realizadas nos meses de estiagem (amostras 1, 2 e 3). O processo de secagem das amostras foi realizado pela exposição da biomassa em forno solar artesanal em que a temperatura diária medida variou de 45°C a 67°C. Todas as amostras foram trituradas mecanicamente e peneiradas em abertura de 0,59 mm (ABNT 30)¹⁷ no TYLER 28 do agitador eletromagnético para garantir a homogeneidade da amostra e facilitar os procedimentos analíticos. Os procedimentos termogravimétricos utilizados na determinação das características físico-químicas dos lodos residuais foram determinados através da umidade (ASTM D 3173-85)¹⁸, cinzas e sólidos voláteis (ASTM D 2415-66)¹⁹. Já os procedimentos instrumentais foram realizados por meio da extração não-sequencial sólido-líquido do lodo de esgoto, segundo metodologia

¹⁴ ABES - Resíduos sólidos do saneamento: processamento, reciclagem e disposição final / Cleverson Vitório Andreoli (coordenador). -- Rio de Janeiro. **Projeto PROSAB**. ISBN: 85-86552-19-4. RiMa, 282 p. 2001.

¹⁵ SOARES J.P., SOUZA J.A. de, Cavalheiro E.T.G. Caracterização das amostras comerciais de vermicomposto de esterco bovino e avaliação da influência do pH e do tempo de adsorção de Co (II), Zn (II), e Cu (II). **Química Nova**. São Paulo, v. 27, n. 1, p.5-9, 2004.

¹⁶ SOBRINHO, P. A. Tratamento de esgoto e geração de lodo. In: TSUTIYA et al. **Biossólidos na Agricultura**. São Paulo: SABESP, 2001.

¹⁷ ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 30 (1987). **Resíduos sólidos – Classificação**. Rio de Janeiro, RJ.

¹⁸ ASTM D 3173-85. **Standard Test of Humidity**, (1985).

¹⁹ ASTM D 2415-66. **Standard Test Method for ash Determination**, (1986).

proposta por Vieira (2000)²⁰, FT-IR e GC-MS. Os espectros de infravermelho abrangem a região de 4000 – 400cm⁻¹ obtidos em Espectrofotômetro FTIR, Thermo Nicolet, modelo *Nexus 470*. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente em pastilhas sólidas de brometo de sódio, e foram adquiridos com resolução de 4cm⁻¹ e 32 scans/min na Universidade Federal do Rio de Janeiro. O extrato da amostra foi imediatamente injetado em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas por impacto de elétrons e analisador íon trap (CG-EM-IE-Ion trap), equipamento Varian 2200.

RESULTADOS E DISCUSSÃO: Os valores de determinação do teor de umidade das amostras 1, 2 e 3 foram: 6,46%; 6,5967% e 6,2758%, respectivamente. A umidade possui relação com a quantidade de energia, pois tende a reduzir o saldo desta ao final do processo termoquímico. Os valores de cinzas encontrados nestas amostras foram 30,5032%, 41,6752% e 35,0122%. Segundo Fonts *et al* (2009), o teor de cinzas é uma variável relevante nos estudos de pirólise de lodo de esgoto, por relacionar-se ao rendimento dos produtos sólidos, gasosos e líquidos (bioóleo). Os valores do teor de sólidos voláteis foram considerados altos, sendo representados por: 67,1115%, 62,9927% e 64,6031% que para aplicação em processos de pirólise se mostra interessante por proporcionar a obtenção de alto rendimento em bioóleo (FONTS *et al.*, 2009)²¹, devido a presença de matéria orgânica. No espectro de FT-IR do extrato de lodo da amostra 2 foram identificados os grupos funcionais e suas bandas de absorção como mostra a Figura 1, onde indica a presença de amins, ácidos carboxílicos, ésteres e colesterois refletindo nas estruturas detectadas pelos seus respectivos picos cromatográficos por espectrometria de massas no GC-MS (Figura 2), em que as estruturas geradas por essa análise tem a sua confirmação a partir dos grupos funcionais identificados pelo FT-IR.

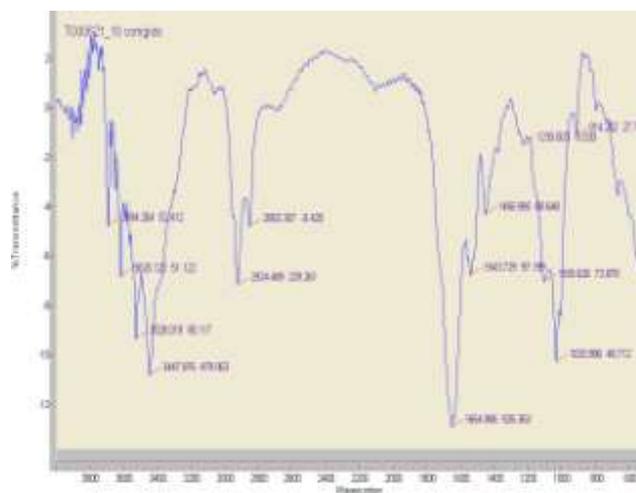


FIGURA 1. Bandas de absorção do FT-IR da amostra 2 de lodo de esgoto.

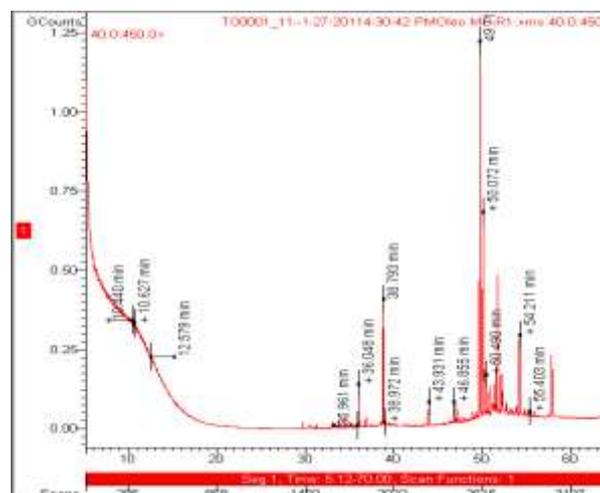


FIGURA 2. Espectros de GC-MS de amostra 2 de lodo de esgoto.

CONCLUSÃO: A avaliação do lodo de esgoto da ETE Vila União do município Palmas - TO sugere que a partir de suas características físico-químicas e químicas, esta biomassa pode ser aplicada em processo de pirólise, principalmente devido os resultados do teor de sólidos voláteis. Os espectros de FT-IR e CG-MS revelam a composição química formados por grupos de compostos orgânicos e aromáticos.

AGRADECIMENTOS: Prof. Marcelo Pedroza - Núcleo Tecnológico - UFRN, Doutora Arilza Pickler - Cenpes – Petrobras - UFRJ.

²⁰ VIEIRA, G. E. G. **Resíduos da produção industrial de borracha (ETRI) e bebida (ETE) – Uma avaliação pela tecnologia de LTC.** 2000. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Niterói, 2000.

²¹ FONTS I, Azuara M., Gea G., Murillo M. B., **Study of the pyrolysis liquids obtained from different sewage sludge.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2009.

RENDIMENTOS DOS PRODUTOS OBTIDOS APARTIR DA PIRÓLISE DE LODO DE ESGOTO COLETADO NA ETE VILA UNIÃO NA CIDADE DE PALMAS-TO

L.C.A. SILVA¹, L.A.R. CORREIA², G.E.G. VIEIRA³

¹Mestranda do Curso de Agroenergia-UFT. Email: leandraeng@gmail.com

²Mestranda do Curso de Agroenergia-UFT. E-mail: ligiaquimica81@gmail.com

³Profª. Engenharia Ambiental e Coordenadora do Mestrado em Agroenergia - UFT. Email: glau.eliza@ig.com.br

RESUMO: Os estudos que visam desenvolver fontes alternativas de energia que venham a substituir àquelas de origem fóssil, que já se encontram escassos, ganham importância no cenário mundial por contribuírem com o desenvolvimento de combustíveis que não causem danos ao meio ambiente e que sejam renováveis. A exploração da biomassa visando à geração de produtos com maior valor agregado, como os biocombustíveis é objeto do presente trabalho, pois busca demonstrar a produção e o rendimento de bio-óleo, carvão e gases, através do processo de pirólise de lodo de esgoto. Esse lodo é um subproduto gerado a partir da digestão anaeróbia em reator UASB na ETE Vila União localizado na cidade de Palmas-TO. A pirólise dessa biomassa é uma alternativa aceitável, pois é uma maneira de dar uma destinação econômica e ambientalmente correta ao lodo, já que as outras maneiras de disposição como, incineração, aterros sanitários e aplicação na agricultura apresentam algumas desvantagens. Por isso, se comparado a outros tipos de tratamento dado aos lodos residuais, o processo de pirólise em estudo para obtenção de produtos com potencial energético se mostra como importante alternativa de aproveitamento e agregação de valor ao mesmo.

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

INTRODUÇÃO: A importância das energias renováveis têm sido crescente devido às diversas mudanças climáticas globais, poluição ambiental e a redução da disponibilidade de recursos energéticos fósseis. Atualmente, a biomassa é considerada como um recurso renovável com alto potencial para produção de energia (YANIK *et. al.*, 2007)²². A exploração da biomassa permite a possibilidade de gerar produtos de maior valor agregado, tais como produtos químicos e carvões ativados que significam uma solução atrativa, econômica e tecnológica (GONZALEZ *et. al.*, 2009)²³. Uma das formas de aproveitamento da biomassa é através de processos termoquímicos, como a pirólise. De um modo geral, a pirólise é definida como um processo pelo qual a biomassa é termicamente degradada em ausência de oxigênio (BABU, 2008)²⁴. Entre algumas biomassas utilizadas nesse processo estão o capim elefante (GÓMEZ, 2004)²⁵, serragem de eucalipto (CARDOSO, 2004)²⁶, bagaço de cana-de-açúcar (PÉREZ *et. al.*, 2002)²⁷ e lodo de esgoto (VIEIRA, 2009)²⁸. O lodo de esgoto, obtido a partir de processos de tratamento de esgoto, é um problema enfrentado pela sociedade devido às dificuldades relacionadas à sua disposição final. Os principais meios de destinação do lodo são: incineração, disposição em aterros sanitários e aplicação na agricultura, no entanto todos apresentam vantagens e desvantagens. A pirólise de lodo de esgoto é considerada como um caminho promissor com alto potencial energético, pois permite a conversão em produtos de interesse, como, bio-óleo, carvão e gases. Os gases e o carvão podem ser queimados diretamente em caldeiras e fornos e o bio-óleo pode ser aplicado como matéria prima para produtos químicos ou em mistura com combustíveis fósseis.

²² YANIK, J.; KORNMEYER, C.; SAGLAM, M.; YÜKSEL, M. Fast pyrolysis of agricultural wastes: Characterization of pyrolysis products. **Fuel Processing Technology**, v. 88, p. 942–947, 2007.

²³ 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.

²⁴ BABU, B. V. Biomass pyrolysis: a state-of-the-art review. **Biofuels, bioproducts & biorefining**, v. 2, p. 393–414, 2008.

²⁵ 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.

²⁶ 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.

²⁷ PÉREZ, M.G.; CHAALA, A.; ROY, C. Vacuum pyrolysis of sugarcane bagasse. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.65, p. 111–136, 2002.

²⁸ VIEIRA, G.E.G. Low temperature conversion (LTC) – An alternative method to treat sludge generated in an industrial wastewater treatment station – Batch and continuous process comparison. **Bioresource Technology**, v.100, p. 1544–1547, 2009.

MATERIAL E MÉTODOS: O lodo de esgoto foi coletado no reator UASB na Estação de Tratamento de Esgotos (ETE) Vila União, situado na cidade de Palmas-TO. Após a coleta, o lodo foi transportado para o LEDBIO – Universidade Federal do Tocantins – e transferido para um recipiente plástico para secagem. O lodo foi seco em um forno de fabricação artesanal com aquecimento por lâmpadas e ventilação forçada por um tempo de aproximadamente 10 dias até atingir peso constante, como mostra a Figura 1. Após seco, o lodo foi acondicionado em sacos plásticos para armazenamento. Foram feitas análises de caracterização físico-química como: umidade²⁹, sólidos voláteis e cinzas³⁰. Para o processo de pirólise serão utilizados 40 gramas de lodo de esgoto seco, onde serão usados os seguintes parâmetros: temperatura (450, 500 e 550°C), tempo de residência (120, 150 e 180 minutos) e taxa de aquecimento (10, 20 e 30°C/min). Como gás carreador será utilizado o gás nitrogênio (N₂). O reator de pirólise é mostrado na Figura 2.

RESULTADOS E DISCUSSÃO: Com os resultados de caracterização físico-química do lodo, espera-se obter dados para prever possíveis resultados do rendimento dos produtos da pirólise de lodo. A umidade influencia na quantidade de energia despendida no processo de secagem do lodo, o que mostra ser de grande importância nos processos termoquímicos e que possibilita a redução do saldo de energia ao final do processo. Já o teor de cinzas, em conjunto com o teor de carbono fixo, influencia no rendimento dos produtos sólidos da pirólise, formados por carvão, cinzas e matéria orgânica não degradada³¹ (FONTES *et al.*, 2009). Nos sólidos voláteis espera-se que a amostra tenha um maior teor de matéria orgânica, por proporcionar um alto rendimento em bio-óleo. No processo da pirólise busca-se obter os rendimentos dos produtos da pirólise em função das variações dos parâmetros (temperatura, tempo de residência e taxa de aquecimento) para avaliarem os rendimentos de bio-óleo, carvão e gás.



FIGURA 7. Secagem do lodo de esgoto no forno.



FIGURA 2. Reator de pirólise.

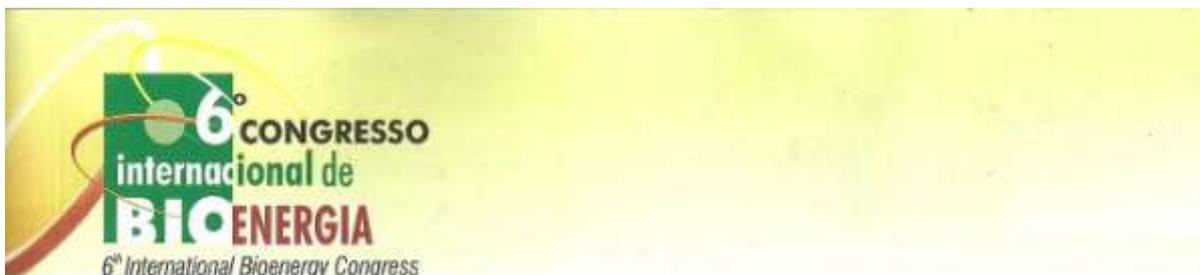
CONCLUSÕES: A aplicação do processo de pirólise ao lodo em estudo para a obtenção de produtos com potencial energético se mostra como uma importante alternativa de aproveitamento e agregação de valor ao mesmo. A alternativa tecnológica empregada no presente trabalho apresenta um grande ganho ambiental quando comparado a outros tipos de disposições e tratamentos dados a lodos residuais.

AGRADECIMENTOS: CNPq, LEDBIO-UFT, UFRN, UFRJ.

²⁹ ASTM D 3173-85. Standard Test of Humity, (1985).

³⁰ ASTM D 2415-66. Standard Test Method for ash Determination, (1986).

³¹ FONTES, I.; AZUARA, M.; GEA, G.; MURILLO, M. B. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 85 (2009) 184–191.



APROVEITAMENTO DO LODO RESIDUAL PARA FINS ENERGÉTICOS

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

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

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

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

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

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

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

Resumo

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

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

Abstract

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

Keywords: Biomass, Sewage sludge, Characterization, Pyrolysis.

INTRODUÇÃO

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

RAOSMANOGLU, 2004; SONG et al., 2004; PÜTÜN et al., 2004) a biomassa pode ser usada de forma ambientalmente sustentável (FAAIJ et al., 2005).

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

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

O lodo de esgoto é considerado como uma fonte de energia renovável. De acordo com Ji et al. (2009), o lodo de esgoto é uma proposta para a utilização como fonte de energia em processos termoquímicos tais como a combustão, gaseificação e pirólise. De um modo geral, a pirólise é definida como um processo pelo qual a matéria-prima da biomassa é termicamente degradada em ausência de oxigênio. A pirólise de biomassa é atualmente uma rota promissora para a produção de sólidos (carvão), líquidos (alcatrão e outros produtos orgânicos, como ácido acético, acetona e metanol) e produtos gasosos (H_2 , CO_2 , CO) [Babu, 2008; Gascó, 2005].

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

MATERIAL E MÉTODOS

Preparação de amostra

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

Caracterização físico-química

Análises imediatas

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

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

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

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

Caracterização química

Extração sólido-líquido com Soxhlet

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

Caracterização instrumental

Metais pesados

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

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

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

Cromatografia gasosa com espectrometria de massas (GC/MS)

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

Pirólise de lodo de esgoto

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

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

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

RESULTADOS

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

Tabela 2. Propriedades físicas do lodo de esgoto.

Table 2. Physical properties of sewage sludge.

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

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

Tabela 3: Metais encontrados no lodo de esgoto.

Table3: Metals found in sewage sludge.

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

Sr	0,299	0,024
V	0,198	0,045

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

Tabela 4: Triplicata da extração do lodo com hexano.

Table 4: Triplicate sludge extraction with hexane.

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

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

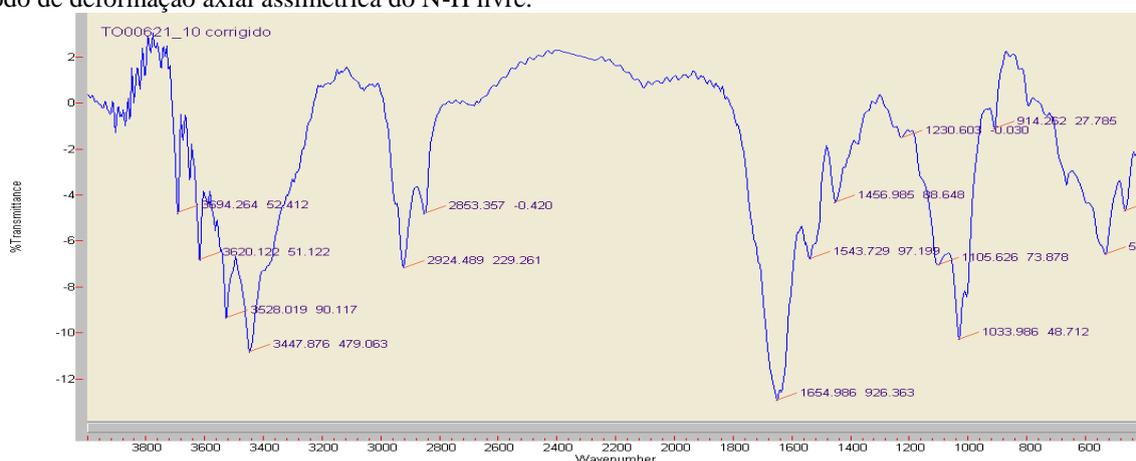


Figura 1: Espectro de FT-IR do extrato de lodo.
Figure 1: FT-IR spectrum of the extract of sludge.

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

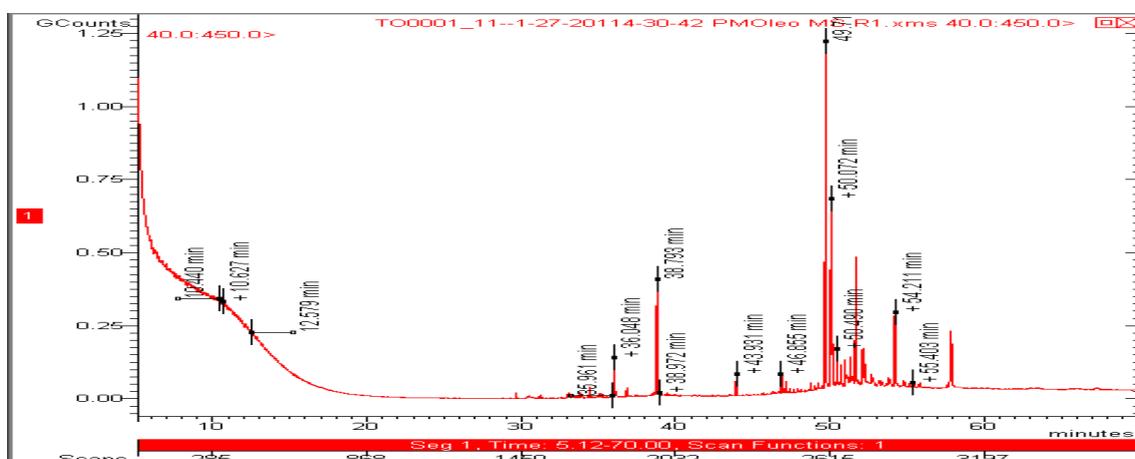


Figura 2: Cromatograma do extrato do lodo por GC/MS.
Figure 2: Chromatogram of the extract of the sludge by GC/MS.

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

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

Tabela 5: Rendimentos dos produtos da pirólise de lodo de esgoto.

Table 5: Yields of pyrolysis of sewage sludge.

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

DISCUSSÃO

A umidade possui relação com a quantidade de energia, pois tende a reduzir o saldo desta ao final do processo termoquímico e pode interferir no balanço energético. Segundo Kim e Parker (2008) o calor necessário para a pirólise representa a energia adicionada ao reator para a reação endotérmica, pois são três etapas envolvidas neste processo: desidratação do lodo, energia para elevação de temperatura e energia para quebras moleculares.

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

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

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

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

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

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

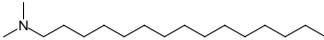
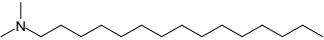
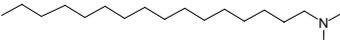
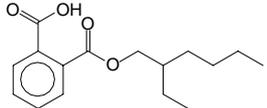
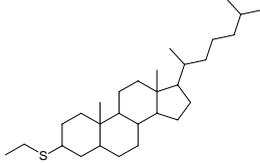
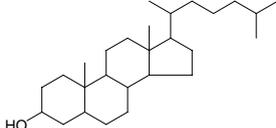
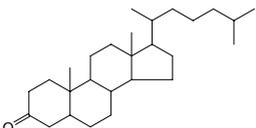
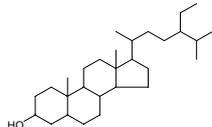
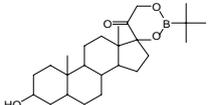
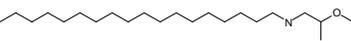
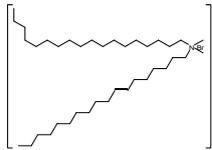
Absorção na região de 1.452 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação angular simétrica no plano de CH_2 , deformação axial assimétrica e simétrica de NO_2 . Na absorção 1.102 – vibrações de deformação axial de C-O característica de alcoóis e fenóis, mas pode, também, ser atribuída a éteres alifáticos e vibrações de deformação axial de ésteres. Na região de absorção de 1.033 cm^{-1} podem ocorrer vibrações de deformação axial simétrica de

éteres C-O. Na região de absorção 913 cm^{-1} , deformação axial da ligação C=C fora do plano $\text{RCH}=\text{CH}_2$ e C-H pode ser atribuído a presença de alcenos primários e, finalmente, a região de absorção 808 cm^{-1} , deformação axial da ligação C=C fora do plano $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$ e C-H pode ser atribuído a presença de alcenos com carbono terciário.

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

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

Tabela 6: Compostos identificados (biblioteca do sistema GC/MS) dos picos do cromatograma da figura 2.
Table 6: Identified compounds (library of GC/MS) of by the peaks in the chromatogram of figure 2.

Pico	Composto	Peso Molecular	Fórmula Molecular
1		255	$\text{C}_{17}\text{H}_{37}\text{N}$
2		297	$\text{C}_{20}\text{H}_{43}\text{N}$
3		269	$\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{N}$
4		278	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$
5		432	$\text{C}_{29}\text{H}_{52}\text{S}$
6		388	$\text{C}_{27}\text{H}_{48}\text{O}$
7		386	$\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}$
8		416	$\text{C}_{29}\text{H}_{52}\text{O}$
9		414	$\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{BO}_4$
10		355	$\text{C}_{23}\text{H}_{49}\text{NO}$
11		629	$\text{C}_{38}\text{H}_{80}\text{BrN}$

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

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



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

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

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

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

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

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

CONCLUSÕES

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

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

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

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, Marlon B. B. de. **Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gasóleo em craqueamento catalítico**. 2008. 167 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química/Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
- ASTM D 2415-66. **Standard Test Method for ash Determination**, (1986).
- ASTM D 3173-85. **Standard Test of Humity**, (1985).
- BABU, B. V. Biomass pyrolysis: a state-of-the-art review. **Biofuels, bioproducts & biorefining**, v. 2, p. 393-414, 2008.
- BRIDGWATER, A. V.; TOFT, A. J.; BRAMMER, J. G. A Techno-economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Birmingham, v. 6, n. 3, p. 181-248, Sept. 2002.
- BRIDLE, T.R.; HAMMERTON, I.; HERTLE, C.K. Control of heavy metals and organochlorines using the oil from sludge process. **Water Science & Technology**, Sydney, v. 22, n. 12, p. 249-258, 1990.
- CABALLERO, J.A.; FRONT, R.; MARCILLA, A.; CONESA, J.A. J. Anal. **Appl. Pyrolysis**, v. 40-41, p. 433-450. 1997.
- CORTEZ, L.A.B.; LORA, E.E.S., GÓMEZ, E.O. (org). **Biomassa para energia**. Campinas: Editora da UNICAMP, 2008. 736 p.
- DINIZ, J. **Conversão térmica de casca de arroz à baixa temperatura: produção de bioóleo e resíduo sílico-carbonoso adsorvente**. 2005. 185 f. Tese (Doutorado em Química - Química Analítica) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2005.
- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. 2 ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 1997. 212 p.
- FAAIJ, A.; WALTER, A.; BAUEN, A.; BEZZON, G.; ROCHA, J. D.; MOREIRA, J. R. CRAIG, K. R.; OVE-REND, R. P.; BAIN, R. L. Novas Tecnologias para os Vetores Modernos de Energia de Biomassa. In: ROSIL-LE-CALLE, F.; BAJAY, S. V.; ROTHMAN, H. **Uso da biomassa para produção de energia na indústria brasileira**. Campinas: Editora da UNICAMP, 2005. p. 339-411.
- FAHMI, R.; BRIDGWATER, A.V.; DONNISON, I.; YATES, N.; JONES, J.M. **Fuel**, v. 87, p. 1230, 2008.
- 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.
- FONTES, I; AZUARA, M.; MURILLO, M.B. Study of the pyrolysis liquids obtained from different sewage sludge. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.85, p.184-191, 2009.
- FREITAS, J.C.C. **Estudo de materiais carbonosos obtidos por decomposição térmica de precursores orgânicos através de ressonância magnética nuclear de alta resolução em conjunto com outras técnicas experimentais**. 2000. 173 f. Tese (Doutorado), Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas. 2000.
- GASCÓ, G.; BLANCO, C. G.; GUERRERO, F.; MÉNDEZ, L. A. M. J. Anal. **Appl. Pyrolysis**, v. 74, p. 413-420. 2005.
- INGUANZO, M.; DOMÍNGUEZ, A.; MENÉNDEZ, J.A.; BLANCO, C.G, PIS J.J. On the pyrolysis of sewage sludge: the influence of pyrolysis conditions on solid, liquid and gas fractions. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 63, p.209-222, 2002.
- JI, Q., Ji, S.-A., and Zhang, L.-J.. First large tyrannosauroid theropod from the Early Cretaceous Jehol Biota in northeastern China. **Geological Bulletin of China**, v. 28, n. 10, p. 1369-1374. 2009.
- KIM, Y., PARKER, W. A technical and economic evaluation of the pyrolysis of sewage sludge for the production of bio-oil. **Bioresource Technology**, v.99, p. 1409-1416. 2008.
- LEAL, E. R. M. **Aplicação do processo de pirólise lenta ao lodo de esgoto adicionado de óxido de cálcio e ferro para obtenção de bioóleo combustível**. 2010. 257 f. Dissertação (Mestrado em agroenergia). Universidade Federal do Tocantins. 2010.

- MIKI, M. K.; ANDRIGUETI, E. J.; SOBRINHO, P. A. **Tratamento da fase sólida em estações de tratamento de esgotos**. In: TSUTIYA, M. T.; COMPARINI, J. B.; SOBRINHO, P. A.; HESPANHOL, I.; CARVALHO, P. de. C. T. de.; MELFI, A. J.; MELO, W.J. de.; MARQUES, M.O. (Editores). *Biossólidos na Agricultura*. 2 ed. São Paulo: ABES/SP, cap. 3, 2002.
- MOCELIN, C. **Pirólise de lodo de esgoto sanitário: produção de adsorvente e óleos combustíveis**. 2007. 113 f. Dissertação (Engenharia Mecânica e de Materiais). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2007.
- MOHAN, D.; PITTMAN, C.U.; STEELE, P.H. **Energy & Fuels**, v. 20, p. 848-889. 2006.
- ÖZÇIMEN, D.; KARAOSMANOĞLU, F. Production and characterization of bio-oil and biochar from rapessed cake. **Renewable Energy**, v. 29, p.779-787. 2004.
- PICKLER, A. C., AIRES, J. R., SOBRAL, L. G., RIEHL, CARLOS A. **Journal of Physique IV – France**, v. 107, p. 1255-1258. 2003.
- PÜTÜN, A. E.; APAYDM, E.; PÜTÜN, E. Rice straw as a bio-oil source via pyrolysis and steam pyrolysis. **Energy**, v. 29, p.2171-2180. 2004.
- RAVEENDRAN, K.; GANESH, A.; KHILAR, K.C. **Fuel**, v. 74, p. 1812. 1995.
- SÁNCHEZ, M.E.; MENÉNDEZ, J.A.; DOMINGUEZ, A.; PIS, J.J.; MARTÍNEZ, O.; CALVO, L.F.; BERNAD, P.L. Effect of pyrolysis temperature on the composition of the oils obtained from sewage sludge. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, p.933-940, 2009.
- SCHWANZ, M. Análise de metais pesados em amostras de *Peumus boldus* Mol. (Monimiaceae). **Revista Brasileira de Farmacognosia Brazilian Journal of Pharmacognosy**, v. 18, n. 1, p. 98-101, jan./mar. 2008.
- SONG, C.; HU, H.; ZHU, S.; WANG, G.; CHEN, G. Nonisothermal catalytic liquefaction of corn stalk in sub-critical and supercritical water. **Energy and Fuels**, Hong Kong, v. 18, n. 1, p. 90-96, 2004.
- TSUTIYA, M. T. **Alternativas de disposição final de biossólidos**. In: TSUTIYA, M. T.; COMPARINI, J. B.; SOBRINHO, P.A. (Editores.). *Biossólidos na Agricultura*. 2 ed. cap. 5. São Paulo: ABES/SP, 2002.
- VIEIRA, G. E. G. **Fontes alternativas de Energia – Processo aperfeiçoado de Conversão Térmica**. 2004. 185 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal Fluminense/Instituto de Química, Niterói, 2004.
- VIEIRA, G.E.G. Low temperature conversion (LTC) – Na alternative method to treat sludge generated in an industrial wastewater treatment station – Batch and continuous process comparison. **Bioresource Technology**, v.100, p. 1544-1547, 2009.



CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO BIO-ÓLEO OBTIDO A PARTIR DA PIRÓLISE DO LODO DE ESGOTO DA ETE VILA UNIÃO

L.A.R. CORREIA¹, G. P. ALEXANDRE¹, W. A. MAFRA², C.E.A. CAMPOS², G.E.G. VIEIRA³

¹ Mestrandos do Programa de Pós-graduação *Stricto Sensu* em Agroenergia da Universidade Federal do Tocantins - UFT.
E-mail: ligiaquimica81@gmail.com; gersoquimicoalexandre@gmail.com

² Graduandos do Curso de Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Tocantins. - UFT.
E-mail: wesleyadonai@gmail.com; carloseac19@hotmail.com

³ Professora Adjunta do Curso de Engenharia Ambiental e Coordenadora do Programa de Pós-graduação *Stricto Sensu* em Agroenergia da Universidade Federal do Tocantins e Coordenadora do Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento de Biomassa e Bioprodutos - UFT.
E-mail: glau.eliza@ig.com.br

RESUMO: O lodo de esgoto é considerado um dos maiores problemas enfrentados pela sociedade atualmente, devido ao volume produzido e sua disposição final. Por esse motivo tecnologias como a pirólise vêm sendo estudadas para dar a essa biomassa residual uma destinação apropriada. Visando esta produção, o objetivo é caracterizar o bio-óleo obtido a partir do processo de pirólise de lodo residual doméstico, proveniente do tratamento de esgoto doméstico em reator UASB coletado na ETE Vila União, localizada em Palmas – Tocantins, que consiste na determinação dos compostos através do GC/MS, densidade e poder calorífico do bio-óleo. Os resultados obtidos para a pirólise dos rendimentos do bio-óleo foram de 7,36%, 14,71% e 12,98% das respectivas triplicatas, tendo poder calorífico de 24,60 MJ.Kg⁻¹ e densidade média de 0,9533 g.mL⁻¹. As análises em GC/MS do bio-óleo obtiveram hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos aromáticos, compostos aromáticos contendo nitrogênio e oxigênio, nitrilas alifáticas, ácidos carboxílicos, éteres, fenóis e esteroides.

PALAVRAS-CHAVE: Lodo de esgoto. Caracterização. Bio-óleo. Pirólise.

Key-words: Sewage sludge. Characterization. Bio-oil. Pyrolysis.

INTRODUÇÃO: Estima-se que a produção de lodo de esgoto no Brasil está entre 150 a 220 mil toneladas de matéria seca por ano (ABES 2001)³². A geração deste resíduo superaria 400 mil toneladas por ano caso os esgotos fossem totalmente tratados no país (SOARES, 2004)³³, já que apenas 30% da população urbana do país detêm do tratamento nas estações de Tratamento de Esgotos. A disposição final deste lodo tem geralmente finalidades que não visam o aproveitamento de energia, como é o caso de aterros sanitários, disposição no solo ou ainda incineração (OTERO, 2002; VIEIRA et al., 2011)^{34,35}. Uma das formas de aproveitamento da biomassa é através de processos termoquímicos, como a pirólise. De um modo geral, a pirólise é definida como um processo pelo qual a biomassa é termicamente degradada em ausência de oxigênio (BABU, 2008)³⁶. A pirólise do lodo de esgoto é considerada como um caminho promissor com alto potencial energético, pois permite a conversão em produtos de interesse, como, bio-óleo, carvão e gases. Os gases e o carvão podem ser queimados diretamente em caldeiras e fornos e o bio-óleo pode ser aplicado como matéria prima para produtos químicos ou em mistura com combustíveis fósseis. A finalidade do estudo é realizar a caracterização

³² ABES - Resíduos sólidos do saneamento: processamento, reciclagem e disposição final / Cleverson Vitório Andreoli (coordenador). -- Rio de Janeiro. **Projeto PROSAB**. ISBN: 85-86552-19-4. RiMa, 282 p. 2001.

³³ SOARES J.P., SOUZA J.A. de, Cavalheiro E.T.G. Caracterização das amostras comerciais de vermicomposto de esterco bovino e avaliação da influência do pH e do tempo de adsorção de Co (II), Zn (II), e Cu (II). **Química Nova**. São Paulo, v. 27, n. 1, p.5-9, 2004.

³⁴ OTERO, M.; DíEZ, C.; CALVO L.F.; GARCÍA A.I.; MORÁN A. Analysis of the co-combustion of sewage sludge and coal by TG-MS. **Biomass and Bioenergy**. v. 22, p. 319-329. 2002.

³⁵ VIEIRA, G. E. G.; PEDROZA, M. M.; SOUZA, J. F.; PEDROZA, C. M. O processo de pirólise como alternativa para o aproveitamento do potencial energético de lodo de esgoto - uma revisão. **Liberato**. v. 12, n.17, p. 81-95. 2011.

³⁶ BABU, B. V. Biomass pyrolysis: a state-of-the-art review. *Biofuels, bioproducts & biorefining*, v. 2, p. 393-414, 2008.

química utilizando a técnica analítica de GC/MS do bio-óleo obtido a partir da pirólise lenta do lodo de esgoto oriundo da estação de tratamento de esgoto da Vila União em Palmas – Tocantins.

MATERIAL E MÉTODOS: Para a obtenção do bio-óleo, três amostras, de 50 gramas cada, representativas do período de estiagem, foram submetidas a um processo de pirólise em bancada (Figura 1) utilizando nitrogênio (N₂) como gás de arraste e inertizante. A temperatura inicial foi de 25°C (temperatura ambiente) aumentando a uma taxa de 30 °C.min⁻¹ até a temperatura de 450°C, sendo esta mantida por 180 minutos. No



FIGURA 1. Reator de pirólise de bancada



FIGURA 2. Bio-óleo obtido

final do processo pirolítico foram coletados os destilados (fração orgânica - bio-óleo e fração aquosa - emulsão água/óleo), armazenada a fração sólida e, após passar por lavadores de gases, desprezada a fração gasosa. Já o procedimento analítico do GC-MS do bio-óleo e da densidade foram realizados segundo método descrito no trabalho do Mafra (2012)³⁷. O poder calorífico do bio-óleo foi determinado de acordo com o método ASTM D 240-09³⁸, utilizando o calorímetro da marca Parr, modelo 1241, sendo esta análise realizada no laboratório da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

RESULTADOS E DISCUSSÃO: O processo de pirólise das amostras de lodo resultou nos rendimentos de 7,36; 14,71 e 12,98% de bio-óleo (% massa) como mostra a tabela 1, apresentando uma média de 11,68% no rendimento de bio-óleo (Figura 2), equivalente ao valor encontrado por Sánchez et al. (2009)³⁹, os quais obtiveram um valor de 13% operando em condições próximas com o mesmo tipo de biomassa. Através das amostragens foram geradas as curvas de relação massa/volume das quais se obtiveram as densidades 0,9555; 0,9587 e 0,9457 g.mL⁻¹. A densidade média foi de 0,9533 g.mL⁻¹. O bio-óleo pirolítico gerado a partir de lodo de esgoto anaeróbico apresentou poder calorífico igual a 24,60 MJ.Kg⁻¹. O poder calorífico do bio-óleo obtido neste trabalho é superior ao encontrado por Sánchez et al. (2009)⁴⁰ (17,6 – 20,0 MJ.Kg⁻¹) ao trabalhar com o mesmo tipo de biomassa (lodo anaeróbico doméstico) em condições próximas. Na Figura 3 está apresentado o cromatograma gerado pela análise em CG/EM do bio-óleo obtido do rendimento 1, sendo que os outros apresentaram os mesmos picos de identificação, variando apenas em algumas concentrações. Os 10 compostos mais abundantes são 2,3,3-Trimetil-1-hexeno, Octil hexil éter, 11-Trimetilsiloxi-1-undeceno, 1-Pentametildisiloxi, hexadecano, Pentano, 2,2,3,4-tetrametil-, 1-Silaciclo-3-penteno, 1-Prolina, N-metoxicarbonil-, decilo éster, Pentano, 2,2,3-trimetil-, Colest-4-eno e Colestan-3-ol, acetato, (3.beta.,5.alfa.)-, onde juntos correspondem a mais de 80% dos compostos obtidos no bio-óleo. A principal utilização destes compostos se

³⁷ MAFRA, W. A. Caracterização química por CG/EM do bio-óleo obtido a partir da pirólise de lodo de estação de tratamento de esgoto doméstico. 2012. 158 f. Monografia (Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2012.

³⁸ ASTM D240. Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter. 2009.

³⁹ SANCHEZ, M. E.; MENÉNDEZ, J. A.; DOMÍNGUEZ, A.; PIS, J. J.; MARTÍNEZ, O.; CALVO, L. F.; BERNAD, P. L. Effect of pyrolysis temperature on the composition of the oils obtained from sewage sludge. *Biomass and Bioenergy*. v. 33, p. 933-940. 2009.

⁴⁰ Idem 8

dá na indústria química, onde a partir de sua separação podem ser utilizados como insumos, ou ainda, padrões. Há também a possibilidade de seu uso combustível (FONTS et al., 2009)⁴¹.

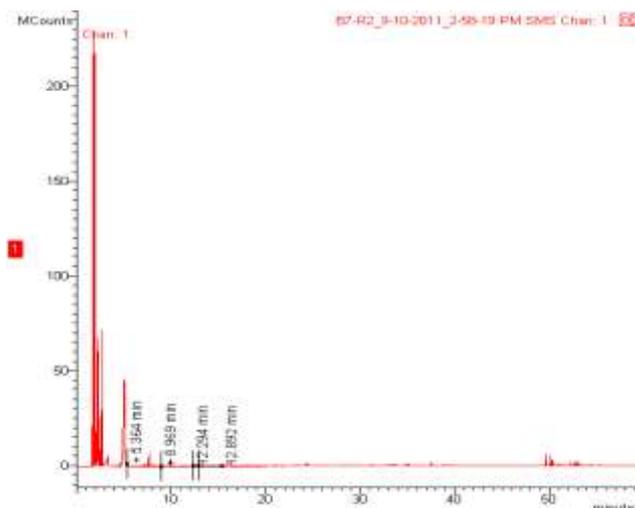


FIGURA 3. Cromatograma da amostra de Bio-óleo do rendimento 1.

TABELA 1. Rendimentos dos produtos da pirólise de lodo de esgoto.

Produtos	Massa 1 % (m/m)	Massa 2 % (m/m)	Massa 3 % (m/m)
Fração aquosa	10,01	13,01	10,19
Fração orgânica	7,36	14,71	12,98
Fração sólida	59,35	58,17	58,99
Fração gasosa	23,28	14,1	17,84

CONCLUSÃO: O bio-óleo apresentou um rendimento variando entre 7,36 a 14,71%. Foram identificados no bio-óleo, hidrocarbonetos alifáticos; hidrocarbonetos aromáticos; compostos aromáticos contendo nitrogênio e oxigênio; nitrilas alifáticas; ácidos carboxílicos; éteres; fenóis e esteroides. Os compostos 2,3,3-Trimetil-1-hexeno; Octil hexil éter; 11-Trimetilsililoxi-1-undeceno; 1-Pentametildisililoxi hexadecano; Pentano, 2,2,3,4-tetrametil-; 1-Prolina, N-metoxicarbonil-, decilo éster; Pentano, 2,2,3-trimetil- os quais correspondem a 73,48% dos compostos identificados no bio-óleo tem aplicação combustível. O bio-óleo possui poder calorífico de 24,60 MJ.Kg⁻¹. A densidade média obtida foi de 0,9533 g.mL⁻¹. Para o uso como biocombustíveis, a fração orgânica dos produtos líquidos de pirólise (bio-óleo) possui valores que são comparáveis a alguns combustíveis convencionais. A pirólise dessa biomassa é uma alternativa aceitável, pois é uma maneira de dar uma destinação econômica e ambientalmente correta ao lodo, já que as outras maneiras de disposição como, incineração, aterros sanitários e aplicação na agricultura apresentam algumas desvantagens. Por isso, se comparado a outros tipos de tratamento dado aos lodos residuais, o processo de pirólise em estudo para obtenção de produtos com potencial energético se mostra como importante alternativa de aproveitamento e agregação de valor ao mesmo.

AGRADECIMENTOS: Prof. Marcelo Pedroza - Núcleo Tecnológico - UFRN, CNPq, LEDBIO-UFT.

⁴¹ FONTS, I.; AZUARA, M.; GEA, G.; MURILLO, M. B. Study of the pyrolysis liquids obtained from different sewage sludge. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. v. 85, p. 184–191. 2009.



ESTUDO QUALITATIVO DA FRAÇÃO AQUOSA DA PIRÓLISE DE LODO DE ESGOTO

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

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

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

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

E-mail: aymetal@gmail.com.

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

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

INTRODUÇÃO: A utilização de resíduos para obtenção de produtos úteis tem se tornado cada vez mais importante nos últimos anos devido à escassez de algumas matérias-primas e do petróleo. Deste modo o avanço tecnológico tem propiciado o desenvolvimento de novas metodologias para reaproveitamento de resíduos e/ou recuperação de materiais de valor agregado. O lodo de esgoto como resíduo orgânico é abundante em materiais voláteis e, portanto, representa um recurso valioso que pode ser convertido em produtos úteis, se for submetido ao tratamento adequado. Atualmente, uma maior quantidade de lodo de esgoto tem sido descartada por meio de aterros ou através de incineração (Dominguez *et al.*, 2005.)⁴². O processo de pirólise lenta a baixa temperatura foi desenvolvido pelos pesquisadores Bayer e Kutubudin na década de oitenta, onde a temperatura de trabalho aplicada era de 380-450° C (Vieira, 2000.)⁴³. Este método de pirólise tenta simular o processo realizado pela natureza para produção de carvão, gás e petróleo. Juntamente com a fração de óleo forma-se uma fração aquosa rica em compostos fortemente polares dissolvidos. O entendimento da composição química dos bio-óleos produzidos a partir da biomassa é importante, pois, como se sabe, este pode variar de acordo com a matéria-prima. Tendo em vista que os lodos são misturas complexas e as substâncias que o constituem não se detêm apenas a compostos nitrogenados, mas também a uma série de compostos aromáticos.

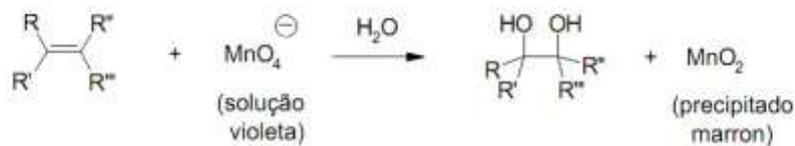
METODOLOGIA: A coleta do lodo residual da ETE Vila União em Palmas-TO foi realizada de acordo com a norma técnica NBR 10.007. O lodo foi depositado em forno aquecido por lâmpadas incandescentes de 100W com fluxo de ar horizontal para auxiliar na remoção da umidade. A temperatura de secagem foi de 55°C,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

Análise qualitativa da fração aquosa

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

⁴² DOMÍNGUEZ, A. MENÉNDEZ, J.A., INGUANZO, M. & PIS, J.J. **Investigação das características de óleos produzidos da pirólise por microondas de lodo de esgoto.** *Fuel Processing Technology* 86 (2005) 1007-1020.

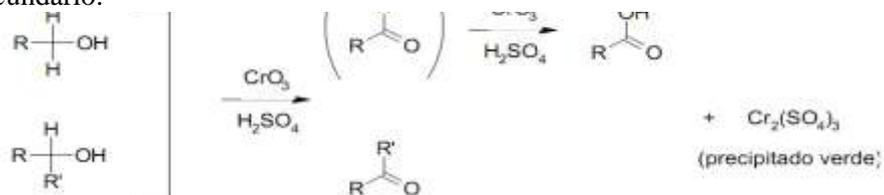
⁴³ VIEIRA, G. E. G. **Resíduos da produção industrial de borracha (ETRI) e bebida (ETE) – uma avaliação pela tecnologia de LTC.** Dissertação de mestrado, Instituto de Química/Universidade Federal Fluminense, 2000. 288 pp. (in Portuguese).



(Eq. 1)

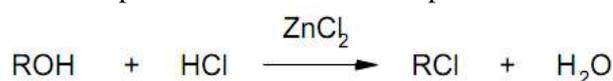
Uma pequena porção da amostra foi analisada sob agitação com uma solução aquosa de permanganato de potássio e observou-se a ocorrência do descolorimento imediato. A análise de fenóis com hidróxido de sódio aquoso se dá porque reagem produzindo soluções de fenóxidos, as quais sofrem fácil oxidação por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

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



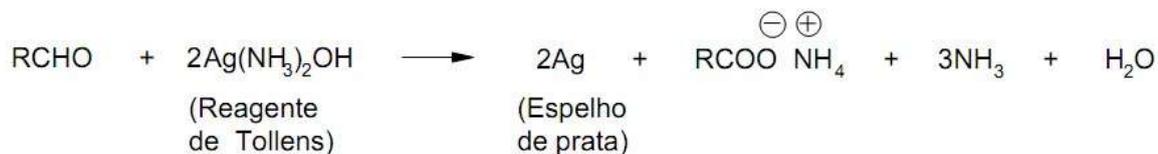
(Eq.2)

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



(Eq.3)

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

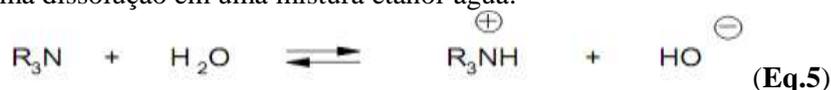


(Eq

.4)

Aminas possuem caráter básico, dissolvendo-se em água com a formação de íons hidróxido; a solução resultante normalmente apresenta $\text{pH} > 7$ (Equação 5). Foi dissolvido uma pequena porção da

amostra em água e realizado um teste na solução com papel indicador de pH. Para aminas insolúveis em água, foi feita uma dissolução em uma mistura etanol-água.



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

TABELA 1. Análises dados das análises imediatas.

Umidade %	Cinzas %	Material volátil %	Matéria-prima	Literatura
2,40			Lodo Anaeróbio	Karayildirim <i>et al.</i> , (2006) ⁴⁴
11,47	46,00	40,45	Lodo Anaeróbio	Leal (2010) ⁴⁵
1,50	30,50	49,00	Lodo Anaeróbio	Mocelin (2007) ⁴⁶
6,75	32,01	56,10	Lodo Anaeróbio	Mafra, 2012 ⁴⁷
6,75	32,01	56,00	Lodo Anaeróbio	Colen, 2011 ⁴⁸

O teste de Bayer aplicado à fração aquosa da pirólise apresentou resultado positivo não ocorrendo a descoloração da solução de permanganato, mas com o aparecimento instantâneo do precipitado preto de óxido de manganês. O teste com hidróxido de sódio apresentou resultado negativo, onde após o contato da fração aquosa e o hidróxido não foram observadas mudança na coloração, mesmo após cinco minutos de observação. O teste de Jones apresentou resultado negativo sendo que o contato da fração aquosa com o ácido não apresentou mudança na coloração ou formação de precipitado, mesmo após cinco minutos de observação.

O teste de Lucas apresentou um comportamento diferente, onde ao cotejar a fração aquosa na solução ZnCl₂/HCl houve imediata formação de fases, ou seja, sem dissolução dos líquidos. No entanto com agitação houve diluição e a mistura ficou translúcida, mas após cinco minutos ocorreu a turvação. O teste de Tollens aplicado à fração aquosa da pirólise apresentou resultado positivo não ocorrendo a formação do espelho de prata, mas de precipitado escuro característico ao óxido de prata. O teste de aminas não foi realizado, mas o pH registrado da fração aquosa foi de 8,0 indicando a presença de aminas. Não podendo ser afirmado a quantidade ou quais aminas estão presentes.

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

⁴⁴ KARAYILDIRIM, T. et al., **Characterisation of products from pyrolysis of waste sludges.** *Fuel*, v. 85, p. 1498-1508, 2006.

⁴⁵ LEAL, E. R. M. **Aplicação do processo de pirólise lenta ao lodo de esgoto adicionado de óxido de cálcio e ferro para obtenção de bio-óleo combustível.** Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Tocantins. 257 pp. (in Portuguese).

⁴⁶ MOCELIN, C. **Pirólise de lodo de esgoto sanitário.** Dissertação de mestrado, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2007. 113 pp. (in Portuguese).

⁴⁷ MAFRA, W. A. **Caracterização química por CG/EM do bio-óleo obtido a partir da pirólise de lodo de estação de tratamento de esgoto doméstico.** Monografia (Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2012. 158 f.

⁴⁸ 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.



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

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

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

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

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

E-mail: carloseac19@hotmail.com

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

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

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

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

KEY-WORDS: Sewage sludge. Pyrolysis. Yield.

INTRODUÇÃO: A importância das energias renováveis têm sido crescente devido às mudanças climáticas globais, a poluição ambiental e a redução da disponibilidade de recursos energéticos fósseis. Atualmente, a biomassa é considerada como um recurso renovável com alto potencial para produção de energia (Yanik, 2007)⁴⁹.

O lodo de esgoto é um subproduto inevitável da purificação de águas residuais (Shao, 2010)⁵⁰. A gestão, econômica e ambientalmente aceitável, é uma questão crítica que a sociedade enfrenta hoje (Hossain, 2009)⁵¹. Nas últimas décadas, estações de tratamento de águas residuais têm aumentado a produção de lodo de esgoto (Hossain, 2009; Gascó, 2005)⁵² devido ao aumento do percentual de domicílios ligados a estas plantas. Conseqüentemente, o mundo passa por um rápido aumento na produção de lodo, que deverá aumentar nos próximos anos e será necessário encontrar novos usos para estes resíduos (Gascó, 2005)⁴.

A estação de tratamento de águas residuais situada no setor Vila União da cidade de Palmas é constituída de grade, caixa de areia, reator de digestão anaeróbia, lagoa de estabilização e leito de secagem, onde o volume máximo de lodo produzido mensalmente pode chegar a 50 m³. O volume do reator é de 3128 m³, altura de 7,8 metros e diâmetro de 22,6 metros (Vieira, *et al.*, 2011; Pedroza, *et al.*, 2011)^{53,54}.

⁴⁹ YANIK, J.; KORNMEYER, C.; SAGLAM, M.; YÜKSEL, M. **Fast pyrolysis of agricultural wastes: Characterization of pyrolysis products.** *Fuel Processing Technology*. 88, (2007), 942–947.

⁵⁰ SHAO, J.; YAN, R.; CHEN, H.; YANG, H.; LEE, D.H. **Catalytic effect of metal oxides on pyrolysis of sewage sludge.** *Fuel Processing Technology*. 91, (2010), 1113–1118.

⁵¹ HOSSAIN, M.K.; STREZOV, V.; NELSON, P.F. **Thermal characterisation of the products of wastewater sludge pyrolysis.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 85 (2009) 442–446.

⁵² GASCÓ, G.; BLANCO, C.G.; GUERRERO, F.; MÉNDEZ LÁZARO, A.M. **The influence of organic matter on sewage sludge pyrolysis.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 74 (2005) 413–420.

⁵³ VIEIRA, G. E. G., PEDROZA, M. M., SOUSA, J. F. de, PEDROZA, C. M. **O processo de pirólise como alternativa para o aproveitamento do potencial energético de lodo de esgoto – uma revisão.** *Revista Liberto*. 12, (2010) 81-95.

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

A pirólise ou decomposição térmica é realizada na ausência de oxigênio. É a primeira etapa dos processos de combustão e gaseificação. A pirólise produz gás, líquido e sólido. O gás é composto principalmente de monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrocarbonetos leves (ALMEIDA, 2008)⁵⁵. Os compostos mais leves são convertidos em uma fração líquida, ocorrendo reações radicalares, de hidrogenação e de condensação em fase gasosa (VIEIRA, 2004)⁵⁶.

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

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

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

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

Umidade %	Cinzas %	Material volátil %	Matéria-prima	Literatura
5,10	26,90	68,00	Lodo Anaeróbio	Hyun Ju Park, 2010 ⁵⁷
5,20	32,78	56,72	Lodo Anaeróbio	Carvalho, 2009 ⁵⁸
6,70	30,50	57,29	Lodo Anaeróbio	Silva <i>et al.</i> , 2011 ⁵⁹
6,75	32,01	56,10	Lodo Anaeróbio	Mafra, 2012 ⁶⁰
6,80	32,40	59,20	Lodo Anaeróbio	Sánchez <i>et al.</i> , 2009 ⁶¹

⁵⁴ PEDROZA, M. M., VIEIRA, G. E. G. E SOUSA, J. F. (2011). Características químicas de lodos de esgotos produzidos no Brasil. *Revista Aidis*. Vol. 4, No. 2, 35 – 47, 2011.

⁵⁵ ALMEIDA, M.B.B. **Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gasóleo em craqueamento catalítico** Marlon Brando Bezerra de Almeida. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2008. 167p.

⁵⁶ VIEIRA, G. E. G. **Fontes alternativas de energia – Processo aperfeiçoado de conversão térmica**. Tese (Doutorado) - Universidade Federal Fluminense. 2004. 181p.

⁵⁷ PARK, H.J.; HEO, H.S.; PARK, Y.K.; YIM, J.H.; JEON, J.K.; PARK, J.; RYU, C. & KIM, S.S. **Clean bio-oil production from fast pyrolysis of sewage sludge: Effects of reaction conditions and metal oxide catalysts**. *Bioresource Technology* 101 (2010) S83–S85.

⁵⁸ CARVALHO, M. B. **Caracterização físico-química do lodo digerido obtido em um reator UASB localizado na ETE Vila União da cidade de Palmas – TO: Influência no aproveitamento energético em processo de pirólise**. Monografia (Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2009. 50 f.

⁵⁹ SILVA, L. C. A.; PEDROZA, M. M.; ALEXANDRE, G. P.; COLEN, A. G. N.; CORREIA, L. A. R.; VIEIRA, G. E. G. (2011). **Aproveitamento do Lodo Residual para Fins Energéticos**. In: *6º Congresso Internacional de Bioenergia*, Curitiba/PR, 2011.

⁶⁰ MAFRA, W. A. **Caracterização química por CG/EM do bio-óleo obtido a partir da pirólise de lodo de estação de tratamento de esgoto doméstico**. Monografia (Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2012. 158 f.

6,75	32,01	56,00	Lodo Anaeróbio	Colen, 2011 ⁶²
------	-------	-------	----------------	---------------------------

Os dados encontrados na literatura sobre rendimentos de bio-óleo são bastantes variáveis devido a diferenças nas características da matéria prima, o tipo de reator empregado ou tipo de pirólise aplicado. PARK, *et al.*, (2010)⁶³, considerou que a temperatura é o parâmetro mais importante que afeta o rendimento dos produtos da pirólise. O rendimento máximo de bio-óleo (42,6%) foi obtido a uma temperatura de 450° C. Os rendimentos de bio-óleo, carvão e gás são mostrados na tabela 2.

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

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

Fontes *et al.*, (2009)⁶⁴ realizou pirólise rápida em três diferentes amostras de lodo de esgoto e foram encontrados valores de cerca de 50% em peso de bio-óleo a 550° C. Embora afirmado por Sánchez *et al.*, (2009)⁶⁵ que há decréscimo do rendimento de carvão com o aumento da temperatura, isto não foi observado quando a temperatura foi aumentada de 450 para 550° C.

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

AGRADECIMENTOS: SANEATINS, CNPq, LEDBIO-UFT.

⁶¹ SÁNCHEZ, M.E.; MENÉNDEZ, J.A.; DOMÍNGUEZ, A.; PIS, J.J.; MARTÍNEZ, O.; CALVO, L.F.; BERNAD, P.L. **Effect of pyrolysis temperature on the composition of the oils obtained from sewage sludge.** *Biomass and Bioenergy* 33 (2009) 933-940.

⁶² 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.

⁶³ PARK, H.J.; HEO, H.S.; PARK, Y.K.; YIM, J.H.; JEON, J.K.; PARK, J.; RYU, C. & KIM, S.S. **Clean bio-oil production from fast pyrolysis of sewage sludge: Effects of reaction conditions and metal oxide catalysts.** *Bioresour. Technol.* 101 (2010) S83-S85.

⁶⁴ FONT, R.; FULLANA, A.; CONESA, J. **Kinetic models for the pyrolysis and combustion of two types of sewage sludge.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 74 (2005) 429-438.

⁶⁵ SÁNCHEZ, M.E.; MENÉNDEZ, J.A.; DOMÍNGUEZ, A.; PIS, J.J.; MARTÍNEZ, O.; CALVO, L.F.; BERNAD, P.L. **Effect of pyrolysis temperature on the composition of the oils obtained from sewage sludge.** *Biomass and Bioenergy* 33 (2009) 933-940.



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

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

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

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

3- Graduando em engenharia ambiental - bolsista ITI CNPq – UFT e-mail: Glauca.vieira@pq.cnpq.br

RESUMO – A busca por energias renováveis, que atendam a crescente demanda mundial direcionam as pesquisas e os estudos na área para aplicação das biomassas e dos resíduos urbanos em geral como fontes alternativas e promissoras. As limitações ambientais atuais para disposição adequada desses materiais favoreçam avanços técnico-científicos, que objetivem aplicar tecnologias alternativas e limpas para produção de energia a partir desses materiais, como em processos de combustão, pirólise e de extração por solvente. A digestão do lodo gera CH_4 que pode ser aproveitado como fonte de energia além da redução de volume do resíduo formado. O lodo digerido, quando seco, pode sofrer combustão para geração de calor, pirólise para produção de bio-óleo ou extração com solventes para produção de extratos com valor energético. Os extratos hexânicos obtidos nesse estudo apresentaram um rendimento médio de 6 % (m/m), a análise cromatográfica acoplada a espectrometria de massas indicou a presença de compostos orgânicos, hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos, colesterol e ácidos graxos. A análise físico-química identificou um teor médio de umidade de 9,55%, cinzas 29,22%, sólidos voláteis 56,12% e carbono fixo 5,10%. Os compostos orgânicos identificados nos extratos hexânicos em estudo, conferem ao lodo características energéticas acentuadas, e indicam alto potencial de aplicação como insumos na indústria química.

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

1. INTRODUÇÃO

A escassez das fontes de petróleo, elevação dos preços e aumento da concentração de CO_2 na atmosfera fizeram crescer a busca por fontes renováveis de energia, sustentáveis, com preços competitivos em relação ao petróleo e que não adicionem gases de efeito estufa na atmosfera.

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

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

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

O lodo biológico, produzido no reator UASB e em Lagoa Facultativa, é lançado em leitos de secagem. A descarga do lodo, feita diretamente do reator UASB da ETE Vila União em Palmas-TO, é realizada a cada mês em quantidade média que varia entre 33,6 e 50 m^3 de lodo (Vieira, 2011).

O Reator UASB da ETE Vila União é constituído por uma câmara inferior de digestão e por um dispositivo superior para separação de gases, sólidos e líquidos. O fluxo ascendente de esgotos passa através de uma densa manta de lodo de elevada atividade para redução da carga orgânica contida no esgoto. O volume do reator é de 3128 m^3 , altura de 7,8 metros e diâmetro de 22,6 metros (Pedroza, *et al.*, 2011).

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

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

O lodo como produto do processo de tratamento anaeróbio concentra uma quantidade acentuada de água: livre, superficial, intersticial e ligada (Tsang & Vesilind, 1990). A livre pode ser removida por espessamento, a água presente nos interstícios das partículas é separável apenas por desidratação mecânica. A umidade capilar pode ser removida mecanicamente somente após condicionamento químico, enquanto que a umidade ligada é separável apenas por meio da destruição de células (Werther, 1999).

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

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

2. MÉTODOS

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

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

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

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

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

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

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

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

Análises imediatas	% (m/m)
Umidade	9,55
Sólidos Voláteis	56,12
Cinzas	29,22
Carbono fixo	5,10

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

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

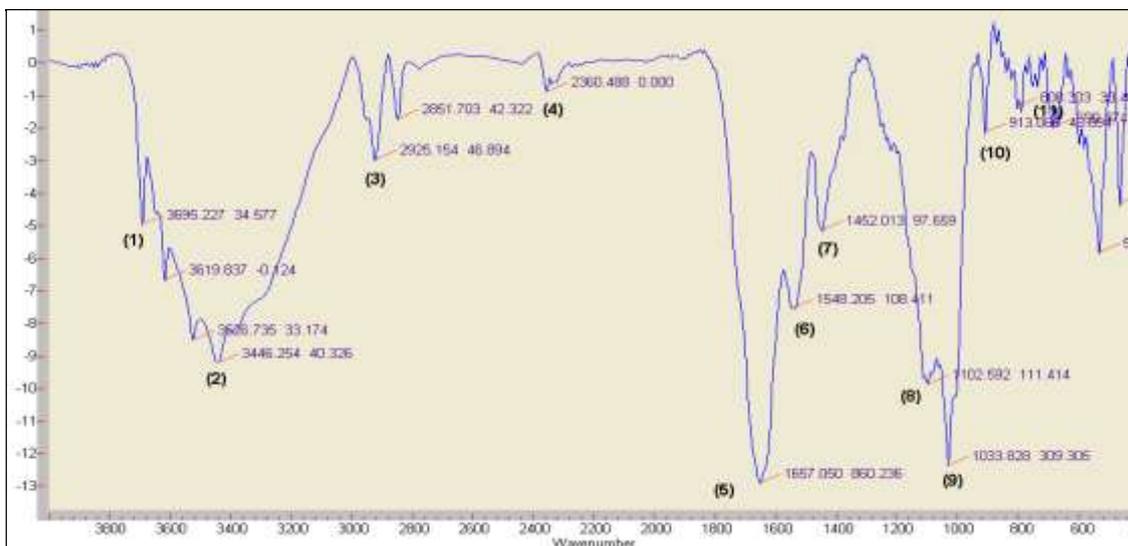


Figura 1- Espectro de FT-IR do extrato de lodo COMP 1.

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

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

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

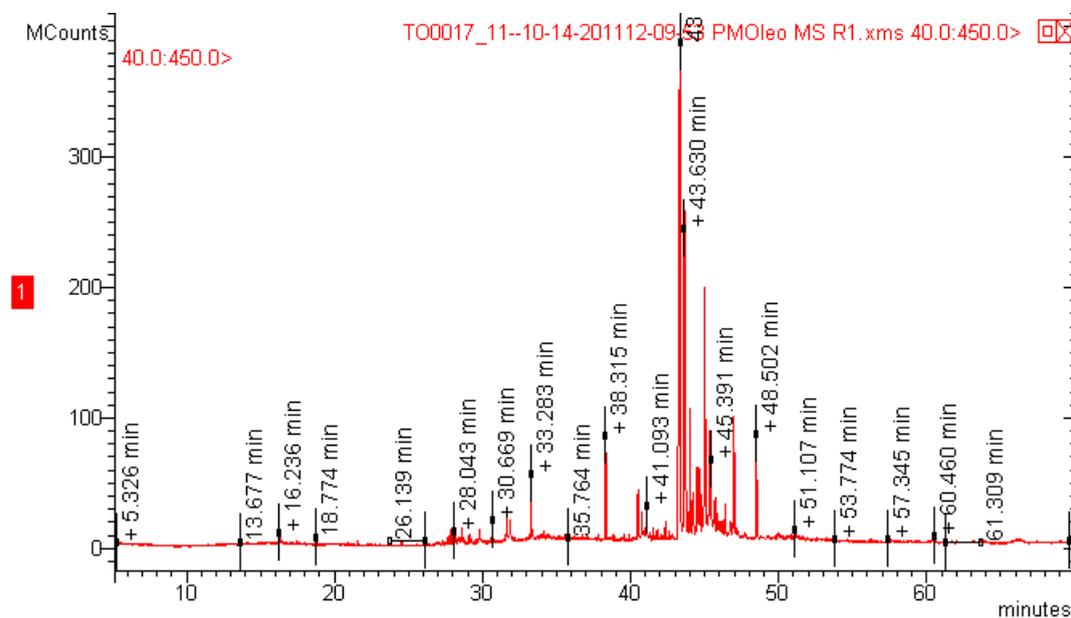


Figura 2- Cromatograma de íons totais do extrato apolar do lodo COMP 1.

Tabela 3: Compostos identificados no cromatograma da figura 2

Tempo de retenção (min.)	Fórmula Molecular	Nome do composto	Massa molecular	Fragmento Característico (m/z)
38.313	$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_4$	1,2-ácido benzenodicarboxílico, mono (2-etilhexil) éster	278	149, 167
43.328	$\text{C}_{27}\text{H}_{48}\text{O}$	colestan-3-ol (3-beta 5-beta)	388	43, 233
43.637	$\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}$	colestan-3-ona (5-beta)	386	43, 231, 386
43.723	$\text{C}_{27}\text{H}_{48}\text{O}$	colestanol	388	43, 165, 215, 388
43.998	$\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}$	colestan-3-ona	386	43, 217, 231, 386
44.702	$\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}$	colest 4-en-3-ona	384	43, 57, 124
45.011	$\text{C}_{29}\text{H}_{52}\text{O}$	estigmastanol	416	43, 215

4. CONCLUSÃO

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

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

REFERÊNCIAS

- CARVALHO, M. B. Caracterização físico-química do lodo digerido obtido em um reator UASB localizado na ETE Vila União da cidade de Palmas – TO: Influência no aproveitamento energético em processo de pirólise. 2009. 50 f. Monografia (Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2009.
- COLEN, A. G. N. Caracterização físico-química e química do lodo de esgoto para aplicação como fonte de energia em processo de pirólise. 2011. 159 f. Dissertação (Mestrado em agroenergia) - Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2011.
- GASCÓ, G.; BLANCO, C.G.; GUERRERO, F.; MÉNDEZ LÁZARO, A.M. (2005). The influence of organic matter on sewage sludge pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 74, 413–420p.
- HOSSAIN, M.K.; STREZOV, V.; NELSON, P.F. (2009). Thermal characterization of the products of wastewater sludge pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 85, 442–446p.
- INGUANZO, M., SOMINGUEZ, A., MENÉNDEZ, J. A. (2002). On the pyrolysis of sewage sludge: the influence of pyrolysis conditions on solid, liquid and gases fractions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 63, 209-222p.
- LEAL, E. R. M. Aplicação do processo de pirólise lenta ao lodo de esgoto adicionado de óxido de cálcio e ferro para obtenção de bioóleo combustível. 2010. 257 f. Dissertação (Mestrado em agroenergia) - Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2010.
- MAFRA, W. A. Caracterização química por CG/EM do bio-óleo obtido a partir da pirólise de lodo de estação de tratamento de esgoto doméstico. 2012. 158 f. Monografia (Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2012.
- PARK, S. e JANG, C. (2011). Effects of carbonization and solvent-extraction on change in fuel characteristics of sewage sludge. *Bioresource Technology*, v.102, 8205-8210p.
- PEDROZA, M. M., SOUSA, J. F. de, VIEIRA, G. E. G. e FONTANA, J. F. (2010). Balanço energético da pirólise de lodo de esgoto: uma abordagem das propriedades termodinâmicas do processo. In: XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2010. Foz do Iguaçu/PR.
- PEDROZA, M. M., VIEIRA, G. E. G. E SOUSA, J. F. (2011). Características químicas de lodos de esgotos produzidos no Brasil. *Revista Aidis*. Vol. 4, No. 2, 35 – 47, 2011.
- SÁNCHEZ, M.E.; MENÉNDEZ, J.A.; DOMÍNGUEZ, A.; Pis, J.J.; MARTÍNEZ, O.; CALVO, L.F.; BERNAD, P.L. (2009). Effect of pyrolysis temperature on the composition of the oils obtained from sewage sludge. *Bio-mass and Bioenergy*. 33, 933-940p.
- SHAO, J.; YAN, R.; CHEN, H.; YANG, H.; LEE, D.H. (2010). Catalytic effect of metal oxides on pyrolysis of sewage sludge. *Fuel Processing Technology*. 91, 1113–1118p.
- SILVA, L. C. A.; PEDROZA, M. M.; ALEXANDRE, G. P.; COLEN, A. G. N.; CORREIA, L. A. R.; VIEIRA, G. E. G. (2011). Aproveitamento do Lodo Residual para Fins Energéticos. In: 6º Congresso Internacional de Bioenergia, 2011, Curitiba/PR
- TSANG, K. R. & VESILIND, P. A. (1990). Moisture Distribution in Sludges. *Water Science and Technology*. n. 22, 135-142p.
- VIEIRA, G. E. G. Resíduos da produção industrial de borracha (ETRI) e bebida (ETE) – Uma avaliação pela tecnologia de LTC. 2000. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Niterói, 2000.
- _____, G. E. G. Fontes alternativas de energia – Processo aperfeiçoado de conversão térmica. 2004. 181p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal Fluminense. 2004.
- _____, G. E. G., PEDROZA, M. M., SOUSA, J. F. de, PEDROZA, C. M. (2011). O processo de pirólise como alternativa para o aproveitamento do potencial energético de lodo de esgoto – uma revisão. *Revista Liberato*. v. 12, 81-95p.
- WERTHER, J. & OGADA, T. (1999). Sewage sludge combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*. 25, 55–116p.

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

Lígia Araújo Ramos Correia¹, Gerso Pereira Alexandre², Luana Fagundes Teixeira³, Carlos Eduardo Abranches Campos⁴, Aymara Gracielly Nogueira Colen⁵, Marcelo Mendes Pedroza⁶, Gláucia Eliza Gama Vieira⁷

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

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

³Engenharia de Alimentos, Mestranda do Programa *Stricto Sensu* em Agroenergia pela Universidade Federal do Tocantins (UFT). Email: luanafagundes1@gmail.com

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

⁵Engenharia Ambiental, Mestre em Agroenergia pela Universidade Federal do Tocantins (UFT). Email: aymetal@gmail.com

⁶Químico Industrial, Doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Professor do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Tocantins (IFTO). Email: mendes@ifto.edu.br

⁷Química, Doutora em Química Orgânica pela Universidade Federal Fluminense (UFF), Professora Adjunta pela Universidade Federal do Tocantins (UFT), Coordenadora do Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassas e Biocombustíveis - LEDBIO (UFT), Vice coordenadora do Programa *Stricto Sensu* em Agroenergia pela Universidade Federal do Tocantins (UFT). Email: glau.eliza@ig.com.br

Resumo

A pirólise é um processo térmico muito usado na produção de bio-óleo de lodo de esgoto. No presente trabalho foi realizado a aplicação do processo de pirólise ao lodo de esgoto coletado da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) Vila União do município de Palmas-Tocantins para a obtenção dos rendimentos dos produtos como fração sólida, líquida (bio-óleo e emulsão de água e óleo) e gasosa e as análises físico-químicas do bio-óleo pela densidade, viscosidade, pH e corrosão ao cobre. No processo de pirólise foi obtido o maior rendimento do bio-óleo (16,69 %) na amostra 1, da fração aquosa teve um aumento da amostra 1 (11,81%) para amostra 3 (13,57%), na fração sólida as amostras tiveram valores de rendimento semelhantes com valor médio de 57,59% e a fração gasosa obteve o maior valor na amostra 1 (14,14%). Nas características físico-químicas foram determinadas: densidade média de 0,94 g.cm⁻³, viscosidade média de 13,3 mm²/s, pH 7,5 e a corrosividade foi de 3a, na qual apresenta características que indicam o potencial energético como combustível.

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

Abstrat

Pyrolysis is a thermal process widely used in the production of bio-oil from sewage sludge. In the present work *Physic-chemical characterization of bio-oil obtained from pyrolysis of sewage sludge from ETE of the city of Palmas – TO* was performed applying the process of the pyrolysis of sewage sludge collected from the Sewage Treatment Plant (ATP) Union Village in the city of Palmas-Tocantins to obtain yields of products such as solid fraction, liquid (bio-oil and emulsion of water and oil) and gaseous and physic-chemical analysis of bio-oil by density, viscosity, pH, and copper corrosion. In the pyrolysis process, the higher yield was obtained from bio-oil (16,69%) in sample 1, the aqueous fraction was increased from sample 1 (11,81%) for sample 3 (13,57%) in the fraction solid samples had values similar yield with an average of 57,59% and the gaseous fraction obtained the highest value in sample 1 (14,14%). In the physical-chemical characteristics were determined: average density of 0,94 g.cm⁻³, average viscosity of 13, 3 mm²/s at pH 7,5 and was the third corrosivity, which has characteristics that indicate potential energy as fuel.

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

INTRODUÇÃO

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

A Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) denominada Vila União, localizada no bairro Vila União, na cidade de Palmas (Tocantins), de responsabilidade da Companhia de Saneamento do Tocantins (Foz/Saneatins) produz o lodo biológico gerado no reator UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) uma quantidade de 33,6 m³ de lodo produzido por mês (SANEATINS, 2013).

Todos os indícios sugerem que a produção de lodo continuará a aumentar e uma solução adequada para o escoamento da quantidade produzida se faz necessário (THIPKHUNTHOD et. al., 2006). Os métodos mais comuns para lidar com o problema são incineração, uso agrícola e eliminação em aterros sanitários (THIPKHUNTHOD et. al., 2006; VIEIRA et al., 2011).

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

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

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

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

MATERIAL E MÉTODOS

Preparação de amostra

O lodo de esgoto utilizado neste estudo foi obtido na empresa FOZ/SANEATINS – Companhia de Saneamento do Tocantins na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) Vila União no município de Palmas – TO. O processo de secagem das amostras foi realizado no período de estiagem utilizando um forno solar. Após secas, todas as amostras foram trituradas mecanicamente e passadas em peneiras com abertura de 0,59 mm (ABNT 30) no Tyler 28 para garantir a homogeneidade da amostra nos procedimentos analíticos.

Pirólise do lodo de esgoto – obtenção de bio-óleo

Para a obtenção do bio-óleo, três amostras de lodo de esgoto, de 50 gramas cada, foram submetidas a um processo de pirólise em bancada (Figura 1) constituída pelo sistema de alimentação de gás inerte (a), tubo reator de quartzo (b), sistema de condensação do bio-óleo (c), sistema de separação de líquidos (d) e lavadores de gases (e), utilizando nitrogênio (N₂) como gás de arraste e inertizante, localizado no Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustíveis – LEDBIO/UFT. A temperatura inicial foi de 25°C (temperatura ambiente) aumentando a uma taxa de 20 °C.min⁻¹ até a temperatura de 500°C, sendo esta mantida por 150 minutos. No final do processo pirolítico foram coletados os destilados (fração orgânica - bio-óleo e fração aquosa - emulsão água/óleo), armazenada a fração sólida e, após passar por lavadores de gases, desprezada a fração gasosa.

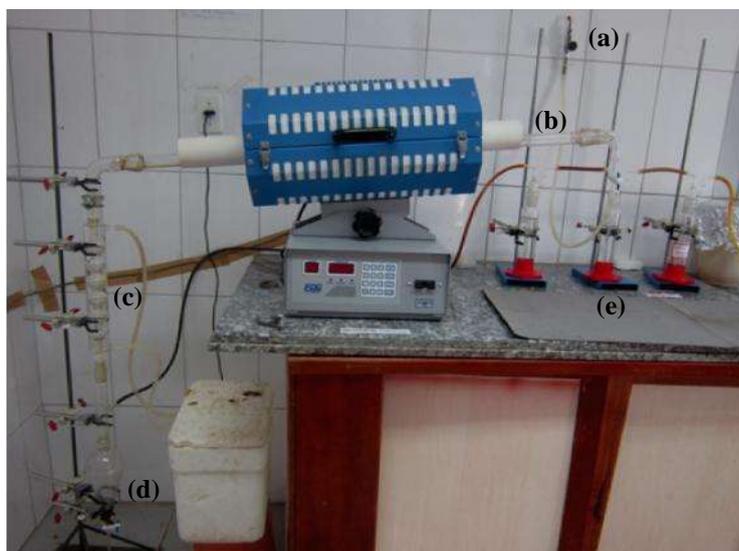


Figura8: Reator de pirólise de bancada
Figure 1: Reactor pyrolysis bench

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

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

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Produtos da pirólise do lodo de esgoto – características gerais

Os rendimentos (em triplicata) dos produtos da pirólise do lodo de esgoto estão apresentados na Tabela 1. A Figura 2 mostra os produtos obtidos, a fração líquida da pirólise consiste na fração orgânica (1), conhecida como bio-óleo e na fração aquosa (2) composta por uma emulsão de água e óleo. Essas duas frações são observadas no funil de separação com duas camadas separáveis, de modo que ao ser separado, a parte do bio-óleo pode ser analisada. O maior rendimento do bio-óleo (16,69 %) foi obtido na amostra 1, tendo valor médio de 15,88 %. Este valor foi superior ao encontrado por Leal (2010) (6%), Mafra (2012) (12,88%), Silva (2012) (11,4 - 11,6%) e Pedroza (2011b) (10,5 %) utilizando o mesmo tipo de lodo – anaeróbio num reator de cilindro rotativo de 33,7 rpm a 500 °C em regime contínuo. Alexandre (2013) relatou sobre aumento das frações líquidas: aquosa (12,6 - 18,3%) e orgânica (8,7 - 16,3%) com o aumento da temperatura de pirólise de 450 até 550 °C utilizando também lodo anaeróbio só que adicionado com óxido de cálcio.



Figura 9: (1) Fração orgânica; (2) Fração aquosa; (3) Fração sólida
Figure 2: (1) Organic fraction; (2) Aqueous fraction; (3) Solid fraction

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

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

Tabela 3: Produtos da pirólise do lodo de esgoto Table
1: Products from the pyrolysis of sewage sludge

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

Caracterização físico-química do bio-óleo

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

A densidade média foi de 0,9367 g/cm³, sendo que a normativa nº 80/99 da ANP especifica a densidade apenas como anotação, não restringindo o uso combustível do produto por esta característica. O valor encontrado é próximo aos óleos combustíveis utilizados para queima em caldeiras que variam entre 0,957 - 0,980 g.cm³ (MAFRA, 2012) e bem próximo ao encontrado em bio-óleo de lodo da indústria petroquímica por Vieira (2004) (0,96-0,97 g/cm³) e em lodo adicionado óxido de cálcio por Alexandre (2013) (0,98 g/cm³) e inferior ao determinado por Pedroza (2011b) (1,05-1,09 g/cm³) em bio-óleo de lodo doméstico anaeróbio.

A viscosidade é a propriedade que determina as condições de armazenamento do óleo combustível (KIMURA, 2009). De acordo com a Tabela 2 as amostras de bio-óleo apresentaram valores semelhantes com valor médio de 13,271 mm²/s, próximo do valor obtido por Alexandre (2013) que variou de 10,1 a 13,3 mm²/s em lodo de esgoto anaeróbio adicionado com óxido de cálcio e superior do que encontrado por Pedroza (2011b) entre 2,5-3,1 cSt de lodo de esgoto anaeróbio e em bio-óleo de lodo petroquímico de 4,2 mm²/s (VIEIRA, 2004). Isto pode estar associado ao tempo entre a produção do bio-óleo e a realização da análise (90 dias). Pois, o bio-óleo é instável, podendo sofrer polimerização e condensação ao longo do tempo causando alterações na viscosidade (PEDROZA, et al., 2011a).

Tabela 4: Resultados das análises da triplicata do bio-óleo

Table 2: Results of the triplicate analysis of bio-oil

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

O valor de pH está intimamente ligado a corrosividade de modo que os compostos ácidos o influenciam para baixo, enquanto as aminas, compostos orgânicos básicos, influenciam o pH para valores alcalinos (ALEXANDRE, 2013). Os valores do pH encontrados nas amostras do bio-óleo foi na média de 7,5, valor próximo de neutro, semelhante do obtido por Alexandre (2013) também com valor médio de pH de 7,5. Pedroza, (2011b) obteve bio-óleos de lodos de esgotos com pH entre 5,09 – 6,81 situado também na neutralidade

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

CONCLUSÃO

A caracterização físico-química do bio-óleo mostrou a densidade média de 0,94 g.cm⁻³, a viscosidade média de 13,3 mm²/s, pH de 7,5 e a corrosividade foi 3^a. Isto mostra que o bio-óleo de lodo de esgoto doméstico apresenta densidade semelhante aos óleos combustíveis, viscosidade superior ao diesel de petróleo, pH próximo da neutralidade e com isso não é corrosivo.

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

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

ALEXANDRE, G. P. **Avaliação da produção de bio-óleo por termocatálise com óxido de cálcio de lodo de esgoto doméstico**. 2013. 124 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia). Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2013.

ANP 80/99. Portaria ANP nº 80, de 30/04/1999. Especificação dos óleos combustíveis de origem nacional ou importados a serem comercializados em todo o território nacional. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

- ASTM D130 – 12. **Standard Test Method for Corrosiveness to Copper from Petroleum Products by Copper Strip Test.**
- ASTM D446 – 97. **Standard Specifications and Operating Instructions for Glass Capillary Kinematic Viscometers.**
- DINIZ, J. **Conversão térmica de casca de arroz a baixa temperatura: produção de bioóleo e resíduo sílico-carbonoso absorvente.** 2005. 185 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Exatas e Naturais, Santa Maria– RS, 2005.
- FONTES, I.; GEA, G.; AZUARA, M.; ÁBREGO, J.; ARAUZO, J. Sewage sludge pyrolysis for liquid production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews.** Zaragoza. v. 16, p. 2781–2805, Mar. 2012.
- FOZ/SANEATINS. Companhia de Saneamento do Tocantins. Palmas, 2013.
- GASCÓ, G.; BLANCO, C. G.; GUERRERO, F.; MÉNDEZ LÁZARO, A. M. The influence of organic matter on sewage sludge pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.** Madrid. v. 74, p. 413-420, Apr. 2005.
- GENOVESE, A. L.; UDAETA, M. E. M.; GALVÃO, L. C. R. **Aspectos Energéticos da Biomassa como Recurso no Brasil e no Mundo.** AGRENER GD. Campinas – São Paulo. 2006.
- JARDÉ, E.; MANSUY, L.; FAURE, P. Organic markers in the lipidic fraction of sewage sludges. **Water Research.** v. 39, p. 1215-1232. Apr. 2005.
- KIMURA, L. M. **Uma contribuição à pirólise de biomassa: avaliação de alguns resíduos da agroindústria como fonte de energia alternativa.** 2009. 105 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009.
- LEAL, E. R. M. **Aplicação do processo de pirólise lenta ao lodo de esgoto adicionado de óxido de cálcio e ferro para obtenção de bioóleo combustível.** 2010. 257 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia). Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2010.
- MAFRA, W. A. **Caracterização química por CG/EM do bio-óleo obtido a partir da pirólise de lodo de estação de tratamento de esgoto doméstico.** 2012. 158 f. Monografia (Graduado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2012.
- PEDROZA, M. M.; VIEIRA, G. E. G.; SOUSA, J. F. Chemical Characteristics of sewage sludge produced in Brazil. **Revista Aidis.** Natal. v. 4, p. 35-47, Dic. 2011a.
- PEDROZA, M.M. **Bio-óleo e Biogás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo.** 2012. 237 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011b.
- SÁNCHEZ, M. E.; MENÉNDEZ, J. A.; DOMÍNGUEZ, A.; PIS, J. J.; MARTÍNEZ, O.; CALVO, L. F.; BERNAD, P. L. Effect of pyrolysis temperature on the composition of the oils obtained from sewage sludge. **Biomass and Bioenergy.** Oviedo. V. 33, p. 933-940, Mar. 2009.
- SILVA, L. C. A. **Estudo do processo de pirólise de lodo de esgoto em reator de leito fixo em escala laboratorial.** 2012. 66 p. Dissertação (Mestrado em Agroenergia). Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2012.
- THIPKHUNTHOD, P.; MEEYOO, V.; RANGSUNVIGIT, P.; KITTYANAN, B.; SIEMANOND, K.; RIRKSOMBOON, T. Pyrolytic characteristics of sewage sludge. **Chemosphere.** Bangkok. v. 64, p. 955-962, Feb. 2006.
- VIEIRA, G. E. G. **Resíduos da produção industrial de borracha (ETRI) e bebida (ETE) – Uma avaliação pela tecnologia de LTC.** 2000. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química. Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2000.
- VIEIRA, G. E. G.; PEDROZA, M. M.; SOUSA, J. F.; PEDROZA, C. M. O processo de Pirólise como alternativa para o aproveitamento do potencial energético de lodo de esgoto – uma revisão. **Revista Liberato.** Novo Hamburgo. v. 12, p. 01-106, Jun. 2011.
- VIEIRA, G. E. G.; ROMEIRO, G. A.; SELLA, S. M.; DAMASCENO, R. N.; PEREIRA, R. G. Low temperature conversion (LTC) – An alternative method to treat sludge generated in an industrial wastewater treatment station – Batch and continuous process comparison. **Bioresource Technology.** Niterói. v. 100, p. 1544–1547. Oct. 2009.
- VIEIRA, G. E. G. **Fontes Alternativas de Energia – Processo Aperfeiçoado de Conversão Térmica.** 2004. 185 p. Tese (Doutorado em Química Orgânica). Instituto de Química. Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2004.

Revista Liberato

Edições

Normas para publicação

Apresentação

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

Diretor: Prof. Me. Leori Carlos Tartari

Editora: Prof. Dr^a. Elizabete Kuczynski Nunes

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

Edições: semestrais (julho e novembro)

Submissão de artigos: durante o ano

e-mail: revistaliberato@liberato.com.br

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

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

3 Formatação

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

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

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

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

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

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

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

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

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