



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



TESE DE DOUTORADO

**Bio-óleo e Biogás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em
cilindro rotativo**

Candidato: Marcelo Mendes Pedroza

Orientador: Dr. João Fernandes de Sousa - UFRN

Co-orientadora: Dra. Gláucia Eliza Gama Vieira - UFT

Natal/RN

Dezembro, 2011

Marcelo Mendes Pedroza

**Bio-óleo e Biogás da degradação termoquímica de lodo de
esgoto doméstico em cilindro rotativo**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, sob a orientação do Prof. Dr. João Fernandes de Sousa e co-orientação da Profa. Dra. Gláucia Eliza Gama Vieira.

Natal / RN

Dezembro / 2011

Catálogo da Publicação na Fonte.
UFRN / CT / PPGEQ
Biblioteca Setorial "Professor Horácio Nicolas Solimo".

Pedroza, Marcelo Mendes.

Bio-óleo e biogás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo / Marcelo Mendes Pedroza. - Natal, 2011.
210 f.: il.

Orientador: João Fernandes de Sousa.

Co-orientadora: Gláucia Eliza Gama Vieira.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

1. Lodo de esgoto – Tratamento térmico – Pirólise - Tese. 2. Esgoto doméstico - Tese. 3. Lodo de esgoto – Análise termogravimétrica - produção de biocombustíveis - Tese. 4. Cinética - Tese. 5. Lodo de esgoto – Processo endotérmico – Cilindro rotativo – Tese. I. Sousa, João Fernandes de. II. Vieira, Gláucia Eliza Gama. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF/BSEQ

CDU 628.336:66.04(043.2)

Marcelo Mendes Pedrosa

**Ensaios e Modelos da degradação termomecânica de lodo de esgoto doméstico em
cilindros rotativos**

Trabalho de Doutorado apresentado ao Programa
de Pós-Graduação em Engenharia Química
da Universidade Federal do Rio Grande do
Sul, como parte dos requisitos necessários
para obtenção do título de Doutor em
Engenharia Química.

Aprovado em 22 de dezembro de 2011.


Prof. Dr. João Fernandes de Sousa
Orientador - UFRN


Profa. Dra. Gláucia Eliza Gomes Vieira
Co-orientadora - UFRN


Eng. Arthur de Castilho Pichler
Examinador Externo - Petrópolis


Dr. Jean Miguel Mesa Pérez
Examinador Externo - Glasgow


Profa. Dra. Roberto Laureano Soares Melo
Examinador Interno - UFPA


Prof. Dr. Francisco de Assis Oliveira Fontes
Examinador Interno - UFRN

PEDROZA, Marcelo Mendes – Bio-óleo e Biogás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. João Fernandes de Sousa

Co-orientadora: Profa. Dra. Gláucia Eliza Gama Vieira

Resumo: O objetivo deste trabalho foi produzir biocombustíveis (bio-óleo e gás), a partir do tratamento térmico do lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo, visando aplicação industrial. A biomassa foi caracterizada por análise imediata e instrumental (Análise Elementar, Microscópica Eletrônica de Varredura - MEV, Difração de Raios-X, Espectroscopia no Infravermelho, ICP-OES). Um estudo cinético, em regime não estacionário foi realizado para o cálculo da energia de ativação por Análise Térmica Gravimétrica avaliando os processos termoquímicos e termocatalíticos do lodo, sendo este último na presença da zeólita USY. Como esperado, a energia de ativação avaliada pelo modelo matemático "Model-free kinetics" aplicando técnicas isoconversionais foi menor para os ensaios catalíticos (57,9 – 108,9 kJ/mol, no intervalo de conversões da biomassa de 40 à 80%). A planta pirolítica, em escala de laboratório é constituída de um reator de cilindro rotativo cujo comprimento é 100 cm, com capacidade de processar até 1 Kg biomassa/h. No processo da pirólise termoquímica foram estudados os seguintes parâmetros: temperatura da reação (500 à 600 °C), vazão do gás de arraste (50 à 200 mL/min), frequência de rotação de centrifugação (20 à 30 Hz) para condensação do bio-óleo e vazão mássica de biomassa (4 e 22 g/min). Os produtos obtidos durante o processo (líquido pirolítico, carvão e gás) foram caracterizados através de técnicas analíticas clássicas e instrumentais. O rendimento máximo de líquido pirolítico foi da ordem de 10,5% obtido nas condições de temperatura de 500 °C, rotação da centrifugação de 20 Hz, vazão de gás inerte de 200 mL/min e vazão mássica de biomassa 22 g/min. O maior rendimento obtido para a fase gasosa foi de 23,3 %, para a temperatura da reação de 600 °C, vazão de inerte 200 mL/min, frequência de rotação da coluna de condensação de vapores 30 Hz e vazão mássica de biomassa de 22 g/min. Os hidrocarbonetos alifáticos não oxigenados foram encontrados em maior proporção no bio-óleo (55%) seguido pelos compostos alifáticos oxigenados (27%). O bio-óleo apresentou as seguintes características: pH 6,81, densidade entre 1,05 e 1,09 g/mL, viscosidade entre 2,5 e 3,1 cSt e poder calorífico superior entre 16,91 e 17,85

MJ/kg. Os principais componentes obtidos na fase gasosa foram: H₂, CO, CO₂, CH₄. O hidrogênio foi o principal constituinte da mistura gasosa, com rendimento da ordem de 46,2 %, para a temperatura de 600 °C e, dentre os hidrocarbonetos formados, o metano foi encontrado em maior rendimento (16,6 %) para a temperatura 520 °C. A fase sólida obtida apresentou elevado teor de cinzas (70%), devido à presença abundante de metais no carvão, em particular, o ferro, o qual esteve também presente no bio-óleo com um percentual de 0,068 % no ensaio realizado na temperatura de 500 °C.

Palavras-chave: Pirólise, cilindro rotativo, lodo de esgoto, cinética, balanço de energia, planejamento experimental

ABSTRACT

The objective of this study was to produce biofuels (bio-oil and gas) from the thermal treatment of sewage sludge in rotating cylinder, aiming industrial applications. The biomass was characterized by immediate and instrumental analysis (elemental analysis, scanning electron microscopy - SEM, X-ray diffraction, infrared spectroscopy and ICP-OES). A kinetic study on non-stationary regime was done to calculate the activation energy by Thermal Gravimetric Analysis evaluating thermochemical and thermocatalytic process of sludge, the latter being in the presence of USY zeolite. As expected, the activation energy evaluated by the mathematical model "Model-free kinetics" applying techniques isoconversionais was lowest for the catalytic tests (57.9 to 108.9 kJ/mol in the range of biomass conversion of 40 to 80%). The pyrolytic plant at a laboratory scale reactor consists of a rotating cylinder whose length is 100 cm with capable of processing up to 1 kg biomass/h. In the process of pyrolysis thermochemical were studied following parameters: temperature of reaction (500 to 600 ° C), flow rate of carrier gas (50 to 200 mL/min), frequency of rotation of centrifugation for condensation of bio-oil (20 to 30 Hz) and flow of biomass (4 and 22 g/min). Products obtained during the process (pyrolytic liquid, coal and gas) were characterized by classical and instrumental analytical techniques. The maximum yield of liquid pyrolytic was approximately 10.5% obtained in the conditions of temperature of 500 °C, centrifugation speed of 20 Hz, an inert gas flow of 200 mL/min and feeding of biomass 22 g/min. The highest yield obtained for the gas phase was 23.3% for the temperature of 600 °C, flow rate of 200 mL/min inert, frequency of rotation of the column of vapor condensation 30 Hz and flow of biomass of 22 g/min. The non-oxygenated aliphatic hydrocarbons were found in greater proportion in the bio-oil (55%) followed by aliphatic oxygenated (27%). The bio-oil had the following characteristics: pH 6.81, density between 1.05 and 1.09 g/mL, viscosity between 2.5 and 3.1 cSt and highest heating value between 16.91 and 17.85 MJ/ kg. The main components in the gas phase were: H₂, CO, CO₂ and CH₄. Hydrogen was the main constituent of the gas mixture, with a yield of about 46.2% for a temperature of 600 ° C. Among the hydrocarbons formed, methane was found in higher yield (16.6%) for the temperature 520 °C. The solid phase obtained showed a high ash content (70%) due to the abundant presence of metals in coal, in particular iron, which was also present in bio-oil with a rate of 0.068% in the test performed at a temperature of 500 °C.

**“Sintonize sua vibração
Não há tempo pra viver em vão
E não pense mais em desistir
Existe um mundo que só quer te ver sorrir”**

...e eles, que estiveram o tempo todo comigo.

À memória de minha mãe **Marly**, pelo seu amor, dedicação e lição de vida.

À memória de meu pai **Saulo**, pelo exemplo de vida, carinho e amor.

AGRADECIMENTOS

A **DEUS**, por sua proteção plena e incondicional em todos os momentos.

Ao Prof., Dr. **João Fernandes de Sousa**, pela incansável colaboração, dedicação e interesse na elaboração e conclusão deste trabalho. Muito obrigado pela orientação, apoio, conselhos e ensinamentos durante os estudos da pesquisa.

À Profa., Dra. **Gláucia Eliza Gama Vieira**, pela co-orientação do trabalho, por sua atenção e disposição constante em ajudar. Obrigado pela idéia do trabalho de doutorado, pelo carinho, pelas palavras de incentivo, apoio e pela torcida.

Aos Professores, Dr. **Francisco Fontes** e Dr. **Lúcio Fontes**, pela permissão do uso da planta pirolítica e pela ajuda na execução desse trabalho.

Aos irmãos: **Salvan, José Mendes, Kika** e **Sandra**, que apesar de encontrarmos geograficamente separados, estiveram sempre presentes em todas as minhas decisões. Obrigado pelo apoio nas horas difíceis.

Aos sobrinhos: **Marden, Camilla, Glauber, Greicy, Mário, Mayra, Laisianne, Saulo Neto** e **Henrick** pelos momentos de alegria que compartilhamos juntos.

Aos cunhados: **Gilson, Darci, Maria de Lourdes** e **Anúzia** pela torcida durante a realização desse trabalho.

À Tia **Zita**, por estar sempre me apoiando em todos os momentos.

Às amigas de Pós-Graduação, **Izabelly Lucena (IZA)** e **Josilma Fontana (Josi)**, por todo carinho, amizade e apoio durante a realização do trabalho, guardarei na lembrança todos os bons momentos que estivemos juntos.

Aos meus amigos do LEDBIO: **Edina Ruth, Cleide, Murilo, Ailton, Radson, Wesley, Marcelo da Mata, Leandra, Aymara, Lígia, Carlos Eduardo, Evandro** e, em especial, ao **Aderlânio** pela ajuda nas análises cromatográficas.

Aos profissionais do CENPES/UFRJ: **Arilza e Carlos Riehl**, por terem cedido, gentilmente, os equipamentos para a realização das análises do bio-óleo no Rio de Janeiro.

Aos meus amigos paraibanos e cearenses: **Paulo, Helena, Alessandra Tavares, Socorro Vargem, Andrea Pedroza, Auxiliadora Avelino, Maurício Barreto, Dorinha, Cícero Ramos, Guilherme, Célia, Flávia Teles, Germário, Erika Formiga, Natália Freitas** pelo calor de nossa amizade, pelo carinho e pelos ensinamentos.

Aos colegas do IFTO: **Cíntia, Guilherme, Nahete, Frank, Cláudia, João, Sílvia, Sebastiana** pela amizade e palavras de apoio.

Aos colegas do Laboratório de Biomassa e Biocombustíveis da UFRN: **Márcio, Aneliese, Cristian, Bruna Maria, Mayara, Beatriz e Karen**, pela convivência, colaboração e amizade.

Aos amigos do PPGEQ, Profa. **Josette, Mazinha e Medeiros**, pela amizade e apoio.

A todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

1.0 Introdução.....	01
2.0 Justificativa.....	07
3.0 Objetivos.....	11
3.1 Objetivo geral.....	12
3.2 Objetivos específicos.....	12
4.0 Revisão Bibliográfica.....	14
4.1 Lodos de Esgotos – Conceitos e características.....	15
4.2 Produção de lodo nos diversos sistemas de tratamento de esgotos.....	16
4.3 Quantidade de lodo gerado nos processos de tratamento de esgoto.....	19
4.4 Tratamento do lodo.....	23
4.5 Disposição e Aproveitamento de Lodo de Esgoto.....	30
4.5.1 Uso em Agricultura.....	30
4.5.2 Aterros Sanitários.....	33
4.5.3 Incineração.....	36
4.6 Histórico e Tipos de Pirólise.....	37
4.6.1 Experiências da Pirólise de Lodo de Esgoto.....	41
4.6.2 Fração gasosa em processo de pirólise.....	44
4.6.3 Aplicações dos Produtos da Pirólise.....	46
4.6.4 Estabilidade e envelhecimento do bio-óleo.....	47
4.6.5 Efeito das variáveis que influenciam no processo de pirólise.....	50
4.6.6 Preparo da Biomassa para uso em processo de pirólise.....	53
4.6.7 Pirólise de Biomassa em Reator de cilindro rotativo.....	54
4.7 Cinética e Análise Termogravimétrica.....	57
5.0 Materiais e Métodos.....	61
5.1 Estação de Tratamento de Esgotos Domésticos da Vila União, em Palmas, Tocantins.....	62
5.2 Coletas de amostras de lodos.....	68
5.3 Preparo das amostras de lodo bruto para os procedimentos analíticos.....	69

5.4 Procedimentos Analíticos empregados na caracterização química do lodo de esgoto.....	69
5.4.1 Análise Imediata.....	69
5.4.1.1 Umidade.....	69
5.4.1.2 Cinzas.....	70
5.4.1.3 Material volátil.....	70
5.4.2 Análise de lignina, celulose e hemicelulose.....	71
5.4.3 Poder Calorífico Superior (PCS).....	72
5.4.4 Análises Instrumentais.....	72
5.4.4.1 Análise Térmica.....	72
5.4.4.2 Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	73
5.4.4.3 Determinação de metais do lodo de esgoto.....	73
5.4.4.4 Difractometria de Raios-X (DRX).....	74
5.4.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	74
5.4.4.6 Analisador Elementar CNHS.....	74
5.5 Estudo Cinético.....	75
5.6 Planta de Pirólise de Lodo de Esgoto.....	75
5.6.1 Detalhes dos Componentes da Planta de Pirólise.....	76
5.7 Determinação do perfil de temperatura do cilindro rotativo, curva de calibração de biomassa e curva de calibração da rotação de centrifugação do lavador de gases.....	80
5.8 Ensaios de Pirólise de Lodo de Esgoto.....	81
5.9 Procedimentos de Coletas de gases para análise cromatográfica.....	86
5.10 Planejamento Experimental.....	89
5.10.1 Planejamento Experimental 2 ⁴⁻¹	89
5.10.2 Planejamento Experimental 2 ³ com ponto central.....	91
5.11 Procedimentos Analíticos empregados na caracterização química dos produtos da pirólise de lodo de esgoto.....	92
5.11.1 Procedimentos analíticos empregados na caracterização química do líquido pirolítico.....	92
5.11.1.1 Densidade, Viscosidade, pH e poder calorífico de amostras de bio-óleo....	93

5.11.1.2 Teor de Sólidos no Bio-óleo.....	93
5.11.1.3 Teor de ferro no bio-óleo.....	93
5.11.1.4 Análises Instrumentais.....	94
5.11.1.4.1 Análise através da técnica CG/EM.....	94
5.11.2 Procedimentos analíticos empregados na caracterização química do carvão.	95
5.11.3 Procedimentos empregados na caracterização química dos gases pirolíticos.	95
5.11.3.1 Caracterização química através de CG/TCD/FID.....	95
5.11.3.2 Determinação do poder calorífico da mistura gasosa.....	96
5.12 Balanço energético da pirólise de lodo de esgoto.....	96
5.12.1 Estimativa do consumo de energia na pirólise de lodos.....	97
5.12.2 Valor comercial do bio-óleo.....	98
5.12.3 Procedimento experimental adotado para a determinação do balanço energético.....	98
6.0 Resultados e Discussão.....	101
6.1 Caracterização Química da Biomassa	102
6.1.1 Análises Imediata e Elementar dos Lodos Residuais.....	102
6.1.2 Determinação dos teores de Celulose, Hemicelulose e Lignina das amostras de Lodos Residuais.....	105
6.1.3 Determinação de Metais na amostra de Lodo de Esgoto LD-1.....	106
6.1.4 Análise de Minerais e Microscopia Eletrônica de Varredura de lodo residual.	110
6.1.5 Análise de FTIR do Lodo LD-1.....	113
6.1.6 Análise termogravimétrica TG (ou ATG) e diferencial termogravimétrica DTG do Lodo LD-1.....	116
6.2 Aspectos Físicos da Planta de Pirólise.....	122
6.2.1 Perfil de Temperatura do Reator.....	122
6.2.2 Sistema de acionamento e controle da rotação do reator.....	123
6.2.3 Sistema de alimentação de biomassa.....	123
6.2.4 Rotor do condensador.....	124
6.3 Rendimento das frações obtidas durante pirólise de lodo de esgoto.....	125
6.4 Caracterização Química dos Produtos de Pirólise.....	138
6.4.1 Caracterização Química dos Líquidos de Pirólise.....	138

6.4.1.1 Reologia e análise elementar do bio-óleo.....	139
6.4.1.2 Espectroscopia no Infravermelho do bio-óleo.....	143
6.4.1.3 Cromatografia com espectrometria de massa (CG/EM) do bio-óleo.....	145
6.4.2 Caracterização do carvão.....	150
6.4.2.1 Análise Imediata e Poder Calorífico.....	150
6.4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do carvão de pirólise.....	152
6.4.2.3 Determinação de metais no carvão de pirólise.....	153
6.4.2.4 Espectroscopia no Infravermelho do carvão de pirólise.....	154
6.4.3 Balanço de metais no bio-óleo e finos de carvão.....	156
6.4.4 Caracterização dos gases obtidos da pirólise de lodo de esgoto em cilindro rotativo.....	158
6.5 Estudo Cinético da pirólise do lodo de esgoto LD – 1.....	172
6.5.1 Cálculo da energia de ativação da pirólise do lodo de esgoto LD – 1.....	172
6.6 Balanço energético da pirólise de lodo de esgoto.....	178
6.6.1 Consumo de Energia para Pirólise.....	181
6.6.2 Energia obtida do Bio-óleo.....	183
7.0 Conclusões e Recomendações.....	185
Referências.....	192

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1 - Seqüência de processos na digestão anaeróbia.....	28
Figura 5.1 - Desenho esquemático das atividades desenvolvidas.....	62
Figura 5.2 - Desenho esquemático da ETE Vila União.....	63
Figura 5.3 - Tratamento preliminar da ETE.....	63
Figura 5.4 - Caixa de areia da ETE.....	64
Figura 5.5 - Caixa de gordura da ETE.....	64
Figura 5.6 - Estação elevatória de esgotos da ETE.....	65
Figura 5.7 - Tratamento Biológico em Reator UASB.....	66
Figura 5.8 - Queimador de biogás da ETE.....	66
Figura 5.9 - Lagoa Facultativa da ETE.....	67
Figura 5.10 - Tratamento do lodo biológico em leitos de secagem.....	67
Figura 5.11 - Coleta e secagem de lodo anaeróbio de Reator UASB.....	68
Figura 5.12- Método para determinação de hemicelulose, celulose e lignina de amostras de lodos residuais.....	71
Figura 5.13- Desenho esquemático da planta de pirólise usada no processamento de Lodo de Esgoto.....	76
Figura 5.14- Sistema de alimentação de biomassa: (a) silo de alimentação, (b) entrada de biomassa através da rosca sem-fim, (c) mola helicoidal para transporte de biomassa e (d) controlador de vazão do gás de arraste.....	77
Figura 5.15- Reator empregado na pirólise de lodo de esgoto doméstico: (a) limpeza do reator e (b) forno bipartido a uma temperatura de 510 °C.....	78
Figura 5.16- Sistema de separação de sólidos: (a) separador com chicana e (b) separadores em série sem chicanas.....	79
Figura 5.17- Condensação e recuperação de líquidos pirolíticos.....	80
Figura 5.18- Procedimento experimental utilizado na pirólise de lodo de esgoto em reator do tipo cilindro rotativo.....	82
Figura 5.19- Armazenamento de amostras de produtos da pirólise de lodo de esgoto: (a) e (b) bio-óleo e (c) carvão.....	84
Figura 5.20- Local de coleta de gases na planta pirolítica.....	85

Figura 5.21- Perdas de materiais no sistema de pirólise: (a) aglomeração de carvão na mola helicoidal, (b) carvão nos separadores de sólidos, (c) acúmulo de sólidos e bio-óleo na entrada do sistema de lavagem de vapores e (d) bio-óleo perdido na tubulação de escoamento de líquido.....	86
Figura 5.22- Dispositivo usado na coleta de gás produzido durante a pirólise de lodo de esgoto em reator do tipo cilindro rotativo.....	87
Figura 5.23- Procedimento experimental utilizado na coleta da fração gasosa da pirólise de lodo de esgoto em cilindro rotativo.....	88
Figura 5.24- Representação do planejamento experimental utilizado na pirólise do lodo (planejamento fatorial 2^{4-1}).....	89
Figura 5.25- Representação do planejamento fatorial 2^3 com ponto central na pirólise de lodo de esgoto.....	91
Figura 5.26- Esquema adotado na pirólise de lodo de esgoto durante o balanço energético.....	99
Figura 5.27- Separação dos líquidos de pirólise: (a) extrato-ácido puro, (b) extrato-ácido e diclorometano e (c) mistura de extrato-ácido e bio-óleo em diclorometano.....	100
Figura 6.1- Tipos de cinzas obtidas de amostras de lodos residuais: (a) geradas do Lodo LD-1, (b) obtidas de LD-12.....	104
Figura 6.2- Espectros obtidos por EDS de lodo de esgoto doméstico LD-1.....	107
Figura 6.3- Difatograma do Lodo Residual LD-1, da ETE Vila União.....	111
Figura 6.4- Difatograma do Lodo Residual LD-6, da ETE Vila União.....	111
Figura 6.5- Microfotografias do Lodo LD-1, obtidas com MEV, com magnificações de: (a) 200, (b) 500, (c) 1000 e (d) 5000x.....	112
Figura 6.6- Espectro de FTIR de lodo de esgoto doméstico.....	113
Figura 6.7- Curva TG do lodo residual, LD-1, obtido de reator UASB, em Palmas (TO).....	117
Figura 6.8- Curva DTG do lodo residual, LD-1, obtido de reator UASB, em Palmas (TO).....	117
Figura 6.9- Perfil Calorimétrico do lodo residual, LD-1, obtido de reator UASB, em Palmas.....	120

Figura 6.10- Perfil de temperatura do reator do tipo cilindro rotativo.....	123
Figura 6.11- Curva de calibração de alimentação de biomassa.....	124
Figura 6.12- Rotação de centrifugação do sistema de condensação da planta de pirólise.....	125
Figura 6.13- Diagrama de Pareto do fatorial 2^{4-1} para a obtenção de carvão.....	127
Figura 6.14- Diagrama de Pareto do fatorial 2^{4-1} para a obtenção de líquidos.....	127
Figura 6.15- Diagrama de Pareto do fatorial 24-1 para a obtenção de gases.....	128
Figura 6.16- Superfície de Resposta para a obtenção de carvão a partir da pirólise de lodo residual, com os fatores Temperatura (Temp) e Vazão de Inerte (Vaz).....	131
Figura 6.17- Superfície de Resposta para a obtenção de líquidos a partir da pirólise de lodo residual, com os fatores Temperatura (Temp) e Vazão de Inerte (Vaz).....	134
Figura 6.18- Superfície de Resposta para a obtenção de gases a partir da pirólise de lodo residual, com os fatores temperatura (Temp) e vazão de gás inerte (Vaz)...	137
Figura 6.19- Superfície de Resposta para a obtenção de gases a partir da pirólise de lodo, com os fatores temperatura (Temp) e Frequência de rotação (F Rot).....	137
Figura 6.20- Espectro de FTIR do bio-óleo obtido da pirólise do lodo em cilindro rotativo.....	144
Figura 6.21- Percentual de áreas dos cromatogramas em função dos grupos funcionais constituintes do bio-óleo.....	146
Figura 6.22- Mecanismo completo das reações de pirólise de triacilglicerídeos.....	148
Figura 6.23- Mecanismo de formação de hidrocarbonetos poliaromáticos no bio-óleo.....	150
Figura 6.24- Imagens captadas por microscopia eletrônica de varredura de amostras de carvão de pirólise com aumentos de: (a) Escala de 100 μm , (b) Escala de 50 μm , (c) Escala de 50 μm e (d) Escala de 20 μm	152
Figura 6.25- Espectro FTIR do carvão obtido de pirólise de lodo de esgoto em reator de cilindro rotativo a 600 $^{\circ}\text{C}$	156
Figura 6.26- Recuperação do ferro total nas frações de pirólise de lodo de esgoto...	157
Figura 6.27- Representação do Diagrama de Pareto para a obtenção de gás H_2 a partir da pirólise de lodo residual.....	162

Figura 6.28- Valores observados versus valores previstos, para a obtenção de gás H_2 a partir da pirólise de lodo residual.....	164
Figura 6.29- Superfície de Resposta para a obtenção de gás H_2 a partir da pirólise de lodo residual, com os fatores Temperatura (Temp) e Vazão de Inerte (Vaz).....	165
Figura 6.30- Superfície de Resposta para a obtenção de gás H_2 a partir da pirólise de lodo residual, com os fatores Temperatura (Temp) e Frequência de Rotação de gases (F Rot).....	165
Figura 6.31- Reações de descarboxilação e descarbonilação em processo de pirólise de lodo residual.....	166
Figura 6.32- Composição da fase gasosa originada do processo de pirólise de lodo anaeróbio em função da temperatura.....	167
Figura 6.33- Representação do Diagrama de Pareto para a obtenção de gás CO_2 a partir da pirólise de lodo residual.....	169
Figura 6.34- Representação do Diagrama de Pareto para a obtenção de gás CO a partir da pirólise de lodo residual.....	170
Figura 6.35- Curva TG do lodo residual, LD-1, com diferentes razões de aquecimento, com o agente catalítico USY.....	172
Figura 6.36- Curva TG do lodo residual, LD-1, com diferentes razões de aquecimento, sem catalisador.....	173
Figura 6.37- Curva DTG do lodo residual, LD-10, com razões de aquecimento 5, 10 e 20 °C/min, com catalisador.....	174
Figura 6.38- Curva DTG do lodo residual, LD-10, com razões de aquecimento 5, 10 e 20 °C/min, sem catalisador.....	174
Figura 6.39- Energia de ativação da reação de pirólise termoquímica e termocatalítica de lodo de esgoto.....	178
Figura 6.40- Balanço de energia da pirólise de lodo de esgoto.....	184

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Origem dos principais subprodutos sólidos gerados no tratamento de esgotos.....	16
Tabela 4.2 - Quantidade de lodo produzido nos sistemas de tratamento de esgoto..	23
Tabela 4.3 - Teor de sólidos no lodo de acordo com o tipo de estabilização e deságüe.....	25
Tabela 4.4 - Temperatura e tempo de contato para a destruição de alguns organismos.....	29
Tabela 4.5 - Teor de Nutrientes e carbono em diversos tipos de biossólidos no Brasil (% de matéria seca).....	31
Tabela 4.6 – Percentual de remoção de metais pesados em estações de tratamento de esgotos.....	32
Tabela 4.7 - Poder calorífico de diferentes tipos de lodos de esgotos.....	37
Tabela 4.8 - Variantes do Processo de Pirólise.....	40
Tabela 4.9 - Rendimentos dos produtos de processos de pirólise de lodos de esgotos.....	43
Tabela 4.10 - Rendimento das frações obtidas no processo de pirólise a 1000°C.....	43
Tabela 4.11 - Rendimento das fases de pirólise de lodo.....	44
Tabela 4.12 - Composição dos gases da pirólise de lodo de esgoto a 500 °C.....	45
Tabela 5.1 - Níveis dos Fatores empregados no Planejamento Experimental 2^{4-1} , durante a Pirólise de Lodo de Esgoto.....	90
Tabela 5.2 - Ordem dos experimentos empregados no planejamento fatorial 2^{4-1}	90
Tabela 5.3 - Níveis dos Fatores empregados no Planejamento Experimental 2^3 , durante a análise dos principais gases obtidos na pirólise de Lodo de Esgoto.....	91
Tabela 5.4 - Ordem dos experimentos empregados no planejamento fatorial 2^3	92
Tabela 5.5 - Condições cromatográficas empregadas na análise do bio-óleo.....	95
Tabela 5.6 - Condições operacionais do CG/TCD/FID utilizadas na análise da composição gasosa do processo de pirólise de lodo de esgoto.....	96
Tabela 6.1 - Resultados das análises Gravimétricas e Elementar das amostras de lodos de esgotos.....	103

Tabela 6.2 - Teores de Celulose, Hemicelulose e Lignina em amostras de Lodos Residuais de Estação de Tratamento de Esgoto Doméstico.....	106
Tabela 6.3 - Metais encontrados na amostra de Lodo LD-1, da ETE Vila União (Palmas), através da Técnica Analítica Espectrometria de Raios-X de Energia Dispersiva.....	107
Tabela 6.4 - Determinação Quantitativa de alguns metais de amostra de Lodo LD-1, de Reator UASB, usando Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP – OES).....	109
Tabela 6.5 - Variação de massa e intervalos de temperaturas obtidos das curvas TG/DTG da amostra de Lodo Residual LD-1.....	118
Tabela 6.6 - Temperatura de devolatilização de compostos e grupos orgânicos.....	119
Tabela 6.7 - Resultados do Planejamento 2^{4-1} obtidos para as frações sólida, líquida e gasosa durante a pirólise de lodo de esgoto em cilindro rotativo.....	126
Tabela 6.8 - Coeficientes de Regressão do Planejamento 2^{4-1} obtidos da produção de carvão em sistema de pirólise de lodo de esgoto, em intervalo de 95% de confiança....	129
Tabela 6.9 - ANOVA para a produção de carvão em processo de pirólise de lodo de esgoto em cilindro rotativo.....	130
Tabela 6.10 - Coeficientes de Regressão do Planejamento 2^{4-1} obtidos da produção de líquidos pirolíticos em sistema de pirólise de lodo de esgoto, em intervalo de 95% de confiança.....	132
Tabela 6.11 - ANOVA para a produção de líquidos em processo de pirólise de lodo de esgoto em cilindro rotativo.....	133
Tabela 6.12 - Coeficientes de Regressão do Planejamento 2^{4-1} obtidos da produção de gases pirolíticos em sistema de pirólise de lodo de esgoto, em intervalo de 95% de confiança.....	135
Tabela 6.13 - ANOVA para a produção de gases em processo de pirólise de lodo de esgoto em cilindro rotativo.....	136
Tabela 6.14 - Caracterização do bio-óleo obtido da pirólise de lodo de esgoto.....	139
Tabela 6.15 – Principais compostos orgânicos presentes no bio-óleo obtido em cilindro rotativo a 550 °C.....	145
Tabela 6.16 - Análises imediata e poder calorífico das amostras de carvão.....	151

Tabela 6.17 - Metais pesados em amostras de carvão obtidas em processo de pirólise de lodo de esgoto.....	153
Tabela 6.18 - Resultados do Planejamento 2^3 com ponto central durante a obtenção de gases em processo de pirólise de lodo de esgoto em cilindro rotativo.....	159
Tabela 6.19 - Coeficientes de Regressão do Planejamento 2^3 com ponto central, obtidos da produção de H_2 em sistema de pirólise de lodo de esgoto, em intervalo de 95% de confiança.....	161
Tabela 6.20 - ANOVA para a produção de gás H_2 em processo de pirólise de lodo de esgoto em cilindro rotativo.....	163
Tabela 6.21 - ANOVA para a produção de gás CO_2 em processo de pirólise de lodo de esgoto em cilindro rotativo.....	168
Tabela 6.22 - ANOVA para a produção de gás CO em processo de pirólise de lodo de esgoto em cilindro rotativo.....	169
Tabela 6.23 - Poder calorífico da fração gasosa obtida na pirólise de lodo de esgoto....	171
Tabela 6.24 – Valores de alfa para diferentes taxas de aquecimento, com e sem catalisador, para fins da estimativa do cálculo da energia de ativação.....	176
Tabela 6.25 - Energia de ativação do lodo de esgoto para intervalos de valores do grau de expansão da conversão para os processos termoquímico e termocatalítico.....	177
Tabela 6.26 - Características físico-químicas dos lodos estudados.....	179
Tabela 6.27 - Rendimentos dos produtos obtidos durante o processo de pirólise.....	180
Tabela 6.28 - Valor econômico líquido do bio-óleo obtido em processo de pirólise de lodo de esgoto.....	183

NOMENCLATURA

ABNT– Associação Brasileira de Normas Técnicas

ATP – Adenosina Trifosfato

C – Carbono

CF – Carbono Fixo

CG – Cromatografia gasosa

CNH – Análise Elementar de Carbono, Nitrogênio e Hidrogênio

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

$C_{p_{\text{água}}}$ -capacidade calorífica da água

$C_{p_{\text{lodo}}}$ - capacidade calorífica dos sólidos no lodo

CTGAS-ER –Centro de Tecnologias do Gás e Energias Renováveis

DQO – Demanda Química de Oxigênio

DQOmet – Demanda Química de Oxigênio metabolizada

DRX - Difractometria de Raios-X

DTG – Termogravimetria Derivada

DTGmax – Máxima taxa de perda de peso do evento

E - Energia aparente de ativação

EDS - energia Dispersiva de Raios-X

EM – Espectrometria de Massa

EPA - Agência de Proteção Ambiental Americana

ETE – Estação de Tratamento de Esgoto

F Bio – Vazão mássica de biomassa

f_{cv} – fator de conversão

FDA - Fibra em detergente ácido

FDN – Fibra em detergente neutro

FID – Detector de Ionização de Chama

F Rot – Frequência de rotação

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier

ICP – OES -Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado

k_o - fator pré-exponencial

LD – Lodo

LQ – Líquido pirolítico

LTC – Tecnologia de Conversão à Baixa Temperatura

m_{bio} – massa de bio-óleo recuperado

m_{bm} – massa de biomassa consumida no ensaio

m_c – massa de carvão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

m_g – massa de gás

M_{lodo} - massa de lodo

m_{pd} – massa de perdas diversas

η_{bio} – rendimento de bio-óleo

η_c – rendimento do carvão

η_g – rendimento de gases

o-C₂ – hidrocarboneto insaturado

OPEP – Organização dos Países Exportadores de Petróleo

PCBs - Bifenilas policloradas

PCS – Poder Calorífico Superior

pH – potencial hidrogeniônico

$Q_{pirólise}$ - Energia para quebras moleculares

$Q_{secagem}$ – Calor de Secagem

$Q_{temperatura}$ - Energia para elevação de temperatura

Q_{Total} – Calor Total

R - constante universal dos gases

RMSP - Região Metropolitana de São Paulo

RSM - Resíduo sólido municipal

SABESP – Companhia de Saneamento de São Paulo

SANEATINS – Companhia de Saneamento do Tocantins

SANEPAR – Companhia de Saneamento do Paraná

ST – Sólidos Totais

SVS – Sólidos Voláteis em Suspensão

TCD – Detector de Condutividade Térmica

Temp - Temperatura

Tf – Temperatura final do evento

TG – Termogravimetria

THMS – Trihalometanos

Ti – Temperatura inicial do evento

Tmax – Temperatura de derivada zero

UASB - Reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo

UFRN – Universidade Federal do Rio Grande do Norte

UFT – Universidade Federal do Tocantins

Vaz – Vazão de inerte

W - fração de água no lodo

Yae - coeficiente de rendimento em ambiente aeróbio

Yan,max – coeficiente de rendimento em ambiente aeróbio máximo

α – conversão

β - razão de aquecimento

ΔH_{vap} - calor latente de vaporização da água

ΔT - gradiente de temperatura

ΔW_v – Perda de massa no intervalo de temperatura do evento

Capítulo 1

Introdução

1. INTRODUÇÃO

A geração e o uso eficiente da energia se apresentam como um dos grandes desafios da sociedade deste século. A atual matriz energética mundial é baseada principalmente em fontes não renováveis, tendo como principal matéria-prima o petróleo, principalmente após a revolução industrial. Atualmente as reservas comprovadas de petróleo do mundo somam 1,14 trilhões de barris, 78% dos quais localizados no subsolo dos países do cartel OPEP (Organização dos Países Exportadores de Petróleo). Mantido o atual nível de consumo, tais reservas permitem suprir a demanda mundial por somente 40 anos. Aliado a isso, a emissão de gases de efeito estufa ocasionada pelo uso das fontes de energia não renováveis pode provocar mudanças climáticas globais causando grande impacto ambiental. Dessa forma, a busca de fontes de energia alternativas, principalmente aquelas renováveis, é de fundamental importância para a preservação do planeta (Bridgwater, 2011).

Dentre as alternativas energéticas, a biomassa destaca-se no panorama brasileiro pelo seu enorme potencial de aproveitamento para a matriz energética. As condições climáticas regionais favorecem a produção desse insumo de modo a satisfazer consideráveis níveis de demanda. Esse é um dos principais fatores que justifica o interesse na pesquisa referente à produção de biocombustíveis a partir da biomassa. Conseqüentemente é oportuno o desenvolvimento de tecnologias e processos aperfeiçoados de conversão térmica aplicados a estes materiais, visto que parte considerável do potencial dos biocombustíveis no Brasil não está sendo aproveitada do ponto de vista energético (Ribeiro, 2007).

A biomassa compreende toda a matéria orgânica vegetal que é produzida através da fotossíntese, tais como: culturas e resíduos agrofloretais e a matéria orgânica contida nos rejeitos domésticos e industriais. A energia desses materiais tem origem nas transformações energéticas a partir da radiação solar. Esse potencial energético pode ser liberado diretamente através da queima por combustão da biomassa ou processada com a geração de outras fontes energéticas mais adequadas tais como o álcool, o carvão vegetal e o bio-óleo. A biomassa é reconhecida por

muitos pesquisadores da área energética como uma das mais relevantes novas formas de energia para produção de eletricidade tendendo a um crescente uso. Nos últimos tempos, tem-se focalizado atenção em identificar as espécies convenientes da biomassa, que possam proporcionar opções para substituir as fontes convencionais de energia provenientes de combustíveis fósseis (Fontes, 2011).

O lodo de esgoto, biomassa utilizada nessa pesquisa, tem sido estudado como matéria-prima potencial para obtenção de biocombustível, sendo o termo “lodo” usado para designar os subprodutos sólidos do tratamento de esgotos (Vieira, 2000).

O lodo doméstico é uma mistura heterogênea complexa de materiais orgânicos e inorgânicos (Metcalf e Eddy, 2002). Os sólidos do lodo normalmente contêm 60-80% de matéria orgânica. Os materiais orgânicos deste resíduo são compostos de 20-30% de proteína bruta, 6-35% de gorduras e 8-15% de carboidratos (Eckenfelder, 2000). Apesar do lodo de esgoto conter vários materiais valiosos, muitas vezes é descartado como um resíduo indesejável e de valor inestimável. Mondala *et al.*, (2009) citam que o lodo é constituído predominantemente de proteínas e carboidratos e que a fração lipídica do resíduo pode ser empregada para a produção de biodiesel através do processo de transesterificação. O lodo de esgoto é constituído por uma grande variedade de grupos funcionais (ácido, álcool, amina, amida, nitrila, cetona, hidrocarbonetos). Essas estruturas orgânicas possuem potencial energético elevado e podem ser recuperadas em processos térmicos.

Várias tecnologias estão sendo desenvolvidas e representam alternativas viáveis para o aproveitamento do lodo residual. Dentre essas alternativas, citam-se: a pirólise, a oxidação úmida e o processo de gaseificação.

A pirólise é um processo endotérmico que consiste em aquecer a biomassa (normalmente entre 300°C e 600°C), na “quase-ausência” de ar, com a formação de vapores, que ao serem resfriados produzem um líquido que é normalmente indicado como bio-óleo, finos de carvão e gases pirolíticos não condensáveis, que podem ser usados para gerar calor e energia para o processo em si, ou para o mercado local. Muitos autores recuperaram os grupos funcionais do

lodo residual no bio-óleo obtido durante a pirólise do material (Leal, 2010; Fonts *et al.*, 2009; Sánchez *et al.*, 2009; Pokorna *et al.*, 2009). Os principais componentes gasosos do processo de pirólise de lodo de esgoto são: hidrogênio (H_2), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) e outros hidrocarbonetos (C_2 , C_3 , C_4 , C_5 e C_6). O poder calorífico da fração gasosa é influenciado pela evolução dos hidrocarbonetos durante a pirólise do lodo residual, existindo uma relação direta entre a composição de hidrocarbonetos e o poder calorífico da mistura gasosa (Inganzo *et al.*, 2002). Misturas gasosas com cadeias carbônicas longas possuem poder calorífico mais elevado. Pokorna *et al.*, (2009) relatam o valor de 13000 kJ/m^3 para a fração gasosa obtida durante a pirólise de lodo de esgoto em reator de leito fixo.

São citados na literatura, vários tipos de reatores de pirólise de biomassa, entre eles incluem: leito fixo, leito fluidizado borbulhante e circulante, ablativo e a vácuo. Destes, o leito fluidizado tem-se destacado como o melhor em rendimento de bio-óleo. Fontes (2011) e Figueiredo (2011) pirolisaram serragem e fibra de coco, respectivamente, em reator do tipo cilindro rotativo. Segundo esses autores, esse tipo de reator apresenta algumas variáveis em relação a outros reatores convencionalmente utilizados, permitindo modificar a forma de transferência de massa e calor entre as fases, bem como facilitar a razão de contato gás-sólido, devido à dinâmica de movimentação das partículas de biomassa dentro do leito rotativo.

Nessa pesquisa foi investigada a pirólise de lodo de esgoto em reator do tipo cilindro rotativo em regime contínuo, direcionando a obtenção de um maior rendimento da fração gasosa do processo visando aplicação industrial. O lodo utilizado foi produzido em reator anaeróbio UASB (cerca de $40 \text{ m}^3/\text{mês}$) da estação de tratamento de esgoto Vila União, localizada na cidade de Palmas (TO). Atualmente esse material é desidratado em leitos de secagem e disposto em terreno nas vizinhanças da estação de tratamento. Esse tipo de disposição final do lodo tem como grande desvantagem o acúmulo no solo de metais pesados, microrganismos patogênicos e substâncias orgânicas tóxicas. No processo de degradação térmica do lodo, além dos gases foram estudadas outras frações como o bio-óleo e os finos de carvão.

Um dos grandes problemas enfrentados com o bio-óleo obtido da pirólise de biomassa é a sua instabilidade quanto às propriedades físico-químicas, em particular a viscosidade e a

composição, que variam quando do armazenamento desse produto limitando assim a sua aplicação industrial. Desta forma, tem-se recomendado na literatura (Bridgwater, 2003; Garcia-Pérez *et al.*, 2006; Almeida, 2008) que o tratamento termocatalítico dos vapores da biomassa tem conduzido a um bio-óleo com composição reduzida em compostos oxigenados, o que vem a minimizar as reações secundárias, dando maior estabilidade ao bio-óleo favorecendo uma aplicação mais nobre desse produto. Desta forma, no presente trabalho, procurou-se dar “start – up” nesse processo, avaliando a energia de ativação da reação nas condições não isotérmicas.

Os assuntos tratados nesta tese estão resumidamente descritos a seguir em ordem cronológica de desenvolvimento.

▫ **Capítulos 1, 2 e 3 – Introdução, Justificativa e Objetivos:**

Apresentação do tema abordado e a importância do trabalho na temática das fontes renováveis de energia, sendo focado nesses capítulos iniciais, o uso do lodo de esgoto como matéria-prima na obtenção de biocombustíveis a partir da aplicação da pirólise do resíduo e as metas a serem atingidas durante a pesquisa.

▫ **Capítulo 4 – Revisão de Literatura:**

Levantamento bibliográfico da produção, caracterização, aproveitamento e destinação final do lodo de esgoto. Abordagem da pirólise do resíduo, as principais variáveis que influenciam e os produtos obtidos no processo.

▫ **Capítulo 5 – Materiais e Métodos:**

Neste capítulo se detalham os materiais e os métodos utilizados para o desenvolvimento da pesquisa experimental: Caracterização da biomassa, experimentos realizados na unidade pirolítica, caracterização dos produtos obtidos e balanço de energia do processo. Através de análise termogravimétrica foi determinada a energia de ativação da reação de pirólise de lodo em presença de um catalisador e comparado ao processo termoquímico.

▫ **Capítulo 6 – Resultados e Discussão:**

São apresentados os resultados obtidos na forma de dados numéricos, de modelos estatístico e matemático, correlações e de gráficos. A discussão dos resultados se deu através da análise crítica do autor fundamentada em dados reportados na literatura.

▫ **Capítulo 7 – Conclusões e Recomendações:**

Apresentação das conclusões acerca da investigação realizada, considerando as metas propostas no início do trabalho. Também são sugeridas algumas recomendações para trabalhos futuros.

Referências

Teses, dissertações, artigos de periódicos, livros, anais de congressos, relatórios e sites pesquisados durante a pesquisa.

Capítulo 2

Justificativa

2. JUSTIFICATIVA

A gestão adequada de lodos residuais produzidos em estações de tratamento de esgotos vem se tornando preocupação crescente na sociedade moderna. Embora significativos avanços tenham ocorrido nas últimas décadas com respeito à redução da geração de bio sólidos, principalmente nos países desenvolvidos, a solução para os problemas desses rejeitos constitui ainda um dos maiores desafios da humanidade para o século XXI.

O uso do lodo de esgoto como matéria-prima na obtenção de biocombustíveis a partir da aplicação de processo térmico, apresenta-se como uma alternativa ambientalmente viável, que tem como vantagens o fato de prevenir impactos ambientais futuros, advindos da disposição incorreta do lodo de esgoto no meio ambiente, e por possibilitar a obtenção de um produto de valor econômico, como o bio-óleo e gases combustíveis, transformando assim um resíduo a ser descartado em matéria-prima. Esta alternativa de uso do lodo de esgoto sanitário resolveria então dois problemas simultâneos: o de disposição do lodo de esgoto das ETEs (de ordem ambiental) e o de geração de energia (de ordem sócio-econômica).

De acordo com o Plano Decenal de Expansão de Energia – PDE, estudo produzido pela Empresa de Pesquisa Energética – EPE e Ministério de Minas e Energia, o percentual de participação do conjunto das fontes renováveis de energia (hidráulica, eólica, etanol, biomassa, entre outras) vai aumentar na matriz energética brasileira nos próximos dez anos. A presença destes recursos, que somou 44,8% em 2010, chegará a 46,3% em 2020 (EPE, 2011). Atualmente a grande vantagem na utilização de produtos derivados de biomassa em processos térmicos, é decorrente do fato dessa matéria-prima ser de origem renovável, apresentando ciclo fechado de carbono, reduzindo emissões de CO₂, compostos de enxofre, de nitrogênio e outros produtos ambientalmente nocivos.

Os gastos para a produção de petróleo e gás natural para fins energéticos se intensificaram nos últimos anos. Segundo Petrobras (2009) o custo médio de investimento por barril refinado de

petróleo subiu no mundo entre 2005 e 2008, passando de US\$ 20 mil para US\$ 50 mil por barril, devido às novas tecnologias incorporadas para o tratamento da emissão de gases e à alta dos preços de serviços e equipamentos em função do aquecimento da indústria do petróleo até meados de 2008. Silva *et al.*, (2010) citam que o custo médio de extração tem evoluído de forma significativa, tendo a diferença dos custos aumentado de US\$2,21/barril em 1999 para US\$16,82/barril em 2008, o que representa uma elevação de 661%. Filgueiras (2009) relata a evolução dos preços médios do gás natural no Brasil nos últimos 10 anos. Segundo a pesquisadora, observa-se um aumento acumulado de 342% no preço do gás devido à política adotada pelo governo brasileiro com relação à liberação dos preços do combustível.

Dentre as tecnologias utilizadas para aproveitamento de biomassas, a pirólise apresenta muitas vantagens comparadas às demais. Esse tipo de tratamento térmico tem como objetivo principal obter produtos com densidade energética mais alta e melhores propriedades do que àquelas da biomassa inicial. Esses produtos podem ser usados para abastecer energeticamente o próprio processo ou serem comercializados como produtos químicos ou combustíveis. Os principais produtos obtidos durante a pirólise de biomassa são o bio-óleo (líquido), o carvão (sólido) e a fração gasosa. Devido a seus poderes energéticos, esses materiais obtidos possuem utilizações potenciais diversas (Pedroza *et al.*, 2011).

O emprego do lodo residual em processo térmico contribui para a diversificação do plano energético brasileiro. O bio-óleo advindo do processo possui em sua constituição química hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos aromáticos, ácidos graxos, nitrilas aromáticas e esteróides. Esse líquido apresenta alto poder calorífico e ausência de compostos sulfurados, o que aponta para a possibilidade de aplicação deste produto como biocombustível. O bio-óleo pode ser utilizado em substituição do óleo diesel em caldeiras, ligantes na fabricação de briquetes siderúrgicos, emulsões para asfalto, aditivos de gasolina e óleo – diesel. Além disso, com o bio-óleo é possível produzir compostos para aditivos e aroma de alimentos como a alilsiringol (que custa US\$ 1000,00 por kg), siringaldeído e siringol (ambos custam US\$ 400,00 por kg). A fração gasosa obtida através da pirólise do lodo residual possui alto poder calorífico e é composta por hidrocarbonetos de até 6 carbonos, hidrogênio, CO e CO₂. 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). A fase gasosa pode ser utilizada como fonte de aquecimento em fornos, caldeiras, fornos de cal, fornos cerâmicos, turbinas a gás, geradores de vapor, etc. O carvão também pode ser empregado na remoção de metais pesados e substâncias orgânicas tóxicas de efluentes, substituindo o carvão ativado comercial. Além disso, podem ser utilizados em caldeiras e fornos tubulares, fornos comerciais (pizzaria, padaria, etc) e uso doméstico (lareiras e churrasqueiras). Diferentemente das composições do gás natural e diesel comercializados no Brasil, o bio-óleo e a fração gasosa produzidos no processo de pirólise de lodo residual apresentam baixos níveis de compostos sulfurados, o que mostra a importância da investigação dessas novas fontes de energia segundo o aspecto ambiental.

A dinâmica da pirólise de lodo de esgoto em cilindro rotativo ainda não foi estudada em outros trabalhos. Essa pesquisa se propõe a informar dados experimentais que venham contribuir para o esclarecimento do funcionamento desse tipo de reator pirolítico. Pesquisas desenvolvidas com outros tipos de biomassa mostram a viabilidade da utilização do cilindro rotativo na obtenção de biocombustíveis com qualidade, estabilidade na composição e propriedades físico-químicas e acordo com a regulamentação da Agência Nacional de Petróleo (ANP).

Assim, a pesquisa da aplicação do processo de pirólise ao lodo de esgoto anaeróbio produzido em Palmas-TO para obtenção de biocombustíveis, mostra-se como uma importante alternativa de aproveitamento e agregação de valor ao resíduo ao transformá-lo em matéria-prima de processos.

Capítulo 3

Objetivos

3. OBJETIVOS

3.1 - Objetivo Geral:

- Produzir, a partir do tratamento térmico do lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo, biocombustíveis visando aplicação industrial.

3.2 - Objetivos Específicos:

- Determinar as características químicas do lodo de esgoto usado no experimento;
- Avaliar a energia de ativação da reação da degradação termoquímica e termocatalítica do lodo de esgoto através de análise termogravimétrica;
- Tratar piroliticamente o lodo originado no reator UASB da estação de tratamento de esgoto doméstico;
- Avaliar e caracterizar as fases líquida, sólida e gases produzidas na reação de pirólise do lodo;
- Obter o balanço energético do processo de pirólise de lodo de esgoto, levando em consideração a energia recuperada no bio-óleo;
- Determinar o modelo estatístico que represente a formação de produtos gasosos, líquidos e sólidos durante a pirólise de lodo de esgoto;

- Desenvolver o balanço de massa macroscópico do processo levando em consideração as frações obtidas durante a pirólise de lodo de esgoto realizada em reator do tipo cilindro rotativo.

Capítulo 4

Revisão Bibliográfica

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Lodos de Esgotos – Conceitos e características

Nas áreas urbanas os principais agentes poluidores de águas são os esgotos, que na maioria das vezes são lançados diretamente nos corpos de água. Frente à degradação intensa dos recursos hídricos, os esgotos de diversas cidades brasileiras vêm sendo tratados em estações de tratamento de esgoto (ETEs), que operam com diferentes sistemas tecnológicos. Nestes sistemas de tratamento de águas residuárias, a água retorna aos mananciais com bom grau de pureza. No entanto, ocorre a geração de um resíduo semi-sólido, pastoso e de natureza predominantemente orgânica, chamado de lodo de esgoto (Andrade, 1999). A destinação deste lodo residual que é gerado nas ETEs é um grande problema ambiental para as empresas de saneamento, públicas ou privadas (Metcalf e Eddy, 2002).

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

O termo “lodo” tem sido utilizado para designar os subprodutos sólidos do tratamento de esgotos. Nos processos biológicos de tratamento, parte da matéria orgânica é absorvida e convertida, fazendo parte da biomassa microbiana, denominada genericamente de lodo biológico ou secundário, composto principalmente de sólidos biológicos. O termo biossólido é utilizado apenas quando o lodo apresenta características que permitam o seu uso agrícola (Andreoli *et al.*, 2006).

Embora o lodo biológico normalmente seja o resíduo produzido em maior quantidade em uma ETE, outros tipos de sólidos são retidos em diferentes operações nas estações de tratamento de esgotos, conforme Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Origem dos principais subprodutos sólidos gerados no tratamento de esgotos

Subproduto Sólido Gerado	Origem do Resíduo na ETE
Sólidos Grosseiros	Grade
Areia	Desarenador
Escuma	Desarenador, decantador primário, decantador secundário, reator anaeróbio e lagoa de estabilização
Lodo primário	tanque séptico e decantador primário
Lodo biológico aeróbio (não estabilizado)	lodos ativados convencional e reatores aeróbios com biofilme (alta carga)
Lodo biológico aeróbio (estabilizado)	lodos ativados – aeração prolongada e reatores aeróbios com biofilme (baixa carga)
Lodo biológico anaeróbio (estabilizado)	Lagoas de estabilização, Reatores UASB e Filtros anaeróbios
Lodo químico	Decantador primário com precipitação química e Lodos ativados com precipitação de fósforo

Fonte: Andreoli *et al*, 2006; Metcalf e Eddy, 2002.

4.2 Produção de lodo nos diversos sistemas de tratamento de esgotos

Hossain, Strezov e Nelson (2009) citam que a produção de lodo de esgoto no Reino Unido chegou a quase 1 milhão de m³/ano, 50 milhões de m³/ano na Alemanha, 4,2 milhões de m³/ano na Suíça e 170 mil m³/ano em Singapura. Em Sydney a produção do resíduo atinge 190 mil toneladas/ano, atualmente.

Segundo Barneto *et al.*, (2009), em 2005, a produção espanhola de lodo de esgoto foi de 1.120.000 toneladas de matéria seca. Seu uso principal foi a disposição no solo (725.000 toneladas).

WEF (2002) cita que a produção de lodo de esgoto nos Estados Unidos em 2002 foi de 6,2 milhões de toneladas (base seca). De acordo com Khai (2007), metade do lodo de esgoto produzido nos Estados Unidos é aplicado ao solo. Na comunidade européia, mais de 30% do lodo de esgoto produzido é utilizado como fertilizante na agricultura.

Atualmente, cerca de 0,25 milhões de toneladas (peso seco) de lodo de esgoto são produzidos anualmente na Austrália, sendo que um terço do biossólido é aplicado na agricultura (Molloy *et al.*, 2005).

Estima-se que a produção de lodo no Brasil está entre 150 a 220 mil toneladas de matéria seca por ano. Considerando que apenas 30% da população urbana têm seu esgoto devidamente coletado e tratado, é de se esperar que a geração de lodo superaria 400 mil toneladas de lodo por ano caso os esgotos fossem totalmente tratados no país (Soares, 2004). Segundo Andreoli (2002), a ampliação dos serviços de coleta de esgoto tem um potencial para multiplicar a produção desse resíduo no Brasil em 3 a 4 vezes.

No estado de São Paulo, onde se concentra a maior parte das estações de tratamento de esgotos, já se ultrapassou há alguns anos a produção de 100 toneladas de lodo seco por dia (Oliveira, 2000). Na região metropolitana de São Paulo, de acordo com a SABESP (2001), a produção diária das cinco maiores ETEs está estimada em 540 toneladas/dia de lodo (base seca)

para 2005. Conforme previsão de Tsutya (2001), a produção de lodo de esgoto em base seca na região metropolitana de São Paulo será de 785 toneladas diárias em 2015.

No estado do Paraná a produção de lodo saltou de 2000 m³/mês em 1999 para aproximadamente 4000 m³/mês em 2003. Segundo Pegorini *et al.*, (2003) a produção de lodo de esgoto em 2003, na cidade de Curitiba, concentra-se principalmente na ETE Belém, com uma produção diária aproximada de 9,6 toneladas de matéria seca. A produção, no entanto, deve aumentar em curto prazo com as perspectivas de descarte de lodos dos novos sistemas, gerando uma expectativa de produção de 120 toneladas (13 a 15% de matéria seca) diárias de lodo, demonstrando que a disposição do lodo é um dos grandes desafios da SANEPAR (Companhia de Saneamento do Paraná).

De acordo com Além Sobrinho (2001), 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.

Khiari *et al.*, (2004) citam que o tratamento da fase sólida de uma ETE aeróbia representa, aproximadamente, 40 % dos custos de implantação, 50% dos custos de operação e 90% dos problemas operacionais. Segundo Buberoglu e Duguay (2004), os municípios canadenses gastam US\$ 15 bilhões anualmente para o tratamento do lodo de esgoto.

A produção de lodo a ser gerado é função precípua dos sistemas de tratamento utilizados para a fase líquida. Em princípio, todos os processos de tratamento biológico geram lodo. Aqueles que recebem o esgoto bruto em decantadores primários geram o lodo primário, composto pelos sólidos sedimentáveis do esgoto bruto. Este tipo de material pode exalar um forte odor, principalmente se ficar retido um tempo elevado nos decantadores primários, em condições de elevadas temperaturas (von Sperling, 2002).

Na etapa biológica de tratamento, tem-se o assim denominado lodo biológico ou secundário. Este lodo é a própria biomassa que cresceu à custa do alimento fornecido pelo esgoto afluente. Caso a biomassa não seja removida, ela tende a se acumular no sistema, podendo

eventualmente sair com o efluente final. Dependendo do tipo de sistema, o lodo primário pode ser enviado para o tratamento com o lodo secundário. Neste caso essa mistura passa a ser chamada de lodo misto. Algumas ETEs produzem lodo químico, quando incorporam etapa físico-química de remoção de nutrientes durante o tratamento terciário (van Haandel e Marais, 1999).

Em todos estes casos, é necessário o descarte do lodo. No entanto, nem todos os sistemas de tratamento de esgoto necessitam do descarte contínuo dessa biomassa (Metcalf e Eddy, 2002).

4.3 Quantidade de lodo gerado nos processos de tratamento de esgoto

Em sistemas biológicos de tratamento de esgotos há uma massa de microrganismos responsável pela degradação ou estabilização da matéria orgânica. Normalmente as bactérias estão presentes em grandes quantidades, mas outros tipos de microrganismos, tais como vírus, protozoários, rotíferos e ciliados, também poder ser encontrados (Van Haandel e Alem Sobrinho, 2006).

As bactérias usam o material orgânico tanto como fonte de material carbonáceo para a construção de seu material celular, como também fonte de energia (Bitton, 2001). O anabolismo bacteriano acontece quando esse microrganismo transforma material orgânico em massa celular. O processo anabólico não ocorre espontaneamente, pois, o seu desenvolvimento depende da disponibilidade de energia química para a bactéria. Segundo Brock & Madigan (1991) é estimado que 3,000 μ mols de ATP são requeridos para a síntese de 100 mg de massa celular, sendo quase toda essa energia utilizada para a síntese protéica. As células bacterianas utilizam energia também para diversas outras atividades tais como síntese de macromoléculas, reparo de danos celulares, movimentação, transporte de material orgânico através da membrana celular, etc (Black, 2002). A energia requerida para o processo anabólico advém das reações de degradação de material celular bacteriano, denominado processo de catabolismo celular (Bitton, 2001).

Segundo Black (2002) as moléculas grandes e complexas são geralmente mais ricas em energia que as moléculas menores e mais simples.

Todas as reações catabólicas envolvem a transferência de elétrons, que permite a captura de energia em ligações altamente energéticas no ATP e em moléculas similares. Quanto ao catabolismo celular, distingue-se dois processos fundamentalmente diferentes: o processo oxidativo e o fermentativo (Van Haandel e Alem Sobrinho, 2006). No processo oxidativo o material orgânico é oxidado por um oxidante extracelular presente no sistema de tratamento. Os produtos dessa oxidação são compostos inorgânicos estáveis, sendo o dióxido de carbono e a água os mais importantes. Os oxidantes naturalmente encontrados em sistemas biológicos de tratamento de esgotos são oxigênio, nitrato e sulfato (von Sperling, 2002). O catabolismo fermentativo pode ser interpretado como um processo que resulta na transferência intramolecular de elétrons de tal maneira que o composto catabolizado se decompõe em pelo menos duas outras moléculas (Bitton, 2001). Dentre os processos fermentativos, a digestão anaeróbia é o de maior interesse para a engenharia sanitária e ambiental, tendo como produtos finais o metano e o dióxido de carbono (Chernicharo, 1997).

A proporção entre a massa de material orgânico utilizada nos processos anabólico e catabólico depende da quantidade de energia liberada no catabolismo. O efeito do catabolismo oxidativo é muito mais expressivo do que o catabolismo fermentativo, porque, nesse último, grande parte da energia química, originalmente presente no material orgânico fermentado, permanece contida na molécula do metano. Por essa razão, a energia disponível para o processo anabólico é maior para as bactérias que usam o catabolismo oxidativo, e desta forma, tendem a crescer mais que as bactérias fermentativas anaeróbias por unidade de massa de material orgânico (van Haandel e Alem Sobrinho, 2006). A mineralização da molécula de glicose no processo oxidativo libera 2713 J/mol e no processo fermentativo apenas 142 J/mol (Black, 2002).

Vários pesquisadores estabeleceram que há uma proporcionalidade entre a massa de lodo gerada (como Sólidos Voláteis em Suspensão “SVS”) e a massa de DQO metabolizada nas estações de tratamento de esgotos, conforme Equação 01 (van Haandel e Marais, 1999).

$$Y = -\Delta X_v / \Delta S_{\text{met}} \quad (\text{Eq. 01})$$

Onde:

Y = coeficiente de rendimento;

ΔX_v = massa bacteriana gerada (massa de lodo volátil);

ΔS_{met} = massa de DQO metabolizada.

No caso do metabolismo em ambiente aeróbio, os dados experimentais de muitos pesquisadores indicam que o valor de coeficiente de rendimento, com boa aproximação, é uma constante e não depende da natureza do material orgânico. Baseados em pesquisas próprias e resultados de outros pesquisadores, Marais e Ekama (1976) sugeriram um valor para o coeficiente de rendimento em ambiente aeróbio (Y_{ae}) de $Y_{ae} = 0,45 \text{ gSVS/gDQO}_{\text{met}}$.

A massa de lodo gerada num sistema de tratamento não fornece diretamente o valor da massa de material orgânico afluente anabolizada. Contudo, existe uma proporção fcv entre a massa de sólidos voláteis em suspensão num lodo biológico e sua DQO (Marais e Ekama, 1976). Foi determinado experimentalmente que o fator de conversão tem um valor médio de aproximadamente $fcv = 1,5 \text{ kg DQO do lodo/kg SVS}$. Assim, para ambientes aeróbios, uma fração de $fcv * Y = 1,5 \text{ kg DQO do lodo/kg SVS} * 0,45 \text{ kgSVS/kgDQO}_{\text{met}} = 0,67$ do material orgânico é convertido em material celular através do anabolismo sendo a outra fração ($1 - fcv * Y = 1 - 0,67 = 0,33$) do material orgânico catabolizada.

Marais e Ekama (1976) concluíram que, em ambientes aeróbios de tratamento de despejos, a proporção entre anabolismo e catabolismo é de 2:1, independente da natureza do material orgânico metabolizado. Segundo os mesmos pesquisadores o coeficiente de rendimento em ambientes anaeróbios (Y_{an}) depende da natureza do material orgânico, e isso está associado com as várias etapas do tratamento biológico via anaeróbia. No caso específico de esgoto doméstico, vários pesquisadores encontraram, para o coeficiente de rendimento em ambiente anaeróbio, valores de $Y_{an} = 0,04$ a $0,06 \text{ gSVS/gDQO}_{\text{met}}$, adotando-se $Y = 0,05 \text{ gSVS/gDQO}_{\text{met}}$ como uma média (van Haandel e Alem Sobrinho, 2006). No caso da digestão anaeróbia, a

fração anabolizada é de $f_{cv} * Y_{an} = 1,5 \text{ kg DQO do lodo/kg SVS} * 0,05 \text{ kgSVS/kgDQOmet} = 0,07$, sendo a outra fração $1 - f_{cv} * Y_{an} = 1 - 0,07 = 0,93$ catabolizada pelos microrganismos do sistema.

Van Haandel e Marais (1999) afirmam que se tratando da digestão anaeróbia, se o material orgânico na água residuária se compõe tão somente de acetato, haverá um aumento na população de bactérias metanogênicas, contudo, com um coeficiente de rendimento mínimo $Y_{an,min} = 0,02 \text{ gSVS/gDQO met}$, entretanto, se o material orgânico do despejo for constituído de macro moléculas, todas as bactérias (hidrolítica, acidogênica, acetogênica e metanogênica) irão se desenvolver, sendo o coeficiente de rendimento muito maior $Y_{an,max} = 0,12 \text{ gSVS/gDQO met}$.

Segundo Andreoli *et al.*, (2001), dos sistemas de tratamento de esgoto, as lagoas de estabilização são as que geram a menor quantidade de lodo, ao passo que lodos ativados convencional são os sistemas com o maior volume de lodo a ser tratado. A razão é que o lodo produzido nas lagoas fica retido vários anos, nas quais sofre digestão (conversão à água e gases) e adensamento (remoção de umidade) reduzindo assim seu volume. Já no sistema de lodo ativado convencional, o tempo de permanência do lodo (idade do lodo) é baixo, dando pouca chance para a digestão do lodo no próprio tanque de aeração (Tabela 4.2).

No metabolismo aeróbio ocorre uma maior formação do lodo, e isso explica a grande quantidade de lodo a ser descartado nos sistemas de lodos ativados. Já os sistemas anaeróbios, geralmente possuem uma produção baixa de lodo, sendo esse estabilizado, caracterizado-o como um sistema vantajoso quanto à produção e disposição final do lodo (Metcalf e Eddy, 2002). As características do lodo armazenado nas lagoas de estabilização são função do tempo de retenção deste na lagoa. Em lagoas primárias usualmente encontram-se elevados teores de sólidos totais (ST), superior a 15% (Von Sperling, 2002). A remoção do lodo gerado nas lagoas é obrigatória e de proporção significativa na operação de lagoas primárias, sendo que isso deve ser realizado com um bom planejamento, pois existe um risco, por meio da técnica, de haver alterações na característica do lodo. As principais técnicas de remoção do lodo de lagoas podem ser

classificadas em mecanizadas ou não mecanizadas e, com paralisação ou não paralisação do funcionamento da lagoa.

Tabela 4.2 – Quantidade de lodo produzido nos sistemas de tratamento de esgoto

Tipo de sistemas	Volume de Lodo Produzido (L/hab.d)
Lagoas facultativas	0,05 – 0,15
Reator UASB	0,2 – 0,6
Lodos ativados convencional	3,1 – 8,2
Aeração prolongada	3,3 – 5,6
Lagoa anaeróbia	0,1 – 0,3
Filtro biológico de alta carga	1,4 – 5,2
Lagoa aerada facultativa	0,08 – 0,22

Fonte: Metcalf e Eddy (2002).

4.4 Tratamento do lodo

O tratamento dos lodos de estações de tratamento de esgotos (ETEs) vem ganhando cada vez mais expressão no Brasil, em razão do aumento do número de ETEs instaladas e da necessidade de se atender às exigências ambientais. Nesse sentido, o desenvolvimento de novas tecnologias é o resultado dessa crescente demanda pela disposição segura e com pequeno impacto ambiental desse lodo gerado, garantindo maior segurança e bem-estar para as populações envolvidas (van Haandel e Alem Sobrinho, 2006).

A necessária e premente ampliação da quantidade de esgotos tratados gerará um grande e inevitável crescimento da produção de lodo no Brasil. Embora a tendência seja a aplicação de tecnologias que se reflitam em menor produção de lodo, não se pode descartar o emprego dos

sistemas ditos convencionais, que sabidamente geram quantidades apreciáveis de lodos. A geração de grandes volumes de lodo e seu processamento e disposição talvez sejam o problema mais complexo com que a engenharia sanitária se depara (Andreoli *et al.*, 2006).

Os lodos podem exibir características indesejáveis, como instabilidade biológica, possibilidade de transmissão de patógenos e grandes volumes. O principal objetivo do tratamento do lodo de esgoto é gerar um produto mais estável e com menor volume para facilitar seu manuseio e, conseqüentemente, reduzir os custos nos processos subseqüentes. Esse tratamento se dá através de processos físicos, químicos e biológicos. Usualmente, o tratamento do lodo, após a sua geração, inclui uma ou mais das seguintes etapas (Cassini, 2003):

- Adensamento: redução de umidade (redução de volume)
- Estabilização: redução de matéria orgânica (redução de sólidos voláteis)
- Condicionamento: preparação para a desidratação (principalmente mecânica)
- Desidratação: redução adicional de umidade (redução de volume);
- Disposição final: destinação final dos subprodutos.

O adensamento tem por objetivo aumentar a concentração de sólidos no lodo. Desta forma, consegue-se reduzir a capacidade volumétrica das unidades subseqüentes de tratamento, como volume dos digestores e tamanho de bombas. Dentre outros benefícios, podem-se citar a redução de consumo de produtos químicos no desaguamento e menor consumo de energia no aquecimento de digestores (Miki *et al.*, 2006). Os tipos de adensamento mais comuns são: por gravidade, flotação com ar dissolvido, centrífuga, adensador de esteira e tambor rotativo (Metcalf e Eddy, 2002). O processo de adensamento pode aumentar a concentração de sólidos no lodo primário para aproximadamente 12 % (Bitton, 2001). Os adensadores por gravidade são usados para aumentar a concentração de lodo pelo processo de sedimentação da matéria em suspensão, utilizando-se apenas de mecanismos físicos (Van Haandel e Alem Sobrinho, 2006).

Os processos de desaguamento podem ser divididos em métodos de secagem natural e métodos mecânicos (Andreoli *et al.*, 2006). Os métodos de secagem natural mais comuns são os leitos de secagem e as lagoas de lodos. Dentre os processos mecânicos citam-se: filtros prensa de

esteira, centrífugas, filtros prensa de placas e prensa parafuso (Van Haandel e Alem Sobrinho, 2006). O processo de filtração do lodo leva a uma maior concentração de sólidos do que o processo de adensamento. Nos processos onde são utilizados condicionantes químicos, as filtrações do lodo aumentam a concentração de sólidos de 20 a 40 % dependendo do tipo de lodo e da forma de filtração. Em pesquisa realizada por Bitton (2001), verificou-se que o conteúdo de sólidos foi aumentado em aproximadamente 40%, quando o lodo de esgoto foi disposto em leitos de secagem durante um período de 10 a 60 dias. De acordo com Andreoli *et al.*, (2006), quanto maior a porcentagem de sólidos fixos no lodo, mais fácil será o processo de desaguamento desse resíduo. Para Sayeg *et al.*, (2005) a seleção do processo de desidratação depende do tipo de lodo, da área disponível nas ETEs, do destino posterior e das condições econômicas. O teor de umidade do biossólido depende do tipo de estabilização e desaguamento utilizados (Tabela 4.3).

Tabela 4.3 – Teor de sólidos no lodo de acordo com o tipo de estabilização e deságüe

Tipo de estabilização	Desaguamento	Teor de sólidos no resíduo (%)
Digestão Anaeróbia	Filtro prensa de placas	30 a 40
	Filtro prensa de esteiras	16 a 25
	Centrífugas	25 a 30
	Leitos de secagem	20 a 30
Digestão Aeróbia	Filtro prensa de placas	25 a 35
	Filtro prensa de esteiras	13 a 18
	Centrífugas	20 a 25
	Leitos de secagem	25 a 30

Fonte: Além sobrinho (2001).

O condicionamento é um processo utilizado para melhorar as características de separação das fases sólido-líquida do lodo. É realizado através de meios físicos ou químicos (Além Sobrinho, 2006). O tratamento químico consiste na adição de sais de alumínio e ferro ou polímeros orgânicos ao lodo (Bitton, 2001). Através da adição desses condicionantes acontece a desestabilização das partículas do lodo com formação de flocos de maiores dimensões (Miki *et*

al, 2006). De acordo com Agência de Proteção Ambiental Americana – EPA (1979), o tamanho da partícula é considerado como o principal fator que afeta o desaguamento do lodo. O condicionamento químico, que é o mais comumente utilizado, seguido do desaguamento, pode auxiliar a redução de umidade do lodo de 90 a 99 % para 65 a 80%, dependendo da natureza dos sólidos tratados. O condicionamento físico, através de tratamento térmico, pode produzir um lodo com menores teores de umidade (Van Haandel e Alem Sobrinho, 2006).

Os processos de estabilização do lodo de esgoto foram desenvolvidos com o objetivo de mineralizar a fração biodegradável da matéria orgânica presente no lodo, reduzindo os riscos de putrefação e diminuindo a concentração de organismos patogênicos (Metcalf e Eddy, 2002). A estabilização do lodo se dá através dos seguintes processos: digestão aeróbia, digestão anaeróbia, compostagem, estabilização química e estabilização térmica (Luduvic, 2001).

A digestão aeróbia consiste na adição de ar ou oxigênio ao lodo contido em tanques abertos de 3 a 6 metros de profundidade. A concentração de oxigênio no reator é mantida em torno de 1 mg/L para se evitar a liberação de gases fétidos. O tempo de detenção pode variar entre 12 e 30 dias, dependendo da temperatura local (Metcalf e Eddy, 2002). Os microrganismos degradam a matéria orgânica em condições aeróbias. Nesse tipo de reator acontece a nitrificação biológica da amônia, convertendo-a em nitrato. As vantagens desse tipo de digestão são baixo custo de implantação, facilidade na operação e produção de lodo estabilizado sem odores fétidos. As principais desvantagens da digestão aeróbia são o alto consumo de energia para o fornecimento de oxigênio ao reator e produção de lodo com baixa capacidade para desidratação. Essa baixa capacidade de desidratação do lodo aeróbio, segundo alguns autores, deve-se à destruição da estrutura do floco durante o processo de respiração endógena que ocorre no digestor aeróbio (Bitton, 2001). O calor produzido no processo de degradação aeróbia da matéria orgânica em reatores aeróbios pode elevar a temperatura desse sistema até 60 °C, desde que haja suficiente substrato para manter a atividade microbiológica. A digestão aeróbia termófila foi desenvolvida na Alemanha no início dos anos 70 com o objetivo de estabilizar e desinfetar o lodo de esgoto. O calor liberado através da decomposição aeróbia de lodos primário e secundário é em torno de 104,6 kJ/L (Metcalf e Eddy, 2002). Nesse tipo de digestão ocorre a estabilização de cerca de 70% da matéria orgânica biodegradável presente no lodo em apenas três dias (Luduvic,

2001). Bitton (2001) reporta estudos da estabilização aeróbia termófila em um digestor, operando entre 45 e 55 °C e tempo de detenção variando entre 20 e 30 dias. No lodo digerido, *Salmonella* e vírus entéricos foram reduzidos a níveis abaixo dos detectáveis; *Coliformes fecais* e *Streptococos fecais* foram reduzidos 3,5 a 2,5 log unidades, respectivamente. Ocasionalmente, foram detectados ovos viáveis de helmintos.

A digestão anaeróbia pode ser considerada como um ecossistema onde diversos grupos de microrganismos degradam a matéria orgânica complexa com produção de metano, gás carbônico, água, gás sulfídrico e amônia, além de novas células (Chernicharo, 1997). Os microrganismos que participam da decomposição anaeróbia realizam quatro processos sequenciais no reator: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (Van Haandel e Alem Sobrinho, 2006). Na etapa da hidrólise, o material orgânico particulado é convertido em compostos dissolvidos de menor peso molecular através de exoenzimas excretadas pelas bactérias fermentativas hidrolíticas (van Haandel e Lettinga, 1994). A fermentação acidogênica é realizada por um grupo diversificado de bactérias, a exemplo das espécies *Clostridium* e *Bacteroids*, das quais a maioria é anaeróbia obrigatória. Os compostos dissolvidos são absorvidos nas células das bactérias fermentativas e, após a acidogênese, excretados como substâncias orgânicas simples como ácidos graxos voláteis, alcoóis, ácido lático, CO₂, H₂, NH₃ e H₂S. As bactérias acetogênicas são responsáveis pela conversão dos produtos da etapa acidogênica em compostos que formam os substratos para a produção do gás metano. Os substratos utilizados na produção de metano são o acetato, o hidrogênio gasoso e o gás carbônico (van Haandel e Lettinga, 1994). O metano é produzido pelas bactérias acetotróficas a partir da redução do ácido acético ou pelas bactérias hidrogenotróficas a partir da redução de dióxido de carbono. As bactérias acetotróficas são responsáveis por cerca de 60 a 70% de toda a produção de metano nos reatores anaeróbios. Essas bactérias pertencem a dois gêneros principais: *Methanosarcina* e *Methanothrix*. Praticamente todas as espécies conhecidas de bactérias metanogênicas são capazes de produzir metano a partir de hidrogênio e dióxido de carbono. Os gêneros mais frequentemente isolados em reatores anaeróbios são: *Methanobacterium*, *Methanospirillum* e *Methanobrevibacter* (Chernicharo, 1997). As bactérias hidrogenotróficas são responsáveis pela produção de 30% de todo o metano gerado em digestores anaeróbios (Luduvic, 2001), conforme Figura 4.1. Segundo Tsutya *et al.*,

(2001), a digestão anaeróbia pode promover redução da concentração de sólidos voláteis na faixa de 35 a 60 %, dependendo da natureza do lodo de esgoto e das condições de operação do sistema.

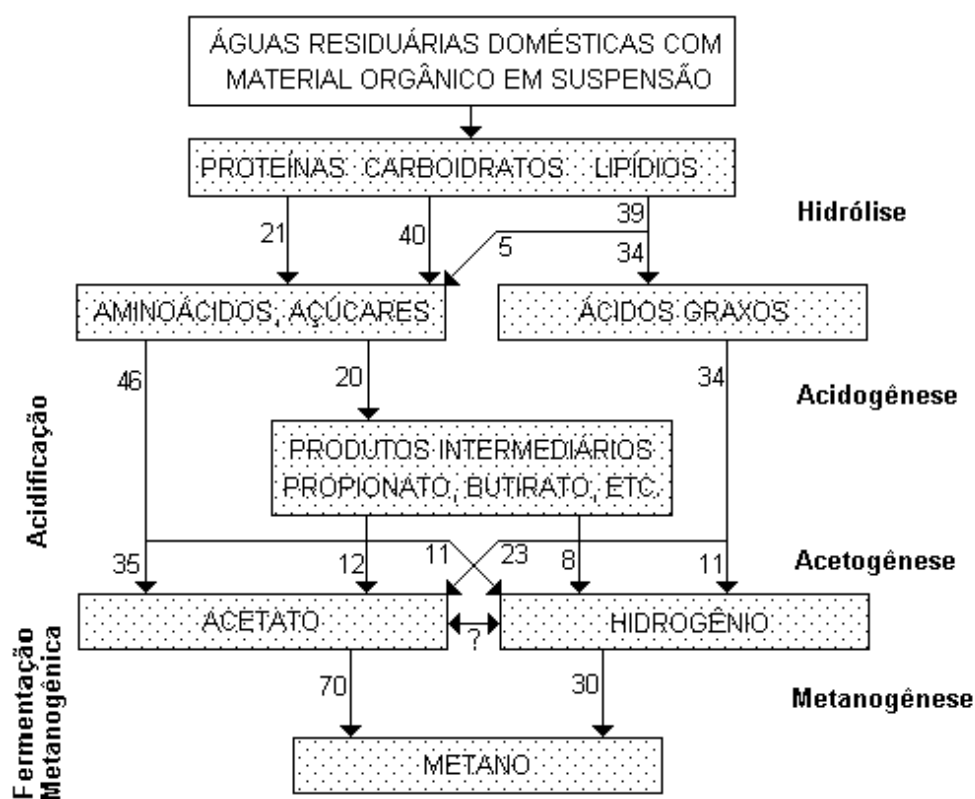


Figura 4.1 - Sequência de processos na digestão anaeróbia

Fonte: van Haandel e Lettinga, 1994.

A compostagem é um processo biológico aeróbio, no qual os sólidos orgânicos biodegradáveis são estabilizados por microrganismos mesófilos ou termófilos. O produto final, além da geração de vapor d'água e gás carbônico, é um condicionador de solo rico em ácidos húmicos. Durante o processo de biodegradação da matéria orgânica, a temperatura eleva-se, geralmente, na faixa de 60 a 65 °C nos primeiros dias do processo, contribuindo assim para a eliminação de microrganismos patogênicos encontrados no lodo (Simoneti, 2006). As técnicas de compostagem mais utilizadas incluem o sistema de leiras revolvidas (windrow), o de leiras

estáticas aeradas (static pile) e sistemas de reatores biológicos fechados (in vessel). Para ser considerado um processo efetivo na eliminação de microrganismos patogênicos, o processo de compostagem deve ser operado dentro de certas condições (EPA, 1992): para os processos aerados (reator biológico ou leiras estáticas aeradas), a temperatura deve ser superior ou igual a 55 °C durante pelo menos 3 dias; para a compostagem em leiras revolvidas, a temperatura deve ser superior ou igual a 55 °C durante 15 dias, sendo que nesse período deve haver no mínimo 5 revolvimentos. Segundo Simoneti (2006) para a inativação térmica de 99,9 % de ovos viáveis em biossólidos digeridos (aproximadamente 27 g/L de sólidos totais), o que equivale reduzir a concentração de ovos viáveis de helmintos em biossólidos de 1000 ovos/L (média dos países africanos) para 1 ovo/L (valor diretriz da O.M.S), são necessários aproximadamente um tempo de exposição de 32 minutos a 58 °C.

A perda de umidade em processos que utilizam a temperatura eventualmente destrói ovos de helmintos e cistos de protozoários, mas algumas formas, particularmente *Ascaris spp.*, são notavelmente resistentes a dessecação. Processos de estabilização química são particularmente eficientes na eliminação dos ovos de helmintos mais resistentes (Cassini, 2003). A temperatura e o tempo de digestão do lodo são variáveis que devem ser observadas durante o processo de higienização de biossólidos (Tabela 4.4).

Tabela 4.4 – Temperatura e tempo de contato para a destruição de alguns organismos.

Organismo	Tempo (minuto)	Temperatura (°C)
<i>Salmonella typhi</i>	30	46
<i>Salmonella spp.</i>	15 a 30	60
<i>Shigella</i>	60	55
<i>Escherichia coli</i>	15 a 20	60
<i>Entamoeba histolytica</i>	Instantâneo	68
<i>Taenia saginata</i>	5	71
<i>Trichinella spiralis</i>	60	50
<i>Necator americanus</i>	50	45
<i>Brucella abortus</i>	50	45

<i>Streptococos fecais</i>	60	70
<i>Coliformes fecais</i>	60	70
<i>Ascaris spp.</i>	60	55

Fonte: EPA (1986)

Os processos de tratamento térmico são usados para estabilizar e condicionar o lodo. Os processos envolvem o aquecimento do lodo sob pressão, por um curto período de tempo. O material é aquecido a uma temperatura igual ou superior a 180 °C, durante, pelo menos 30 minutos (Simoneti, 2006), reduzindo, efetivamente, vírus patogênicos, bactérias e ovos de helmintos a níveis abaixo dos detectáveis. Entretanto o lodo deve ser devidamente estocado após o processamento, pois a matéria orgânica não foi reduzida e, conseqüentemente, pode ocorrer o ressurgimento de bactérias patogênicas no resíduo tratado (Andreoli *et al*, 2006).

4.5 Disposição e Aproveitamento de Lodo de Esgoto

O tratamento e disposição de lodo devem ser geridos para minimizar problemas ambientais como odor e lançamento no ambiente de contaminantes e patógenos (Halley & Miller, 1991). Entre as principais opções de disposição de lodo no ambiente encontram-se: 1) disposição no solo (uso agrícola, florestas, áreas de recuperação); 2) disposição em aterro; 3) disposição no mar; 4) incineração (Matthews, 1992).

4.5.1 Uso em Agricultura

Uma das alternativas encontradas para a disposição final desses resíduos como benefício ambiental e principalmente econômico é a reciclagem agrícola, devido a sua composição em termos de matéria orgânica e nutrientes para as plantas (Andreoli *et al.*, 2006).

O biossólido, lodo de esgoto com características químicas e biológicas aceitáveis para uso agrícola, é uma importante fonte de matéria orgânica, micro e macronutrientes (Tabela 4.5). Quando aplicado ao solo pode conferir maior capacidade de retenção de água, maior resistência à erosão, diminuição do uso de fertilizantes minerais, maior resistência da planta aos fitopatógenos e aumento da produtividade da cultura (Corrêa, 2004). No entanto, a presença de metais pesados no biossólido pode comprometer o seu uso agrícola. Segundo Canellas *et al.*, (1999), uma fração da matéria orgânica do biossólido, não-biodegradável, tem a capacidade de quelatar metais e, isso reduz a quantidade disponível desses elementos para o processo de absorção pelas plantas. A contaminação dos vegetais por metais pesados depende de sua mobilidade no solo e de sua biodisponibilidade. Esses elementos apresentam baixas solubilidade e mobilidade no solo, com risco baixo de contaminação (Muchovej; Obreza, 2004). Deve-se considerar que os metais pesados encontrados no biossólido encontram-se combinados a compostos orgânicos e que são menos absorvidos pelas plantas do que os que podem ser encontrados em fertilizantes químicos comerciais (Frosta e Ketchum Júnior, 2000).

Tabela 4.5 – Teor de Nutrientes e carbono em biossólidos produzidos no Brasil (% de matéria seca)

Tipo de lodo	C	N	P	K	Ca	Mg
Aeróbio	32,10	4,19	3,70	0,36	1,59	0,60
Anaeróbio	20,10	2,22	0,67	0,95	0,83	0,30

Fonte: Andreoli, Von Sperling e Fernandes, 2001

Do ponto de vista ambiental, o metal pesado pode ser entendido como aquele que, em determinados teores e tempo de exposição, oferece risco sanitário e ao ambiente, comprometendo a atitude biológica dos seres vivos. Um aspecto importante que deve ser levado em consideração é a acumulação e biomagnificação de metais pesados na cadeia alimentar. Os seres humanos podem se contaminar por esses elementos químicos através da ingestão de partes comestíveis de plantas contaminadas, de consumo de animais previamente contaminados ou de subprodutos preparados com estes vegetais (Chiba, 2005). Os metais pesados possuem efeito cumulativo no

organismo e podem provocar, desta forma, intoxicações crônicas, cânceres, problemas cardíacos e respiratórios, alergias. Esses metais, não metabolizados, permanecem no organismo e exercem seus efeitos tóxicos, combinando-se com um ou mais grupos reativos ligantes, os quais são indispensáveis para as funções fisiológicas normais (Andreoli *et al.*, 2001).

Os processos de tratamento biológico podem remover de 24 % a 82 % o teor de metais pesados no esgoto, Tabela 4.6. Esses elementos podem afetar o metabolismo dos microrganismos dos tratamentos biológicos inibindo o crescimento de microrganismos em tratamentos aeróbios e anaeróbios, por exemplo, bem como, comprometer o uso dos corpos aquáticos receptores (Bitton, 2001).

Tabela 4.6 – Percentual de remoção de metais pesados em estações de tratamento de esgotos

Metal	Remoção de metais no tratamento biológico (%)			
	Filtro biológico	Lodos ativados	Lagoa aerada	Lagoa facultativa
Cr	52	82	71	79
Cu	60	82	74	79
Ni	30	43	35	43
Pb	48	65	58	50
Cd	28	24	-	32

Fonte: Bitton (2001)

Alguns poluentes orgânicos presentes no lodo também tornam inviável a aplicação de lodo na agricultura. Segundo Andreoli, Von Sperling e Fernandes (2001), o acúmulo desses compostos tóxicos no lodo acontece, geralmente, quando efluentes industriais são tratados juntamente com o esgoto doméstico. Tais compostos são adsorvidos no floco do lodo biológico. Os principais poluentes orgânicos nos efluentes industriais são: cianeto, fenol, cloreto de metileno, tolueno, etil-benzeno, tricloroetileno, tetracloroetileno, clorofórmio, naftaleno, ftalato butil de benzila, acroleína, xileno, cresóis, acetofenona, metil sobutil acetona, difenilamina, anilina e acetato de etila. De acordo com Clarke *et al.*, (2008), as dioxinas presentes no lodo de

esgoto têm recebido atenção especial devido à sua toxicidade, persistência e bioacumulação. O grupo mais importante de dioxinas são os 2,3,7,8-congêneros, dos quais 12 têm sido identificados como particularmente tóxicos. As principais fontes de geração são a produção industrial de substâncias como clorofenóis, bifenilas policloradas (PCBs) e clornil, a incineração de lixo e emissões por veículos motorizados.

Dentre os organismos patogênicos, cinco grupos podem estar presentes no lodo: os helmintos, os protozoários, os fungos, os vírus e as bactérias (Andreoli, Von Sperling e Fernandes, 2001). Segundo Black (2002), os helmintos despertam grande interesse, pois o ambiente encontrado nos processos de tratamento de esgoto é propício ao embrionamento de seus ovos. Alguns gêneros como *Ascaris*, *Toxocara* e *Trichuris* são extremamente resistentes a ampla variedade de condições físicas e químicas, sendo capazes de sobreviver por vários anos no solo.

Devido ao potencial de risco representado pelos contaminantes que podem ser encontrados na composição do biossólido, tais como substâncias orgânicas e inorgânicas tóxicas e agentes patogênicos, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) elaborou uma resolução que disciplina o seu uso como fertilizante. A Resolução N° 375, de 29 de agosto de 2006, “define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados” (Brasil, 2006). A resolução abrange aspectos relacionados aos parâmetros de qualidade do resíduo e às características dos locais de aplicação, dentre outros. No estado de São Paulo, o estabelecimento de procedimentos e critérios para o uso de resíduos em áreas agrícolas é dado pela norma “Aplicação de biossólidos em áreas agrícolas – critérios para projeto e operação – P4230” (CETESB, 1999). No Estado do Paraná, a Resolução CONAMA N° 375 é complementada pela resolução da Secretaria do Estado do Meio Ambiente (SEMA) 021/09 (Paraná, 2009).

4.5.2 Aterros Sanitários

A destinação em aterros sanitários é a forma mais comum para o lodo de esgoto das ETEs brasileiras. Esse processo pode ser realizado de duas formas: (1) a disposição conjunta com os

resíduos sólidos urbanos, genericamente denominados de lixo; e (2) a disposição em aterros construídos exclusivamente para esse fim. Na maior ETE da América Latina, a da Companhia de Saneamento SABESP na cidade de Barueri, estado de São Paulo, a co-disposição com o lixo urbano em um aterro sanitário localizado na Rodovia dos Bandeirantes é o destino final dado ao lodo. Nesse caso a disposição só é permitida pela Prefeitura Municipal de São Paulo desde que o peso do resíduo não ultrapasse 5% do peso dos resíduos urbanos dispostos e sua umidade não supere 60% (Tsutya, 2000). O autor salienta que o grande inconveniente dessa prática é a diminuição da vida útil dos aterros sanitários destinados à deposição dos resíduos sólidos e que ela só é viável quando há a cooperação entre os responsáveis pela produção do lodo e pela coleta e tratamento do resíduo sólido urbano.

Para Silvério (2004), os destinos mais comuns para o lodo produzido no Brasil são os aterros sanitários, ou exclusivos, próximos às ETEs, lagoas de lodo ou mesmo de maneira não controlada em áreas agrícolas. Atualmente, o destino final adotado para a totalidade do material produzido na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) é a co-disposição com resíduos sólidos urbanos (lixo) nos Aterros Sanitários Municipais São João (Zona Leste) e Bandeirantes (Zona Oeste) da Prefeitura Municipal de São Paulo.

No aterro exclusivo, os lodos de esgotos são depositados após serem secos termicamente ou como tortas tratadas. Ensaio geotérmicos mostram que tortas com 40% de lodo de esgotos com cal virgem, ou 90% de sólidos, são as mais adequadas para este tipo de destino (Tsutya, 2000).

Nos EUA, Webb, Jokela e Smith (2000) apresentam um custo de US\$ 50,00, por tonelada seca, para a disposição de lodo em aterros sanitários. Segundo Lopes (2001), a SABESP teve um custo para a disposição final do resíduo no estado de São Paulo, de aproximadamente R\$ 450.000.000,00 na região metropolitana, R\$ 20.000.000,00 no interior do estado e R\$ 10.000.000,00 no litoral. O volume do lodo de esgoto produzido na região metropolitana corresponde a 93 % do total produzido no estado, sendo que o interior e o litoral contribuem com 5% e 2%, respectivamente.

Park e Heo (2002) afirmam que o melhor método adotado para o tratamento de resíduos urbanos é a reciclagem e reuso, no entanto a fração orgânica, passível de reciclagem pelo processo de compostagem, é da ordem de 40% do volume total do resíduo produzido em países de economia industrializada, já em países em desenvolvimento o resíduo sólido (lixo) pode ter uma parcela orgânica não reciclável maior, reduzindo significativamente esse percentual. Os aterros sanitários são conhecidos como o método mais oportuno e barato para dispor a parcela sólida não reciclável. Entretanto, esse método simples pode causar vários problemas como, por exemplo, a poluição das águas subterrâneas, lixiviação, emissão de metano e contaminação dos solos. Viana (1999) ressalta que os aterros sanitários, embora importantes, apresentam algumas limitações como o tempo de vida razoavelmente curto e a grande dificuldade na obtenção de locais adequados para sua implantação nas proximidades dos centros urbanos, que não aqueles considerados de recarga de aquíferos. Além disso, têm sido descritas na literatura outras questões que podem estar ligadas a instalações de aterros sanitários, no que diz respeito ao impacto social e danos biológicos causados às populações circunvizinhas e também aos trabalhadores do local (Silvério, 2004).

Os principais aspectos negativos da disposição de lodo em aterros sanitários são: a exalação de odor desagradável, quando o material não for devidamente estabilizado, e a poluição visual, o que tem causado reclamações justificáveis das populações vizinhas aos aterros. Adicionalmente, a produção de chorume e o seu tratamento são outro fator de preocupação na operação de aterros sanitários (Faria, 2007).

Há uma tendência mundial no sentido de proibir a disposição de lodo de esgoto em aterros sanitários. A justificativa é que estudos recentes indicam ser possível o seu reuso em outras atividades. Isso por um lado reduziria a pressão por recursos extraídos da natureza, por exemplo, os fertilizantes minerais, por outro reduziria a necessidade da construção de novos aterros. Na Europa foi formulada e adotada uma diretriz pelos países membros que obriga a coleta e tratamento de esgotos de todas as cidades com mais de 2000 habitantes (Stenger, 2000). Aliada ao potencial aumento na produção do resíduo, a diretriz ainda proibiu a partir do ano de 2002 o uso de aterros sanitários como destino final para resíduos com possibilidade de reciclagem.

Nos EUA a disposição do material em aterros sanitários vem sendo reduzida gradativamente devido aos elevados custos e a dificuldade em se encontrar áreas apropriadas a este fim. Em 1998, 17% dos lodos foram dispostos em aterros sanitários, sendo que em 2010 a disposição representou apenas 10%. Há uma expectativa de que essa tendência mundial de não permitir que resíduos com possibilidades de reuso sejam depositados em aterros venha a ser seguida também pelo Brasil (Tsutya, 2000).

4.5.3 Incineração

A incineração é o processo de destruição térmica de resíduos de alta periculosidade, mediante a exposição dos mesmos a temperaturas superiores a 1000° C, transformando-os em cinzas inertes. Durante o processo de incineração, os gases gerados são adequadamente tratados e as cinzas (volume reduzido) são depositadas em aterros apropriados. É o método mais adequado para o tratamento de resíduos sólidos de serviços de saúde (Khiari *et al.*, 2004).

Durante a incineração de lodos, a massa inicial é reduzida em até 5 vezes, restando apenas, os sólidos fixos. Essa alternativa normalmente é empregada quando a contaminação do resíduo é muito alta ou quando há escassez de áreas adequadas à implementação de alternativas. A incineração do lodo, além de ser potencialmente poluidora da atmosfera, consome grande quantidade de energia e requer elevados investimentos em filtros para a retenção dos gases tóxicos produzidos (Andreoli, Von Sperling e Fernandes, 2001).

No entanto, Lundin *et al.*, (2004) afirmam que um dos aspectos favoráveis da incineração, ou co-incineração de resíduos urbanos, é a possibilidade de reaproveitamento de componentes ou da energia contida no material. Ela pode produzir calor e eletricidade em substituição a outras fontes energéticas, como óleo combustível ou gás natural. A energia produzida pode ainda ser utilizada no próprio processo, reduzindo assim o custo operacional da atividade. Segundo os autores, a receita proporcionada por esse aproveitamento de energia pode representar o

equivalente a 11% dos custos operacionais totais dessa opção. Valores típicos do poder calorífico de diferentes tipos de lodo são apresentados na Tabela 4.7.

Santos (2009) cita que a Usina Verde, localizada no Rio de Janeiro, é um exemplo de utilização do processo de incineração para a geração de energia. Segundo a pesquisadora, o incinerador pode tratar trinta toneladas diárias de resíduo sólido urbano com uma produção energética de 0,7 MW.

Tabela 4.7 – Poder calorífico de diferentes tipos de lodos de esgotos

Tipo de Lodo	Poder Calorífico (kJ/kg)
Lodo bruto primário	23.000 – 29.000
Lodo digerido anaeróbio	12.793
Lodo ativado	19.770 – 23.000

Fonte: Andreoli, von Sperling e Fernandes (2001)

Diferentes técnicas vêm sendo estudadas para recuperar algumas substâncias úteis durante o processo de incineração. Uma delas utiliza o ácido sulfúrico para dissolver o fósforo contido na matéria orgânica para sua posterior recuperação. O processo requer uma quantidade elevada de produtos químicos, entretanto não só o fósforo como também os metais pesados podem ser recuperados para posterior tratamento individual ou disposição em aterros para resíduos perigos. O potencial dessa alternativa levou o governo sueco a estipular como meta, até o ano de 2010, a recuperação de pelos menos 75% do fósforo contido nos lodos gerados naquele país (Lundin *et al.*, 2004).

4.6 Histórico e Tipos de Pirólise

Várias tecnologias estão sendo desenvolvidas e representam outras alternativas viáveis para o aproveitamento do biossólido. Dentre essas alternativas, citam-se: a pirólise, a oxidação úmida e o processo de gaseificação. A pirólise tem muitas vantagens comparadas às outras alternativas. No processo pirolítico são gerados produtos que podem ser usados, tais como óleo, gases e carvão, como fonte de combustíveis ou em outros usos relacionados à indústria petroquímica (Karayildirim, Yanik e Yuksel, 2006).

A pirólise pode ser definida como a degradação térmica de qualquer material orgânico na ausência parcial ou total de um agente oxidante, ou até mesmo, em um ambiente com uma concentração de oxigênio capaz de evitar a gaseificação intensiva do material orgânico.

Winkler em 1926 desenvolveu as primeiras experiências práticas com reatores pirolíticos na Alemanha. No fim da Segunda Guerra Mundial, os alemães, utilizando os estudos de Winkler, obtiveram de resíduos domésticos, gases combustíveis como o metano e o isobutano, usando-os para mover suas frotas (Lima, 1991).

Nos Estados Unidos, as pesquisas com reatores pirolíticos começaram em 1929 com o desenvolvimento de um protótipo para carbonização de carvão. Aproveitando a experiência, introduziram no reator, resíduos de pneus, sendo este o primeiro tipo de resíduo a ser pirolisado. Gás com alto poder calorífico, óleo e resíduos sólidos foram obtidos neste experimento. Com resultados iniciais proveitosos, novos produtos foram introduzidos no reator como plásticos e resíduos de curtumes (Lima, 1991).

O processo pirolítico começou a ser utilizado na síntese de substâncias químicas orgânicas. Em 1936 Kiatiakowsky e colaboradores obtiveram butadieno a partir da pirólise do cicloexeno utilizando um tubo de quartzo com temperatura oscilando entre 700 e 800 °C. A pirólise de acetato de *t* – butila na temperatura de 360 – 430 °C obteve como produto apenas ácido acético e isobutileno. Etileno e ácido benzóico foram obtidos a partir da pirólise de benzoato de etila nesta mesma faixa de temperatura (Vieira, 2004).

Os processos pirolíticos vêm sendo aplicados para o aproveitamento de resíduos sólidos urbanos e industriais na Europa e nos Estados Unidos em escala piloto e industrial desde a década de 70 do século XX e mais recentemente no Brasil em escala laboratorial. Borrás de petróleo e diversas biomassas começaram a ser testadas nesse processo. Pesquisas objetivando aperfeiçoar o processo, buscando um menor tempo de residência da biomassa com uma temperatura ótima que favorecesse a obtenção de produtos líquidos orgânicos com maior rendimento minimizando a obtenção de produtos sólidos começaram a ser desenvolvidas (Vieira, 2004).

Os Processos de conversão térmica desenvolvidos nas últimas décadas, ocorrem em uma faixa de temperatura normalmente acima de 400 °C, entre 500 e 800 °C e em atmosfera inerte. Apresentam a grande desvantagem de consumir muita energia e de favorecer a formação de substâncias poliaromáticas, indesejáveis do ponto de vista ambiental. Em função disso, processos de conversão térmica vêm sendo desenvolvidos e aperfeiçoados objetivando encontrar uma faixa de temperatura ótima que favoreça a obtenção de óleo e carvão combustível e a diminuição de substâncias poluidoras (Dominguéz *et al.* 2005).

A tecnologia de Conversão à Baixa Temperatura (LTC) foi desenvolvida na década de 80 pelos pesquisadores alemães E. Bayer e M. Kutubuddin com o objetivo de reaproveitar lodos gerados em estações de tratamento de efluentes domésticos e industriais. A tecnologia LTC é um processo pirolítico que opera em temperatura variando entre 380 e 450 °C à atmosfera de nitrogênio gasoso, sem adição de catalisadores. Os produtos obtidos nesses processos são: (a) fração líquida orgânica, (b) fração sólida, (c) fração gasosa e (d) água. A principal vantagem desse processo consiste na facilidade de estocagem da fração líquida orgânica e sólida obtida, além da possibilidade de reutilização desses compostos para fins energéticos, ou como matéria-prima para obtenção de outros produtos sintéticos, como resinas e adsorventes. As altas temperaturas são preferidas a fim de maximizar o rendimento da fração do gás que, no geral, é mais fácil de armazenar do que a fração do óleo (Menéndez *et al.*, 2004). A seletividade dos óleos leves aumenta em altas temperaturas, em consequência das reações de craqueamento. Na maioria dos casos, os hidrocarbonetos leves são preferidos enquanto podem facilmente ser usados como combustíveis (Shen e Zhang, 2004).

Diversos estudos sobre pirólise podem ser encontrados na literatura para diferentes tipos de alimentação, especialmente a partir de 1973 devido à crise do petróleo que desencadeou a elevação do preço do óleo cru e de produtos petroquímicos. Os processos pirolíticos mais pesquisados são aqueles destinados à obtenção de combustível derivado de resíduo sólido municipal (RSM), revisados por Lima (1991) e recentemente por Caputo e Pelagagge (2002), e de resíduo polimérico industrial. Recentemente, tem ocorrido um crescente interesse na aplicação da pirólise para a conversão de biomassa para bio-óleo (Chen *et al.*, 2003, Mckendry, 2002, Mousquès, Dirion e Grouset (2001), Janse, Westerhout e Prins (2000), Ani e Islam, 2000, Chiang *et al.*, 2000 e Vieira, 2004).

Existem dois tipos de processos de pirólise, o convencional e a pirólise rápida. Os termos “pirólise lenta” e “pirólise rápida” se diferenciam entre si através de variáveis de processos tais como (1) taxa de aquecimento, (2) temperatura, (3) tempo de residência das fases sólida e gasosa e (4) produtos desejados. De acordo com estas variáveis de processos, os tipos de pirólise foram subdivididos em: (1) carbonização; (2) convencional; (3) rápido; (4) flash-líquido; (5) flash-gás; (6) ultra; (7) vácuo; (8) hidro-pirólise e (9) metano-pirólise (Vieira, 2004), conforme Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Variantes do Processo de Pirólise

Variantes do processo	Tempo de Residência	Temperatura do processo, °C	Principais produtos obtidos
Carbonização	Horas/dias	400 – 450	carvão vegetal
convencional	5 – 30 min	até 600	bio-óleo, carvão e gás
rápida	0,5 – 5 seg	500 – 550	bio-óleo
flash-líquido	< 1 seg	< 650	bio-óleo
flash-gás	< 1 seg	> 650	gás combustível
Vácuo	2 – 30 seg	400	bio-óleo
metano-pirólise	< 10 seg	>700	produtos químicos
hidro-pirólise	< 10 seg	<500	bio-óleo e produtos químicos

Fonte: Adaptado de Gómez (2002).

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

Segundo Gómez (2002), o processo de pirólise rápida conduzido no sentido de obter elevados rendimentos de bio-óleo se caracteriza por: (a) taxas muito elevadas de aquecimento variando de 600 a 1200°C/min, (b) temperatura de reação em torno de 500°C, (c) tempo de residência dos vapores menor que 2 segundos, (d) rápida transferência de massa do interior da partícula para a superfície e rápido resfriamento de vapores e (e) biomassa com diâmetro de partícula de até 2mm e umidade em torno de 10%.

Na pirólise do lodo de esgoto sanitário os gases, os líquidos e os sólidos 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) (Inguzano *et al.*, 2002). De acordo com Khiari *et al.*, (2004), durante a degradação térmica de um material complexo, em atmosfera inerte ou no vácuo, a matéria orgânica pode sofrer mudança de estado e se direcionar para três fases diferentes (líquida, gasosa ou sólida). A proporção de cada uma dessas fases depende não somente da taxa de aquecimento, temperatura, pressão, turbulência e tempo de residência das fases no reator, mas também, das características físico-químicas da biomassa empregada (pH, teor de umidade, cinzas).

4.6.1 Experiências da Pirólise de Lodo de Esgoto

Shen e Zhang (2004), realizaram a pirólise de uma mistura de lodo de esgoto (80%) com lixo urbano (20%) a 500°C, e obtiveram 17 % de óleo pirolítico com poder calorífico de 33 MJ/kg e propriedades similares às do óleo diesel.

O lodo da estação de tratamento de esgoto – Belém (SANEPAR), aeróbio, não calado com uma porcentagem de 49% de matéria orgânica e 51 % de cinzas foi pirolisado em temperaturas e tempos que variaram 350 - 700 °C e 30 - 120 minutos. Foram produzidos até 17% de óleos combustíveis, com 4,5 % de hidrocarbonetos alifáticos e poder calorífico de 34,54 kJ/g e também 60 - 80% de sólidos com características adsorventes, que posteriormente foram ativados com dióxido de carbono, apresentando Índices de Iodo e Azul de Metileno de até 676 mg/g e 14 mg/g, respectivamente. Tais resultados mostram as potencialidades do emprego do lodo de esgoto sanitário na produção de óleo combustível e de adsorventes de baixo custo. Estes adsorventes podem ser utilizados no tratamento de efluentes industriais (Mocelin, 2007).

A empresa ENERSLUDGE, da Austrália produz óleo pirolítico de lodo. A planta tem a capacidade de processar 20 toneladas de lodo por dia, produzindo 200-300 litros de óleo pirolítico por tonelada de lodo seco (Doshi, Vuthaluru e Bastow, 2003).

Fonts *et al.*, (2009) determinaram que o conteúdo de cinzas tem grande influência na pirólise de lodos de esgoto do tipo anaeróbio. Segundo dados da pesquisa, o teor de cinzas da biomassa favoreceu um aumento do rendimento da fração gasosa e a diminuição do percentual da fração líquida, nas condições operacionais estudadas (reator de leito fluidizado, temperatura do leito de 550 °C, gás de arraste nitrogênio). A concentração de gás H₂ na fração gasosa era bem maior nas amostras que possuíam maiores teores de cinzas. Este fato pode ser atribuído às reações de desidrogenação, favorecidas pelo efeito catalítico das cinzas na pirólise dessa biomassa. Domínguez, Menéndez e Pis (2006) trabalharam com dois tipos de lodos de esgotos e também observaram que a produção de H₂ foi maior quando se empregou um lodo com alto teor de cinzas.

Lutz *et al.*, (2000) pirolisaram três tipos de lodos: (1) lodo doméstico do sistema de lodos ativados; (2) lodo doméstico de digestor anaeróbio e (3) lodo de uma indústria de verniz. O reator pirolítico funcionava em sistema de batelada, a 380 °C, com um tempo de retenção de 3 horas em atmosfera de nitrogênio. O lodo ativado apresentou o maior rendimento na obtenção de óleo (31,4%), seguido do lodo industrial (14,2 %) e do lodo digerido (11%), conforme Tabela 4.9. O

óleo obtido no experimento possuía uma concentração de 26 % de ácidos graxos para o lodo ativado e de apenas 3% para o lodo digerido.

Tabela 4.9 – Rendimentos dos produtos de processos de pirólise de lodos de esgotos

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

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

Dominguez, Menendez e Pis (2006) estudaram dois tipos de lodos domésticos, um lodo digerido aeróbio e outro digerido anaeróbio, com diferentes concentrações de umidade, em processo pirolítico a alta temperatura (1000 °C) com o objetivo de se avaliar a relação entre a umidade do lodo com as fases obtidas no processo de pirólise, Tabela 4.10.

Tabela 4.10 – Rendimento das frações obtidas no processo de pirólise a 1000°C

Tipo de lodo	Composição (%)		
	Gás	Carvão	Óleo
LDae71	62,9	32,0	5,2
LDan81	55,6	39,8	4,6
LDae54	58,7	33,7	7,6
LDan53	54,6	41,2	4,2
LDae0	55,0	37,9	8,5
LDan0	51,4	44,7	3,9

Fonte: Adaptado de Dominguez, Menendez e Pis (2006).

O lodo LDae71 possuía uma umidade igual a 71% e o LDan81 tinha umidade de 81%. Esses lodos foram submetidos à desidratação, gerando outras amostras de lodo: (1) o lodo digerido aeróbio LDae54, com teor de umidade de 54%; (2) o lodo digerido anaeróbio LDan53, com teor de umidade 53%; (3) o lodo digerido aeróbio LDae0, com umidade zero e (4) o lodo digerido anaeróbio LDan0, com umidade zero. Nesse experimento, o maior teor de carvão foi obtido quando se usou lodo anaeróbio enquanto que o maior rendimento de óleo foi verificado com o lodo aeróbio. Durante a digestão aeróbia acontece uma maior estabilização da matéria orgânica com geração de material volátil, e isso explica o menor teor de carvão observado na pirólise dos lodos digeridos aerobiamente.

4.6.2 – Fração gasosa em processo de pirólise

Karayildirim, Yanik e Yuksel (2006), estudaram os produtos de pirólise de lodo de esgoto em duas situações: (1) usando um lodo misto (lodo químico + lodo aeróbio) de uma indústria petroquímica (LM) e (2) óleo flotado de um decantador primário de uma refinaria (OL). O experimento de pirólise se deu em reator a pressão atmosférica e a uma vazão de nitrogênio gasoso de 25 mL/min. O reator foi aquecido a uma taxa de 7°C/min até atingir 500 °C, sendo mantida essa temperatura por 1 hora. Os rendimentos dos produtos obtidos nessa pesquisa são apresentados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 – Rendimento das fases de pirólise de lodo

Tipo de lodo	Composição (%)			
	Óleo	Gás	Água	Carvão
LM	13,2	20,9	26,0	39,9
OL	29,8	14,9	14,1	41,2

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

Os principais produtos gasosos obtidos foram CO, hidrogênio e metano para o lodo OL; já no lodo LM foram os gases CO, CO₂ e C₃, e o fato do lodo LM possuir maior quantidade de CO_x pode estar relacionado com a maior concentração de grupos carboxílicos em sua composição, Tabela 4.12. Os gases da pirólise de LM e OL têm poder calorífico de 29,9 e 35,8 MJNm⁻³, respectivamente (Karayildirim, Yanik e Yuksel, 2006). Esse calor pode ser usado como parte da energia requerida para a planta de pirólise. Chang *et al.*, (2000) afirmaram, através de estudos, que a fase gasosa de pirólise de lodo de esgoto contendo uma concentração de gases de 19 %v possuía um poder calorífico de 2,55 MJNm⁻³.

Menedez *et al.*, (2004), estudando pirólise convencional e de forno microondas com quatro tipos de lodos, obtiveram uma fase gasosa com alto teor de CO e H₂ (48 – 62 %) para microondas enquanto que na pirólise em forno convencional os gases possuíam uma alta concentração de hidrocarbonetos de alto poder calorífico (25%). O poder calorífico dos gases na pirólise convencional variou entre 13,0 a 14,0 MJNm⁻³, enquanto que na pirólise em forno microondas o valor oscilou entre 6,0 a 8,6 MJNm⁻³.

Tabela 4.12 – Composição dos gases da pirólise de lodo de esgoto a 500 °C.

Tipo de Lodo	Composição (%)								
	H ₂	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	CO	CO ₂
LM	4,59	3,04	1,13	11,46	5,42	1,59	-	51,34	21,43
OL	23,96	19,47	6,32	6,43	4,22	1,99	1,24	27,32	9,05

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

Werle e Wilk (2010) relatam que a fração gasosa do processo de pirólise de lodo residual é constituída de hidrogênio, metano, monóxido carbono e dióxido de carbono. O poder calorífico dessa mistura gasosa é cerca de 15 MJ/m³.

Hossain, Strezov e Nelson (2009) pirolisaram amostras de lodos de diferentes origens, incluindo lodos doméstico, comercial e industrial. Todas as amostras foram pirolisadas em reator de leito fixo com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Os principais gases formados durante a decomposição dos lodos foram CH₄, C₂H₄, C₂H₆, CO, CO₂ e H₂. O escape do material volátil,

neste trabalho, foi monitorado através de cromatografia gasosa. O CO₂ foi o principal produto formado em temperaturas mais baixas enquanto que o CO foi formado em temperaturas em torno de 500 °C. Os hidrocarbonetos foram determinados na faixa de temperatura entre 300 e 600 °C, ao passo que hidrogênio começou a ser liberado a partir de 300 °C e mostrou uma taxa constante de liberação até a temperatura final do processo.

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

4.6.3 Aplicações dos Produtos da Pirólise

Os produtos obtidos durante a pirólise (gases, líquidos e sólidos) são gerados em proporções diferentes, dependendo dos parâmetros considerados como, por exemplo, a temperatura final do processo, pressão de operação do reator, o tempo de residência das fases sólidas, líquidas e gasosas dentro do reator, o tempo de aquecimento e a taxa de aquecimento das partículas de biomassa, o ambiente gasoso e as propriedades iniciais da biomassa. O principal objetivo no processo de pirólise é a obtenção de produtos com densidade energética mais alta e melhores propriedades do que àquelas da biomassa inicial (Vieira, 2004).

O bio-óleo é constituído de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, juntamente com mais de 200 compostos identificados e tem um alto valor energético. Segundo Sánchez *et al.*, (2009), os compostos do bio-óleo podem ser agrupados nas seguintes classes: n-alcanos e 1-alcenos com um número de carbonos variando entre C11 e C31; hidrocarbonetos monoaromáticos, que

incluem benzeno, tolueno, estireno, fenol, 1H-indeno e seus derivados alquilas; compostos aromáticos contendo nitrogênio e oxigênio, tais como piridina, piridinas alquilas, 1H-pirrol, 1H-indol, isoquinolina, metilquinolinas, 9H-carbazole e benzofurano; nitrilas alifáticas e aromáticas; ácidos carboxílicos (RCOOH), onde R representa longas cadeias de átomos com 14, 15, 16 e 18 átomos de carbono; longas amidas de cadeia alifática e esteróides, como colesteno, colestadieno ou colesteno formil. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA), incluindo a naftalina, metilnaftalenos, bifenil, acenaftileno, fluoreno, fenantreno, antraceno, benzo[g]-quinolina, methylphenanthrenes, 11H-benzo[a]-fluoreno, benzo[a]- antraceno, criseno e benzo[a]-pireno foram também detectados nestes óleos (Sánchez *et al.*, 2009).

Esse óleo pode ser transportado e armazenado para geração de calor em caldeiras como óleo combustível. É usado na substituição de fenol petroquímico ou pode ser fracionado para produzir derivados da química fina, entre outras aplicações (Vieira, 2004).

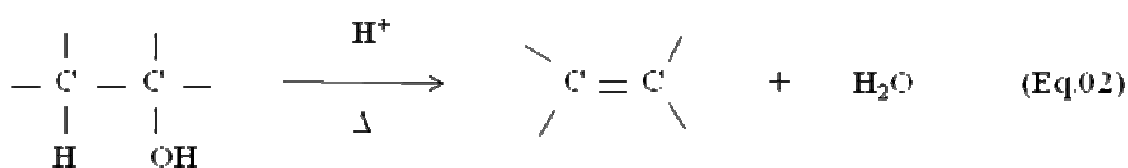
A fração sólida, o carvão, um resíduo sólido rico em carbono, pode ser utilizado para a produção de carvão ativado, um excelente composto empregado na adsorção de compostos inorgânicos e orgânicos. O carvão ativado é amplamente utilizado na extração de metal, purificação de água, na medicina (absorção do veneno), limpeza de gases e na indústria de alimentos (remoção de impurezas orgânicas) (Menedez *et al.*, 2004).

A mistura de gases gerada no processo de pirólise é formada pelos componentes CO₂, CO, CH₄, H₂ e hidrocarbonetos de pequenas cadeias carbônicas C₂ e C₃. Esses gases podem ser utilizados para produção de calor e geração de energia, mas são geralmente usados para produzir energia no próprio processo de pirólise de biomassa ou para a secagem das matérias-primas (Sánchez *et al.*, 2009).

4.6.4 Estabilidade e envelhecimento do bio-óleo

O bio-óleo é instável, podendo sofrer polimerização e condensação ao longo do tempo. Essas reações são favorecidas com o aumento de temperatura e na presença de ar e luz, resultando em um aumento de viscosidade e separação de fases (Bridgwater, 2011). Uma revisão dos mecanismos físicos e químicos da estabilidade do bio-óleo na estocagem foi feita por Diebold (2000). Ele mostrou que a adição de solventes como metanol e etanol melhoram a estabilidade. Segundo Garcia-Pérez *et al.*, (2007), uma das características indesejáveis do bio-óleo é a sua baixa estabilidade térmica, causada pela reatividade de muitos dos compostos presentes no óleo e, que durante o armazenamento podem reagir entre si formando moléculas maiores e, conseqüentemente causar mudanças nas propriedades físico-químicas do óleo, como o aumento da viscosidade. Estes processos podem ocorrer em função do tempo de armazenamento, o conjunto dos mesmos é chamado de envelhecimento. Outro fator que favorece as reações responsáveis pelo processo de envelhecimento do bio-óleo é sua acidez, que faz com que o mesmo seja extremamente instável (Oasmaa e Czernik, 1999). Diebold (2000) descreve algumas dessas reações que podem ocorrer durante o armazenamento do bio-óleo (Equações 2 a 9). A solubilidade das amostras de bio-óleo também depende da forma e tempo de armazenamento do líquido. O processo de polimerização de compostos no bio-óleo dificulta o processo de interação entre os solventes e os seus compostos constituintes.

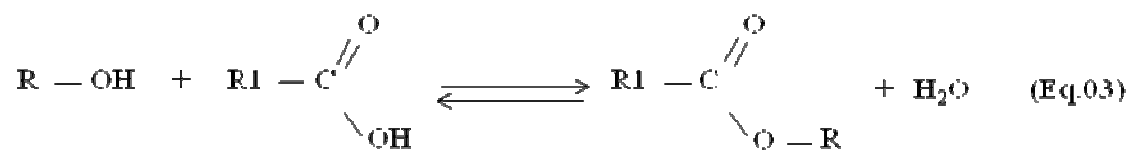
a) desidratação



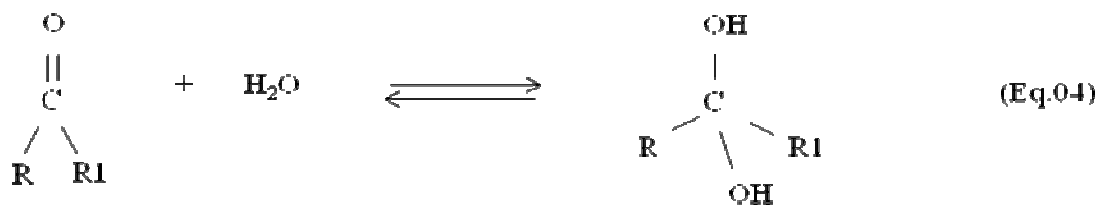
b)

esterifica

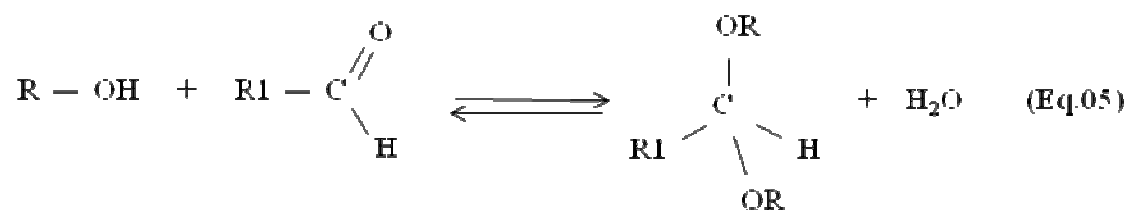
ção de ácidos orgânicos



c) reações entre aldeídos e cetonas para formar hidratos



d) formação de acetal a partir de alcoóis e aldeídos



e) oxid
ação de alcoóis e aldeídos com formação de ácidos



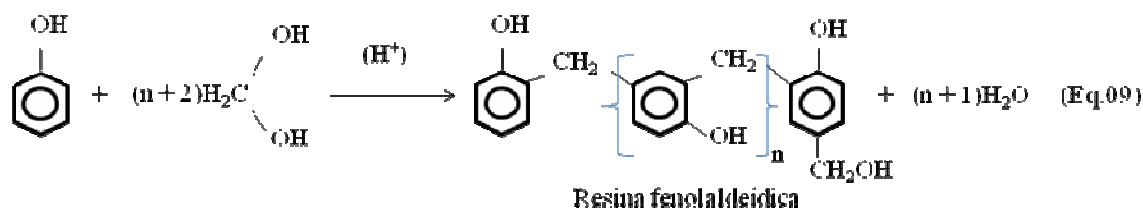
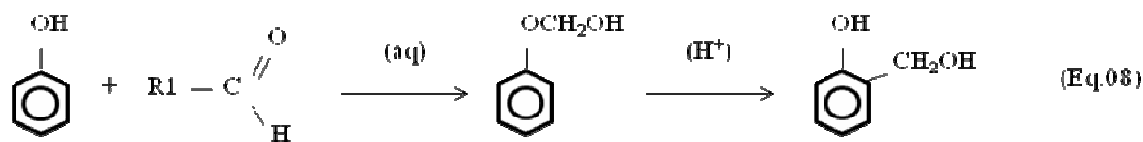
f) dim
erização de compostos orgânicos nitrogenados



g)

form

ação de resinas a partir de aldeídos e fenóis



4.6.5 Efeito das variáveis que influenciam no processo de pirólise

Os processos de conversão térmica de biomassa são influenciados por diversos fenômenos físicos e químicos, sendo considerável o número de fatores que interferem no desenvolvimento dos mesmos. Os processos de pirólise acontecem através de reações químicas complexas, os quais dependem qualitativa e quantitativamente das condições reacionais e das características próprias da biomassa (Vieira *et al.*, 2011).

As variáveis que estão relacionadas com as condições de operação do processo de pirólise são: taxa de aquecimento, temperatura máxima na qual se desenvolve a reação, tempo de residência das fases sólida e gasosa e pressão no reator (Gómez, 2002).

Segundo Sánchez *et al.*, (2009) as variáveis empregadas na pirólise de lodo de esgoto, tais como temperatura final, taxa de aquecimento e tipo de atmosfera, têm grande influência no rendimento e composição das frações sólida, gasosa, líquida orgânica e aquosa obtidas no processo. O aumento da temperatura do reator pirolítico pode direcionar a obtenção de maiores

rendimentos das frações oleosa e gasosa bem como um baixo conteúdo da fração sólida. A redução no rendimento da fração sólida com o aumento da temperatura deve ser atribuída a um aumento da volatilização dos hidrocarbonetos sólidos no carvão, bem como ao efeito de gaseificação dos resíduos de carbono.

O aumento de produtos gasosos está associado às reações secundárias de craqueamento dos vapores em altas temperaturas. No entanto, a decomposição secundária da fração sólida em altas temperaturas também pode contribuir para a formação de produtos gasosos não condensáveis, devido às reações heterogêneas entre os componentes do sólido e gasosos, como H₂O (Pedroza *et al.*, 2010).

O tempo de residência dos vapores no reator de pirólise também influencia na obtenção dos tipos de produtos obtidos no processo. Longos tempos de residência dos vapores podem favorecer a fração sólida, com conseqüente diminuição das frações líquidas e gasosa (Sánchez *et al.*, 2009).

De acordo com Gómez (2002), o rendimento de produtos voláteis se incrementa na medida em que a taxa de aquecimento aumenta. Nestas condições e para altas temperaturas, os produtos líquidos de pirólise dentro da zona de reação, podem sofrer craqueamento, incrementando-se a quantidade de gás. O rendimento de carvão é máximo quando a taxa de aquecimento e a temperatura são baixas, embora os tempos de residência sejam elevados. A forma de aquecimento está relacionada com a configuração do reator utilizado para a pirólise de determinado material. Em cada reator se alcançam condições específicas de transferência de calor, seja por radiação térmica, convecção ou condução, dependendo das faixas de temperatura na qual se desenvolve normalmente a pirólise. Em reatores onde existe um contacto direto entre o sólido a ser pirolisado e o meio de aquecimento, as condições são mais favoráveis para garantir taxas de aquecimento maiores no sólido, entretanto, no caso onde o aquecimento é indireto devem ser estabelecidas condições favoráveis relacionadas com o tamanho de partícula a ser pirolisada, visando-se favorecer uma transferência de calor efetiva. A taxa de aquecimento é função direta do tamanho das partículas a serem pirolisadas. Na medida que o tamanho das partículas aumenta, existe maior resistência à condução térmica, e por conseguinte, uma

diminuição da taxa de aquecimento dentro das partículas, o qual influi no rendimento dos produtos da pirólise.

Por outro lado, à medida que a pressão diminui, também diminui o tempo de residência dos produtos voláteis. O incremento do rendimento de produtos líquidos é favorecido a temperaturas moderadas e baixas pressões (Vieira *et al.*, 2009).

Quando a pirólise é feita a vácuo, os produtos voláteis de decomposição e a água são removidos rapidamente, situação esta que favorece o incremento do rendimento dos líquidos, à custa de uma diminuição do rendimento de carvão (Inganzo *et al.*, 2002).

A pirólise de lodos realizada em atmosfera de vapor de água pode proporcionar a obtenção de um maior rendimento do óleo, este constituído de substâncias parafínicas (Sánchez *et al.*, 2009).

O teor de umidade e o tamanho da partícula são as principais variáveis associadas com as características do sólido e que têm grande influência na dinâmica do processo de pirólise (Gómez, 2002).

O teor de umidade dos materiais apresenta um importante papel no desenvolvimento da pirólise. Isto pode ser confirmado pelo fato de que a pirólise é menos drástica quando o processo se realiza com matéria seca. Nesse caso, os produtos da pirólise apresentam componentes levemente decompostos, especialmente compostos oxigenados. De acordo Shie *et al.*, (2003), o teor de água tem um impacto importante sobre o consumo de energia para a secagem da biomassa. Segundo Sánchez *et al.*, (2009), a quantidade de água obtida depois da pirólise, é geralmente, superior ao teor de umidade da biomassa, o que indica que há formação desse líquido durante o processo.

O tamanho das partículas influi diretamente no desenvolvimento dos fenômenos que ocorrem durante a pirólise de biomassa. O regime de aquecimento do sólido depende do método de aquecimento no reator e do tamanho das partículas a serem pirolisadas. Geralmente, o

incremento do tamanho de partícula desfavorece a transferência de calor na matriz do sólido, sendo que o regime de aquecimento dentro da partícula será menos intenso, trazendo consigo a variação dos rendimentos dos produtos da pirólise. Para um tamanho determinado de partícula, o tipo do reator determina o mecanismo de transferência de calor. Na faixa de temperatura na qual ocorre a pirólise (350 – 1000 °C), governam os mecanismos de condução e convecção sobre a radiação, de maneira que, para alcançar a máxima transferência de calor entre o foco quente e a biomassa no reator, e conseguir uma dada distribuição de produtos, a biomassa deve ter um tamanho de partícula adequado (Gómez, 2002). Segundo Gómez (2002), as reações de pirólise têm caráter endotérmico nos primeiros estágios da reação, porém, a partir de determinado momento o processo é exotérmico, provocando um aquecimento mais rápido do sólido.

4.6.6 Preparo da Biomassa para uso em processo de pirólise

A utilização da biomassa em processos termoquímicos requer na maioria das vezes uma etapa de preparação dos materiais tendo em vista uma melhor adequação das suas propriedades e/ou características a um determinado processo (Cortez, Lora e Gómez, 2008).

Dentre as várias operações unitárias relacionadas com o preparo de biomassa para os processos térmicos, destacam-se: a secagem, a redução de tamanho em moinhos ou picadores, classificação, densificação (peletização, briquetagem e extrusão), além de separação dos componentes indesejáveis (Fontes, 2011).

A etapa de preparação é da maior importância uma vez que ela é responsável por uma fração considerável dos custos de equipamentos e de manutenção. Assim, a utilização em larga escala de resíduos agrícolas, lenha ou qualquer tipo de biomassa em gaseificadores quase sempre requer uma etapa de secagem para que o processo possa ocorrer de forma conveniente. A utilização da biomassa com umidade superior a 65% é indesejável, tendo em vista que a partir desse ponto grande quantidade de energia será gasta para evaporar a água. Costuma-se geralmente realizar uma secagem natural do material antes da secagem propriamente dita, para

em seguida se utilizar o calor residual dos gases de exaustão numa fase complementar (Goméz, 2002).

Certos tipos de resíduos agrícolas e/ou florestais geralmente são acompanhados de grandes quantidades de terra. A utilização desses materiais em câmaras de combustão ocasiona um excessivo teor de sílica nas cinzas, o que causa dificuldades operacionais. Nesses termos, a utilização de peneiras é extremamente conveniente (Fontes, 2011).

O controle do tamanho das partículas da biomassa é outra importante variável que afeta inclusive a velocidade do processo termoquímico. A utilização de partículas homogêneas é quase sempre mais eficiente do que o uso de partículas heterogêneas. Na verdade existe uma faixa de distribuição de tamanho conveniente a cada tipo de processo. Assim, gaseificadores do tipo leito fixo requerem materiais com uma distribuição de partículas de tamanho que esteja compreendida na faixa de 8 a 12 cm, enquanto que gaseificadores do tipo leito fluidizado requerem materiais cujo tamanho seja inferior a 7 cm (Figueiredo, 2011).

Densificação é outra importante técnica requerida para aumentar a densidade da biomassa, tendo em vista que nesses termos, maiores quantidades de energia podem ser obtidas por unidade de volume nos diversos equipamentos. Grande esforço vem sendo realizado por empresas nacionais no sentido de utilizar bagaço de cana na forma de “Pellets” em caldeiras e gaseificadores (Cortez, Lora e Gómez, 2008).

4.6.7 Pirólise de Biomassa em Reator de cilindro rotativo

Os reatores de cilindro rotativo são equipamentos largamente utilizados pelas indústrias metalúrgicas e pela química de processamento, devido à sua versatilidade e capacidade de receber carga de partículas de diferentes distribuições de tamanho com mudanças de propriedades físicas durante o processo. O controle fácil, permitindo longo tempo de residência, possibilita produtos de qualidade uniforme (Fontes, 2003).

Esse tipo de reator proporciona a mistura da biomassa, expondo a superfície do material ao calor da superfície interna do reator e ao fluxo de gases reagentes. A complexidade do fenômeno de transferência de calor envolve trocas radiativas, convectivas, condutivas e ainda um coeficiente determinado em função do movimento das partículas sólidas do leito. A energia liberada pelo forno tubular fixo transfere-se para a superfície cilíndrica externa do reator por radiação e convecção, sendo transferida por condução através da parede para a superfície cilíndrica interna do reator. Uma fração do calor se perde através das extremidades para o ambiente. A energia da superfície interna da parede do reator é transferida para o leito envolvendo simultaneamente trocas por condução, convecção, radiação e aquela devido à interação entre partículas em movimento (Fontes, 2011).

O movimento de sólidos ao longo da extensão de um reator rotativo foi estudado por Kunii e Chisaki (2008). Nesse estudo foram colocados traçadores químicos na superfície do reator. Os resultados da pesquisa indicam que os sólidos giram como um corpo rígido e, em seguida deslizam para baixo ao longo de um plano superfície. Nesse movimento, os sólidos são bem misturados dentro da seção transversal, que é perpendicular ao eixo de rotação. Segundo os autores, esse tipo de deslocamento de sólidos facilita a mistura e mantém uniforme a temperatura do reator.

Os reatores de cilindro rotativo horizontal produzem um movimento da carga sólida na seção transversal, perpendicular ao eixo axial do cilindro. O modo de escorregamento reduz drasticamente a mistura dos sólidos e a transferência de calor. Experimentalmente foram enfocados os movimentos caracterizados pelo cisalhamento, deslizamento, catarata e centrifugação do leito para diversos tipos de partículas. Três fases no movimento de escorregamento foram observadas: primeiro os sólidos movem-se junto com a parede, quando um ângulo de inclinação menor que seu ângulo de repouso para cisalhamento, o leito escorrega pela parede, e a partir daí o movimento se repete; segundo caso, o leito move-se juntamente com a parede, mas com uma velocidade rotacional menor e os sólidos da superfície inclinada deslizam lentamente; terceiro caso, dentro de um intervalo particular de velocidade rotacional e

porcentagem de enchimento, o leito adquire uma posição estacionária escorregando continuamente (Fontes, 2003).

Os regimes de escoamento propostos por Mellmann (2001) para um cilindro rotativo são: Escorregamento, Cascadeamento e Catarata. Nesta definição, a forma de escoamento Escorregamento representa a situação em que não ha mistura visível entre as partículas e que a fricção provocada pela parede é insuficiente para vencer a aceleração gravitacional para fazer com que as partículas atinjam o ponto de terem energia potencial suficiente para vencer o ângulo de repouso dinâmico. A segunda forma, Cascadeamento, ocorre quando as partículas na camada adjacente a superfície livre do leito ganham energia suficiente para poderem circular continuamente. Esta forma e subdividida em Intermitente, Rolante e Cascadeante. Na sub-forma Intermitente, o leito comporta-se como um corpo sólido que é elevado continuamente até que uma pequena avalanche de sólidos ocorre e o leito desliza para uma posição próxima a de repouso. Na sub-forma Rolante distinguem-se nitidamente uma camada superficial de partículas em movimento e um corpo sólido estacionário. O ângulo de repouso dinâmico dependerá da velocidade de rotação e do grau de enchimento. A sub-forma Cascadeante caracteriza-se por uma superfície arqueada e por maiores velocidades das partículas presentes na superfície livre e também é um regime de escoamento que promove boa mistura de sólidos. Em altas velocidades de rotação surge a forma Catarata, que caracteriza-se pelo arremesso das partículas no espaço livre acima da superfície do leito em consequência da ação da elevada força centrífuga (Xavier *et al.*, 2009).

A rotação, a razão da vazão volumétrica da fase gasosa, diâmetro de partícula, modelo cinético e a temperatura requerida para a ocorrência da reação determinam a taxa e o tempo total de conversão. Os fundamentos da mistura de materiais granulares são, ainda, de pouca compreensão quando comparados com os fundamentos da mistura de fluidos. Particularmente, no caso de partículas finas aglomerantes (pós), somente uns poucos trabalhos, considerando os misturadores de cilindro rotativo, têm sido propostos para a elucidação do mecanismo de difusão (Fontes, 2003).

A dinâmica do reator de cilindro rotativo favorece a cinética de gaseificação e reações gás-sólido. Este tipo de reator apresenta algumas variáveis que podem fazer a diferença em relação a outros reatores convencionalmente utilizados, permitindo modificar a forma de transferência de massa e calor entre as fases, bem como facilitar a razão de contato gás-sólido, devido à movimentação das partículas de biomassa dentro do leito rotativo, obtendo-se assim, um melhor desempenho e operacionalidade do processo termoquímico de pirólise de biomassa residual. Variáveis importantes como a rotação e a inclinação do reator podem promover alterações significativas no tempo de residência dos vapores pirolíticos, favorecendo o processo (Fontes, 2011).

4.7 Cinética e Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica TGA, a análise térmica diferencial (DTA), a calorimetria exploratória diferencial (DSC) e suas combinações, acopladas ou não a outras técnicas, como espectrometria de massa e infravermelho dentre outras, têm sido aplicadas para determinação da cinética da reação e determinação da entalpia de reação. Muitos experimentos já foram realizados para estudar a cinética de decomposição térmica das biomassas. O estudo da emissão de voláteis é essencial para se compreender a dinâmica da gaseificação e explica os fenômenos envolvidos visando a otimização do processo. O método termogravimétrico de determinação de parâmetros cinéticos consiste em se pirolisar uma amostra de matéria em um forno com temperatura (ou taxa de aquecimento) controlada, medindo-se a perda de massa desta amostra com uma balança de precisão, acoplada ao forno (Almeida, 2008; Figueiredo, 2011).

Entre os precursores dos trabalhos empregando análise térmica, Tadema (1993) se destaca como sendo o primeiro pesquisador que aplicou a análise térmica diferencial (DTA) no estudo dos efeitos térmicos resultantes da combustão de mistura de vários óleos crus na presença de

areia. Os experimentos mostraram duas regiões de reação e foram denominadas de oxidação à baixa e alta temperatura e ocorrem por volta de 200 e 350 °C, respectivamente. Mais recentemente, a aplicação de técnicas de análise térmica para estudar a cinética da pirólise e da combustão de combustíveis fósseis tem alcançado ampla aceitação entre pesquisadores. Muitos dos trabalhos em análise térmica estão direcionados para correlacionar o comportamento térmico da amostra com a cinética (Leiva *et al.*, 2006).

Existem inúmeros métodos matemáticos que permitem a determinação dos parâmetros cinéticos a partir de curvas obtidas em experimentos de TGA. Vários estudos têm sido efetuados para otimizar a obtenção destes parâmetros (Figueiredo, 2011). Dentre os modelos cinéticos podem-se citar os de Arrhenius, Coats e Redfern, Michelson e Eirnhorn (Ratio model), Ingraham e Marrier, Freeman e Carroll, Flynn e Wall, Ozawa e “Model-free kinetics” (Leiva *et al.*, 2006).

O modelo matemático "Model-free kinetics" aplica técnicas isoconversionais para o cálculo da energia de ativação efetiva (E) como uma função da conversão (α) da reação química, $E=f(\alpha)$ (Leiva *et al.*, 2006). Assim, em sua aproximação seguem-se todas as conversões obtidas a partir de múltiplos experimentos. Esta teoria tem como base a Equação 10:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) \quad (\text{Eq.10})$$

Onde:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^2$$

k é uma constante cinética específica, conhecida como constante da velocidade da reação, e comumente expressa pela equação de Arrhenius (Equação 11):

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{Eq.11})$$

Onde:

k_0 é o fator pré-exponencial (s^{-1});

E é a energia aparente de ativação (kJ/mol);

R é a constante universal dos gases (kJ/mol.K);

T é a temperatura do processo (K).

A conversão α da reação química pode ser determinada para diferentes temperaturas através da Equação 12:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (\text{Eq.12})$$

onde:

m_0 é a massa inicial da amostra (mg);

m_t é a massa da amostra no tempo t em minutos (mg);

m_f é a massa da amostra depois de completada a decomposição da biomassa (mg).

Tomando-se como base as Equações 10 e 11 e dividindo pela razão de aquecimento $\beta = dT/dt$ obtém-se,

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{k}{\beta} f(\alpha) \quad (\text{Eq.13})$$

Substituindo a Equação 11 na Equação 13, e rearranjando a expressão, têm-se:

$$\frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = \frac{k_0}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (\text{Eq.14})$$

Fazendo a integração até a conversão, α (na temperatura T):

$$\int_0^\alpha \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = g(\alpha) = \frac{k_0}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (\text{Eq.15})$$

Em se tratando de valores de $E/2RT \gg 1$, a integral anterior poderá ser aproximada pela seguinte expressão:

$$\int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \approx \frac{R}{E} T^2 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{Eq.16})$$

A Equação 16 é definida como equação dinâmica, que é usada para a determinação da energia de ativação para todos os valores de conversão. Substituindo-se a integral da temperatura e rearranjando na forma logarítmica, obtém-se:

$$\ln \frac{\beta}{T_\alpha^2} = \ln \left[\frac{R}{E_\alpha} \frac{k_0}{g(\alpha)} \right] - \frac{E_\alpha}{R} \frac{1}{T_\alpha} \quad (\text{Eq.17})$$

Para o cálculo da energia de ativação através do método “Model-free Kinetics”, são necessárias, no mínimo, três curvas dinâmicas de conversão da amostra do lodo residual em função da temperatura, a diferentes razões de aquecimento. Em seguida, são escolhidos níveis de conversão (em %) para representar graficamente o logaritmo da razão $\ln \frac{\beta}{T_\alpha^2}$ em função de $\frac{1}{T_\alpha}$ proporcionando uma série de curvas com inclinação angular $-\frac{E_\alpha}{R}$ ($R = 8.314 \text{ J.mol.K}^{-1}$)

Capítulo 5

Materiais e Métodos

5. MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 5.1 apresenta um diagrama esquemático das atividades principais do trabalho experimental.

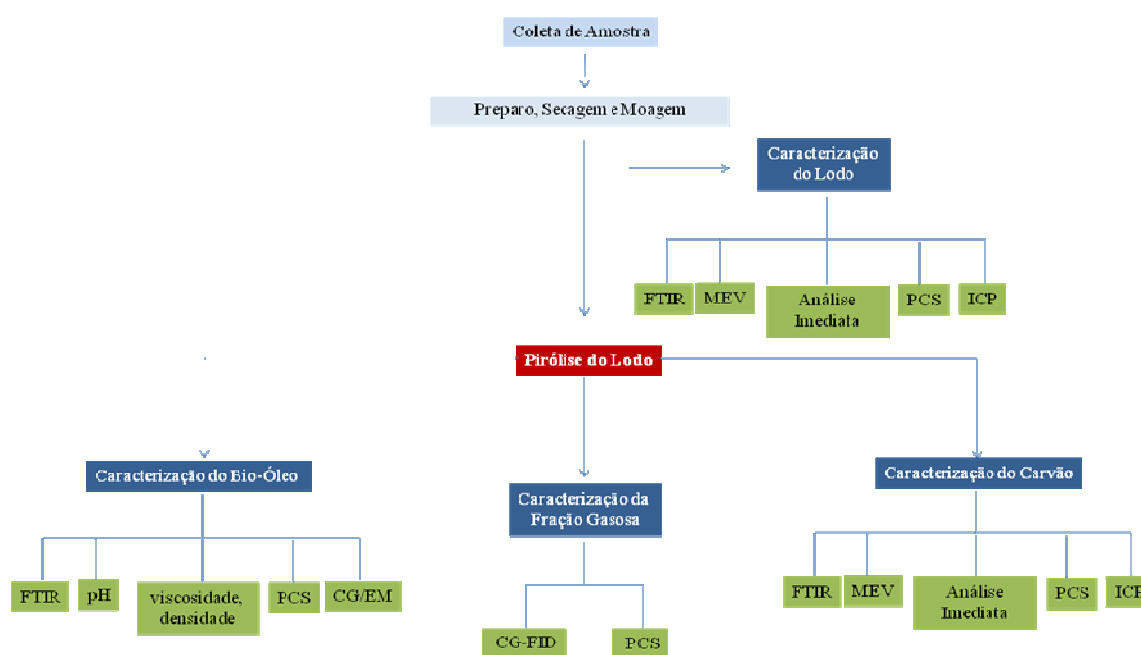


Figura 5.1 – Desenho esquemático das atividades desenvolvidas

5.1 Estação de Tratamento de Esgotos Domésticos da Vila União, em Palmas, Tocantins

O lodo residual, biomassa empregada nos experimentos de pirólise, foi fornecido pela Companhia de Saneamento do Tocantins (Saneatins), sendo produzido na Estação de Tratamento de Esgotos (ETE) Vila União, localizada no bairro Vila União, na cidade de Palmas (Tocantins). O sistema de esgotamento da ETE é composto por rede coletora, tratamento preliminar, estação elevatória, reator UASB e Lagoa Facultativa (Figura 5.2).

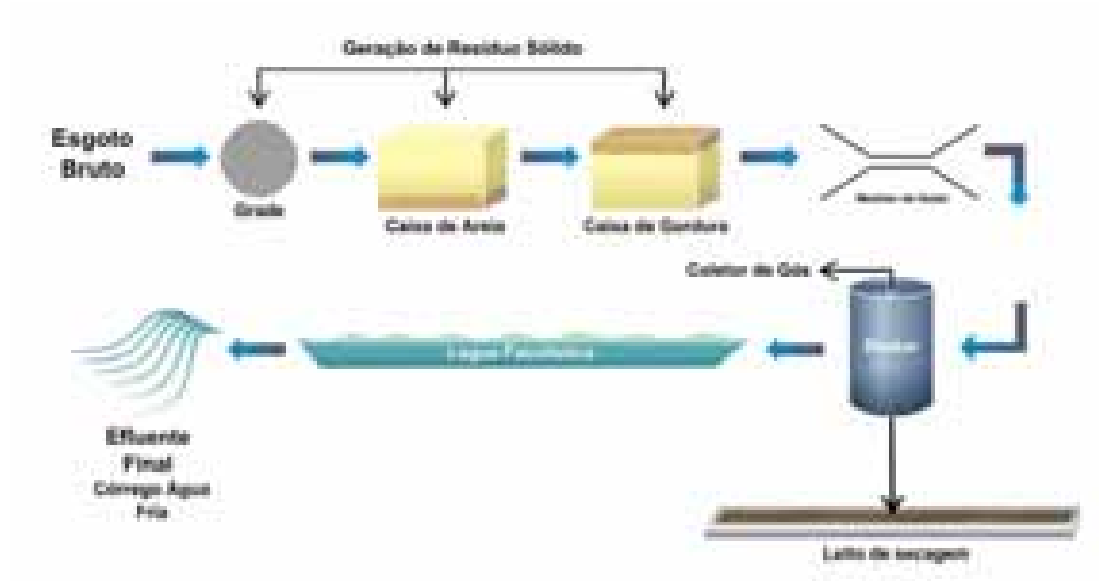


Figura 5.2 – Desenho esquemático da ETE Vila União

Essa estação tem a capacidade de tratar 110,0 L/s, mas atualmente trata uma vazão média de 30 L/s de esgotos. A alimentação do sistema é feita através de esgotos tipicamente domésticos. O tratamento preliminar é composto de grades, caixas de areia e caixas de gorduras. Esse tipo de tratamento destina-se principalmente à remoção de sólidos grosseiros, gorduras e areia, com mecanismos básicos de ordem física. No gradeamento (Figura 5.3) ficam retidos os materiais sólidos de maiores dimensões tais como: latas, preservativos, garrafas plásticas, sacos, panos, papelão, etc.



Figura 5.3 – Tratamento preliminar da ETE

A remoção da areia contida nos esgotos é feita através de unidades especiais denominadas desarenadores. O mecanismo de remoção de areia é simplesmente o de sedimentação: os grãos de areia, devido às suas maiores dimensões e densidade, se depositam no fundo do tanque, enquanto a matéria orgânica presente no esgoto, sendo de sedimentação mais lenta, permanece em suspensão, seguindo para o tratamento biológico da ETE. A Figura 5.4 mostra a caixa de areia da ETE Vila União.



Figura 5.4 – Caixa de Areia da ETE

A última etapa do tratamento preliminar é feita através de caixa de gordura (Figura 5.5). Nesse processo, a gordura por apresentar menor densidade que o esgoto, fica retida na parte superior da caixa, e, então recolhida manualmente para seu tratamento e disposição final.



Figura 5.5 – Caixa de gordura da ETE

Após tratamento preliminar, o esgoto é conduzido a uma estação elevatória (Figura 5.6), cuja finalidade é bombear esgoto bruto, através do conjunto motor-bomba, até o reator UASB.



Figura 5.6 – Estação elevatória de esgotos da ETE

O Tratamento Secundário (ou biológico) tem como objetivo a remoção da matéria orgânica, sendo esta *dissolvida* (DBO solúvel) ou em *suspensão* (DBO suspensa), através de reações bioquímicas, realizadas por microrganismos. Na ETE Vila União, o tratamento biológico é híbrido, envolvendo dois sistemas de tratamento, um Reator UASB seguido de Lagoa Facultativa.

O Reator UASB (Figura 5.7) é constituído por uma câmara inferior de digestão e por um dispositivo superior para separação de gases, sólidos e líquidos. O processo consiste de um fluxo ascendente de esgotos através de uma manta de lodo densa e de elevada atividade que tem por objetivo reduzir a carga orgânica contida nos esgotos. Nesse processo de estabilização da matéria orgânica em ambiente anaeróbio, ocorre a formação contínua do biogás, que na ETE é queimado a todo instante (Figura 5.8). O volume do reator é de 3128 m^3 , altura de 7,8 metros e um diâmetro de 22,6 metros.



Figura 5.7 – Tratamento Biológico em Reator UASB



Figura 5.8 – Queimador de biogás da ETE

O Efluente do reator UASB é lançado numa lagoa facultativa (Figura 5.9), que representava a última etapa do tratamento biológico da ETE. Essa lagoa tem 220 metros de comprimento, 110 metros de largura e 1,5 metros de profundidade. A entrada de esgoto nessa lagoa é realizada através de três pontos, localizados na sua parte superior. O tratamento biológico na lagoa facultativa ocorre através da simbiose entre algas e bactérias. O efluente final da ETE é descartado através de uma única tubulação localizada na parte superior da lagoa e, é lançado no corpo receptor, o córrego Água Fria.



Figura 5.9 – Lagoa Facultativa da ETE

Os resíduos sólidos gerados no tratamento preliminar são tratados com cal e dispostos em valas localizadas na área da própria estação. O lodo biológico produzido no reator UASB é lançado em leitos de secagem (Figura 5.10), cuja finalidade é reduzir o teor de umidade do lodo. A descarga desse lodo, feita diretamente do reator UASB, é realizada a cada mês numa quantidade média que varia entre 33,6 e 50 m³ de lodo.



Figura 5.10 – Tratamento do lodo biológico em leitos de secagem

5.2 Coletas de amostras de lodos

Foi estudada nessa pesquisa a caracterização de 04 tipos de lodos residuais (LD-1, LD-6, LD-10 e LD-12). Os lodos LD-1 e LD-10, tipicamente anaeróbios, foram originados no reator UASB da ETE Vila União e coletados diretamente do reator biológico. Aproximadamente 10 kg da biomassa úmida foram coletados mensalmente e posteriormente colocados em recipiente plástico. Esse material foi encaminhado para a secagem no Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento de Biomassa e Biocombustíveis (LEDBIO) da UFT (Universidade Federal do Tocantins). A secagem foi feita em forno solar, conforme a Figura 5.11. As amostras LD-6 e LD-12 são lodos mistos, produzidos em plantas de tratamentos aeróbias, estabilizados, respectivamente, com cloreto férrico e cal. Os lodos mistos foram coletados nas leiras de lodos localizadas nas proximidades dos leitos de secagem da estação. Todas as amostras foram armazenadas em sacos plásticos e enviadas para o Laboratório de Biomassa e Biocombustíveis da UFRN. Apenas a amostra LD-1 foi empregada nos procedimentos de pirólise devido aos seguintes motivos: (a) ser um lodo tipicamente anaeróbio e (b) estar disponível em maior quantidade para o processamento térmico.



Figura 5.11 – Coleta e secagem de lodo anaeróbio de Reator UASB

5.3 Preparo das amostras de lodo bruto para os procedimentos analíticos

Todas as amostras foram trituradas mecanicamente em moinho de bolas e peneiradas em peneira com abertura de 0,59 mm (ABNT 30, TYLER 28) para garantir a homogeneidade da amostra e facilitar os procedimentos analíticos.

5.4 Procedimentos Analíticos empregados na Caracterização Química do Lodo de Esgoto

5.4.1 Análise Imediata

5.4.1.1 Umidade

O teor de umidade das amostras de lodo foi determinado segundo a norma ASTM D 3173-85. Uma massa de aproximadamente 1 g (C) é adicionada a um cadinho de porcelana com peso constante pré-determinado a 105 °C. Em seguida o cadinho é aquecido em estufa à temperatura de 105 °C durante uma hora. Na sequência o cadinho é colocado em um dessecador por 15 minutos e pesado. O teor de umidade é determinado de acordo com a Equação (18) descrita abaixo:

$$\text{Umidade (\%)} = (A - B) / C \times 100 \quad (\text{Eq.18})$$

A = peso do cadinho + amostra, g

B = peso do cadinho + amostra após o aquecimento, g

C = peso da amostra, g

5.4.1.2 Cinzas (método sugerido por Sánchez *et al.*, 2009)

Uma massa de aproximadamente 1 g (C) é adicionada a um cadinho de porcelana com peso constante pré-determinado a 815 °C. Em seguida o cadinho é aquecido em mufla à temperatura de 815 °C durante 30 minutos. Na sequência o cadinho é colocado em um dessecador por 1 hora e pesado. O teor de cinzas é determinado de acordo com a Equação (19) descrita abaixo:

$$\% \text{ Cinzas} = (A - B)/C \times 100 \quad (\text{Eq.19})$$

5.4.1.3 Material Volátil

O teor de material volátil foi determinado segundo o método sugerido Sánchez *et al.*, (2009). Uma massa de aproximadamente 1 g (C) é adicionada a um cadinho de porcelana com peso constante pré-determinado a 900 °C (Po). Em seguida o cadinho é aquecido em mufla à temperatura de 900 °C durante 30 minutos na ausência de oxigênio. Na sequência o cadinho é colocado em um dessecador por 1 hora e pesado (P1). O teor de material volátil é determinado de acordo com a Equação (20) descrita abaixo:

$$\% \text{ material volátil} = [(Po + C) - P1] / C \times 100 \quad (\text{Eq.20})$$

O teor de carbono fixo foi definido por diferença, através da seguinte Equação 21.

$$\% \text{ CF} = 100 - (\% \text{ Umidade} + \% \text{ Cinzas} + \% \text{ Material volátil}) \quad (\text{Eq.21})$$

5.4.2 Análise de lignina, celulose e hemicelulose

Foi empregado o método de KLASON na determinação dos teores de celulose, hemicelulose e lignina em amostras de lodo de esgoto. O método consiste em extrair os diversos componentes (hemicelulose, celulose e lignina) em 03 etapas, utilizando em sequência os seguintes solventes (detergente neutro, detergente ácido e H_2SO_4 a 72%), conforme Figura 5.12.

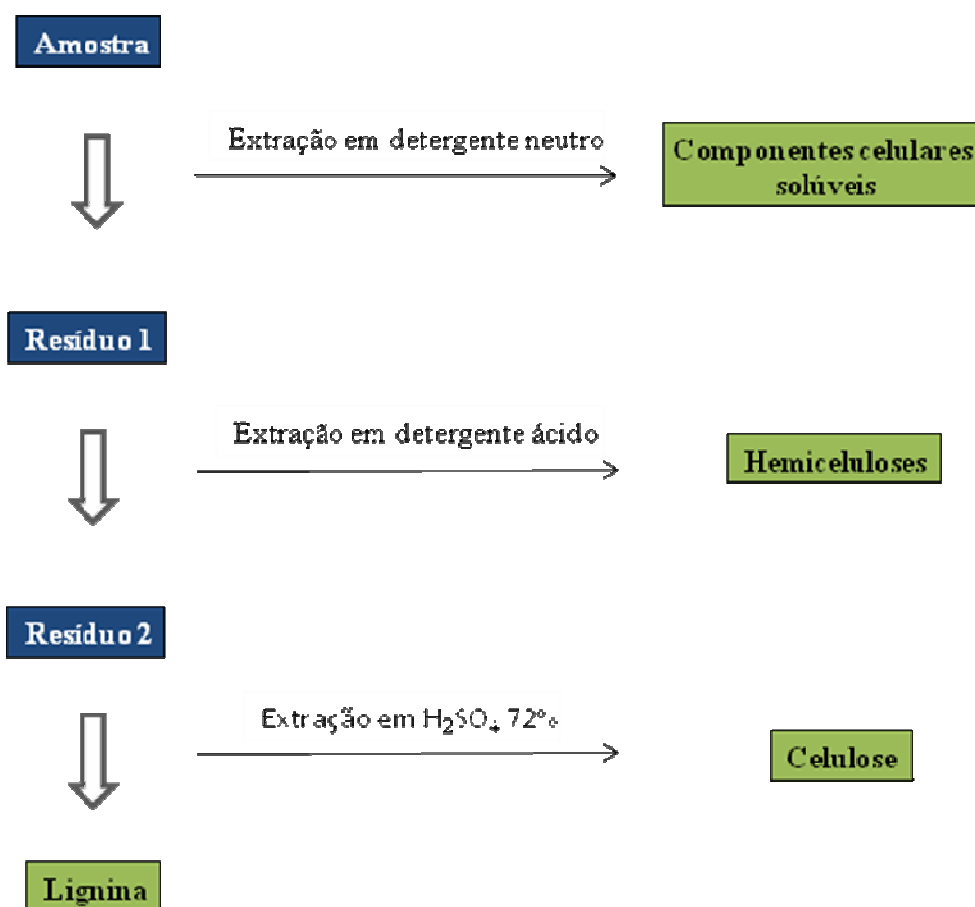


Figura 5.12 – Método para determinação de hemicelulose, celulose e lignina de amostras de lodos residuais

5.4.3 Poder Calorífico Superior (PCS)

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

5.4.4 Análises Instrumentais

As análises instrumentais Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP – OES), Espectrometria de Raios-X de Energia Dispersiva, Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Análise Elementar CNH, Termogravimetria e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram empregadas para a determinação das características químicas de amostras de lodo de esgoto bruto.

5.4.4.1 Análise Térmica

As análises de termogravimetria para as amostras de lodo residual foram realizadas no LabTam (laboratório de Tecnologia Ambiental) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, Rio Grande do Norte. O equipamento utilizado para estas análises foi o DTG-60, marca Shimadzu. Os procedimentos utilizados nas análises foram: para a análise termogravimétrica partiu-se da temperatura ambiente e aqueceu-se até 900 °C com rampa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio a uma vazão de 50 mL/min.

5.4.4.2 Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A presença de grupos funcionais, bem como a composição química do Lodo LD-1 foi verificada através da Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os espectros de infravermelho abrangendo a região de $4000 - 400\text{cm}^{-1}$ foram obtidos em Espectrofotômetro FTIR, Thermo Nicolet, modelo Nexus 470.

Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente em pastilhas sólidas, e foram adquiridos com resolução de 4cm^{-1} e 32 scans/min.

5.4.4.3 Determinação de metais do lodo de esgoto

A determinação de metais na amostra de lodo de esgoto LD-1 foi feita através das técnicas analíticas instrumentais Espectrometria de Raios-X de Energia Dispersiva e Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP – OES), sendo que a primeira técnica foi utilizada com o objetivo de qualificar os metais, enquanto que a técnica ICP-OES quantificou os metais constituintes do lodo.

A amostra foi digerida para a determinação de metais através de ICP-OES. Foram utilizados 100 e 200 mg de amostra com a adição de 6 mL de água régia ($\text{HCl}:\text{HNO}_3$, 3:1, v/v), que foi adicionada na noite anterior à digestão. A amostra permaneceu em repouso por 16 h, visando a pré-digestão. A seguir, iniciou-se a digestão no bloco com a elevação gradual da temperatura até $180\text{ }^\circ\text{C}$. A amostra foi digerida até restar cerca de 1 mL de ácido. Quando não houve clareamento do extrato, adicionaram-se mais 4 mL da mistura digestora e procedeu-se a digestão até a redução de volume do ácido ($\pm 1\text{ mL}$). Posteriormente, as amostras foram retiradas do bloco, resfriadas em temperatura ambiente e o extrato digerido teve seu volume completado para 10 mL com água bidestilada. Em sequência, o extrato foi filtrado com membrana celulósica com $0,45\text{ }\mu\text{m}$ de diâmetro e transferido para frasco tipo Falcon de 55 mL, seguindo

recomendações de Melo e Silva (2008). O espectrômetro utilizado neste trabalho foi o ICP-OES, modelo ICAP 6000 da Thermo Scientific.

Foi utilizado o Espectrofotômetro de Raios X por energia Dispersiva, modelo EDX-800, marca SHIMADZU, na determinação de metais da amostra de Lodo LD-1.

5.4.4.4 Difratometria de Raios-X (DRX)

A técnica foi empregada para a caracterização química dos principais minerais presentes no lodo residual. O Difrátômetro de raios-X utilizado é um modelo XRD-6000, Marca SHIMADZU, Controlado por computador.

5.4.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A estrutura superficial da biomassa foi avaliada pela Microscopia Eletrônica de Varredura. O equipamento usado é da Marca Philips, Modelo XL30 – ESEM.

5.4.4.6 Analisador Elementar CNHS

O Analisador elementar utilizado no experimento é da Marca CE Instruments, Modelo: EA 1110. A técnica determina as porcentagens de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre constituintes das amostras de lodos.

5.5 Estudo Cinético

Imaginando em trabalhos futuros desenvolver um tratamento termocatílico dos vapores da pirólise do lodo, neste estudo foi avaliada a energia de ativação da reação em presença de um catalisador e comparado ao processo termoquímico.

O equipamento usado para os experimentos cinéticos de termogravimetria foi um sistema Shimadzu 51H. Empregaram-se as seguintes razões de aquecimento: 5,0; 10,0 e 20,0 °C min⁻¹ entre a temperatura ambiente e 900 °C, nas análises com e sem catalisador. Os experimentos foram feitos, nas condições do estado não estacionário, em duplicata para garantir boa reprodutibilidade. As demais condições experimentais foram massa da amostra de aproximadamente 20 mg e gás de arraste nitrogênio com vazão de 100 mL min⁻¹. Para o ensaio catalítico foi empregado o agente catalítico comercial USY, a uma razão massa catalisador/massa da amostra de 2%. O agente catalítico USY apresentou em sua constituição as seguintes substâncias químicas: SiO₂ (71,18%), Al₂O₃ (27,02%), SO₃ (1,78%) e Cr₂O₃ (0,02%). No cálculo da conversão da reação química, no regime catalítico foi desprezada a massa inicial do catalisador empregada no teste.

5.6 Planta de Pirólise de Lodo de Esgoto

A pirólise de biomassa foi efetuada em um reator de cilindro rotativo, com capacidade de processamento de até 1 kg/h. A unidade pirolítica é constituída dos seguintes sistemas:

- Sistema de alimentação de biomassa
- Reator de cilindro rotativo com sistema de aquecimento
- Sistema de separação de sólidos
- Lavador de gases
- Sistema de condensação do bio-óleo

Os ensaios foram realizados em uma planta pirolítica instalada no Laboratório de Biomassa e Biocombustíveis do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Figura 5.13.

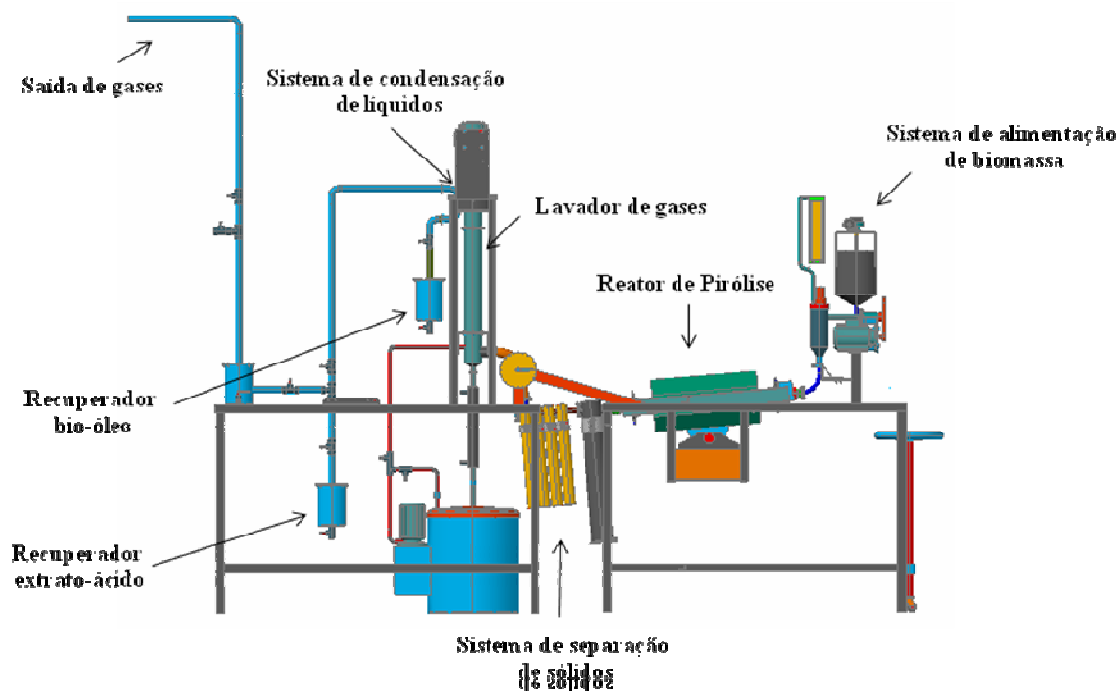


Figura 5.13 – Desenho esquemático da planta de pirólise usada no processamento de Lodo de Esgoto [Fonte: Fontes (2011)]

5.6.1 Detalhes dos Componentes da Planta de Pirólise

➤ Sistema de alimentação de biomassa

Este sistema é constituído por dois silos onde a biomassa é alimentada. No interior do primeiro silo, foi instalado um desagregador de biomassa tipo palheta e no segundo uma mola helicoidal. A mola tem por finalidade facilitar o avanço da biomassa e a saída de finos de carvão e promover a limpeza do leito, sem a necessidade de paralisação do processo. Esse dispositivo é acionado por um motor elétrico com controle de velocidade. Os silos são do tipo cônico construídos de material aço inoxidável. Os dois silos são ligados através do dosador de biomassa

formado por um eixo do tipo rosca sem-fim acionado por um motor elétrico com controle de velocidade. Na região da rosca sem-fim foi introduzida uma linha de gás inerte (N_2) que auxiliava no transporte dos pós para o pirolisador. A vazão de gás nitrogênio foi controlada através de rotâmetro (Figura 5.14). O tempo de residência da biomassa através do leito, determinado a frio, foi obtido pelo efeito combinado do movimento de rotação do leito, da rotação do flexível (mola helicoidal) e da vazão do gás inerte do sistema de alimentação de biomassa.

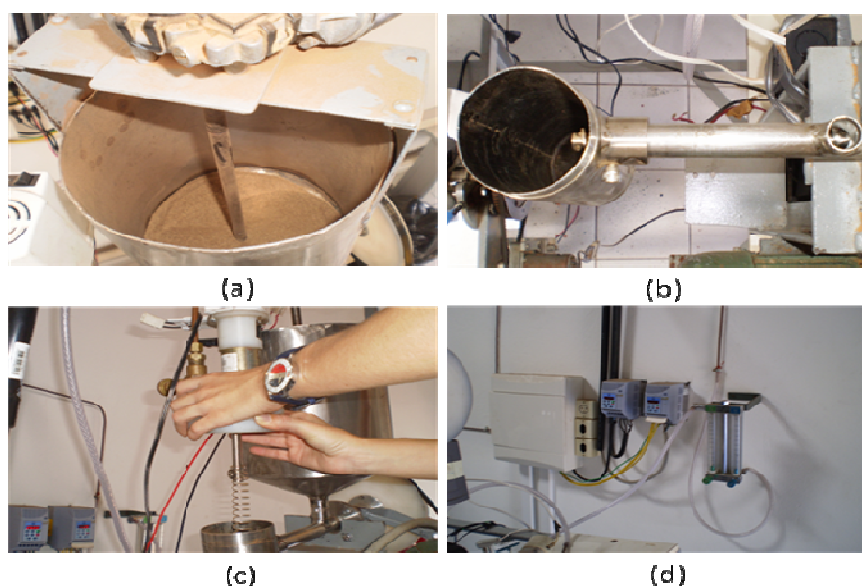


Figura 5.14 – Sistema de alimentação de biomassa: (a) silo de alimentação, (b) entrada de biomassa através da rosca sem-fim, (c) mola helicoidal para transporte de biomassa e (d) controlador de vazão do gás de arraste

➤ Reator de cilindro rotativo

O reator de pirólise (Figura 5.15), cujo material é do tipo aço inox 316, tem como comprimento 100 cm e diâmetro externo de 10 cm. O interior da parede do reator é constituído de ranhuras transversais, com o objetivo de conduzir e desagregar os pós da biomassa bem como dos finos de carvão produzidos, quando o sistema for submetido a uma velocidade de rotação, minimizando assim, a aglomeração dos materiais sólidos. O reator é conectado a um motor de

passee, com controle de velocidade, cuja finalidade é promover a rotação do reator. A rotação do cilindro foi de 33,7 rpm. O reator foi aquecido por forno bipartido reclinável, da Marca EDG, tipo FT-40, modelo 10P Bipartido.

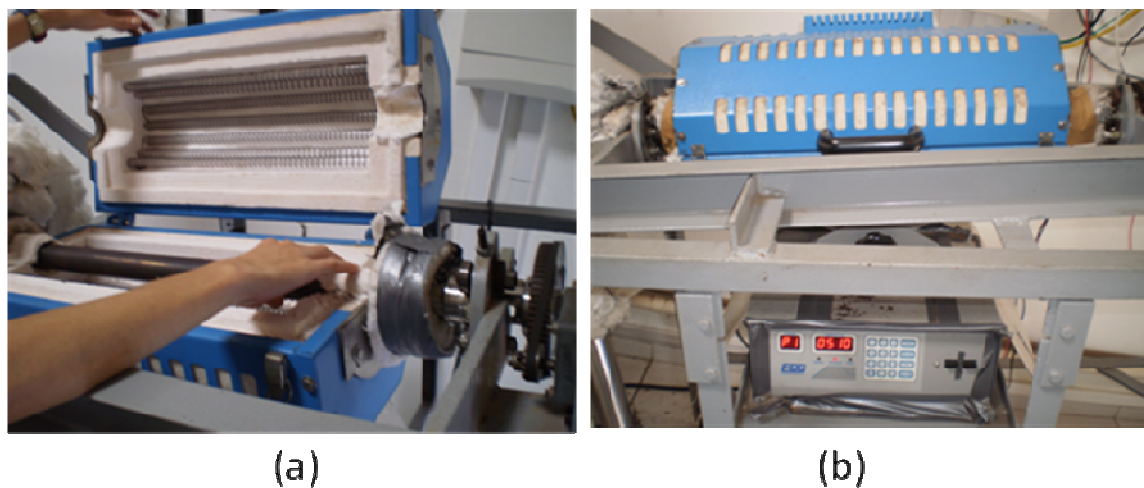


Figura 5.15 – Reator empregado na pirólise de lodo de esgoto doméstico: (a) limpeza do reator e (b) forno bipartido com operação a uma temperatura de 510 °C

➤ Sistema de Separação de Sólidos

O material sólido produzido durante a pirólise (carvão) é recuperado em separadores de sólidos situados a jusante do reator. Esse sistema de separação de sólidos é constituído de cinco tubos cilíndricos metálicos, dispostos em série, sendo o primeiro deles de diâmetro interno de 101,4 mm e comprimento de 700 mm com chicana em seu interior, Figura 5.16 (a), e os demais, de diâmetro igual a 50 mm e comprimento de 500 mm, sem chicanas, conforme Figura 5.16 (b), respectivamente. Os separadores são aquecidos por resistência externa. Todos os separadores foram envolvidos com mantas de lã de vidro para manter a temperatura adequada e evitar a condensação de líquidos nessa região do sistema pirolítico.

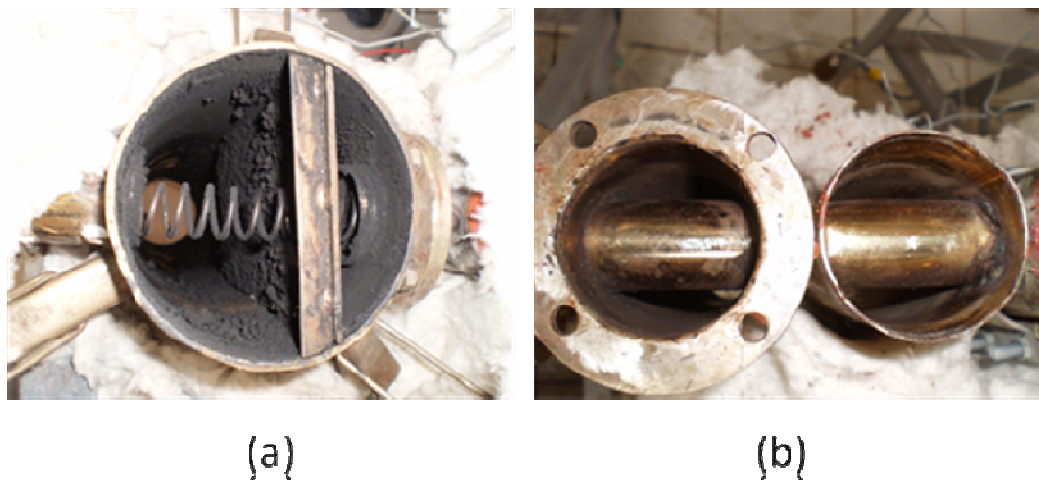


Figura 5.16 – Sistema de separação de sólidos: (a) separador com chicana e (b) separadores em série sem chicanas

➤ **Sistema de condensação dos vapores**

A unidade centrifugadora é localizada na extremidade superior da coluna de lavagem de vapores pirolíticos, sendo o rotor acionado por motor elétrico com velocidade controlada através de inversor de frequência, possibilitando o arraste dos vapores pirolíticos e a condensação do bio-óleo em um prato metálico localizado na parte inferior da unidade de centrifugação. A coluna de lavagem é de aço inoxidável, com 1,3 m de comprimento e 30 cm de diâmetro. No interior desta coluna ocorreu a condensação natural do extrato ácido constituído de elementos leves, em sua maioria, de produtos de natureza ácida, presente no vapor do bio-óleo.

Após a unidade de centrifugação, existe uma linha de condensação natural de gases a fim de recuperar possíveis traços de bio-óleo não condensados na unidade centrifugadora. A linha de condensação é interligada a três recuperadores de líquidos (Figura 5.17).

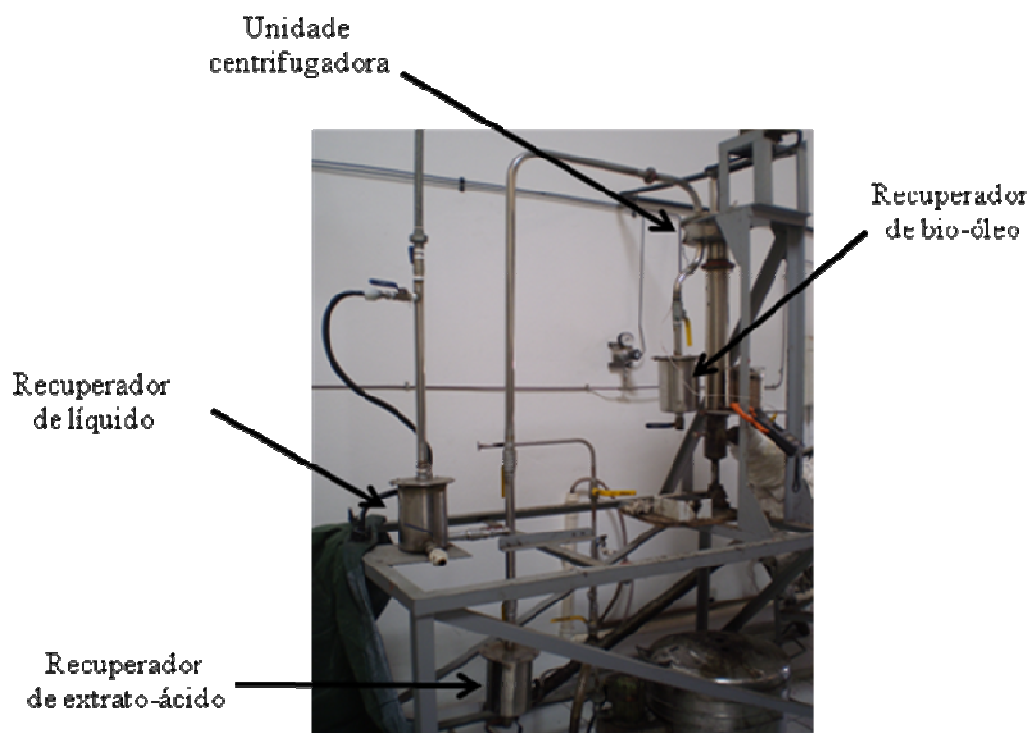


Figura 5.17 – Condensação e recuperação de líquidos pirolíticos

5.7 Determinação do perfil de temperatura do cilindro rotativo, curva de calibração de biomassa e curva de calibração da rotação de centrifugação do lavador de gases

O perfil de temperatura do cilindro rotativo foi realizado através do deslocamento de um termopar em toda a extensão do reator. Foram determinadas as temperaturas em 9 pontos distintos (5, 15, 25, 35, 47, 57, 67, 80 e 100 cm). Este perfil foi realizado para três temperaturas distintas do forno 510, 550 e 600°C.

Foram realizados ensaios experimentais para se determinar a curva de calibração da alimentação de biomassa. A massa de lodo em gramas foi medida em função do tempo em três frequências distintas 4, 6 e 8 Hz do sistema de alimentação.

A curva de calibração da rotação do sistema de centrifugação dos gases pirolíticos foi realizada com 3 frequências distintas (10, 20 e 30 Hz). A rotação do rotor foi determinada com o auxílio de um Tacômetro com mira Laser.

5.8 Ensaio de Pirólise de Lodo de Esgoto

São apresentados na Figura 5.18, a seguir, os procedimentos adotados durante a realização dos experimentos pirolíticos. Foram realizados 3 tipos procedimentos de ensaios: (1) balanço de massa do processo, sendo empregado para isso um planejamento experimental do tipo 2^{4-1} (conforme Seção 5.10.1), (2) determinação da composição dos gases, onde se utilizou um planejamento 2^3 com ponto central (Seção 5.10.2) e (3) balanço energético do processo de pirólise de lodo de esgoto (Seção 5.12.3).

A biomassa empregada passava por processo de secagem antes dos experimentos. A secagem do lodo acontecia em estufa por 24 horas a 70 °C. O lodo foi caracterizado, antes e após a secagem, através da análise imediata (umidade, cinzas, material volátil e carbono fixo). Em cada experimento, foi utilizada uma quantidade de 600 g de lodo residual para se determinar o balanço de massa do processo. O tempo de reação foi de 30 minutos quando se empregou uma frequência de alimentação de biomassa de 8 Hz. No procedimento realizado para fins de balanço energético do processo foram usadas as características químicas da biomassa obtidas após a sua secagem.

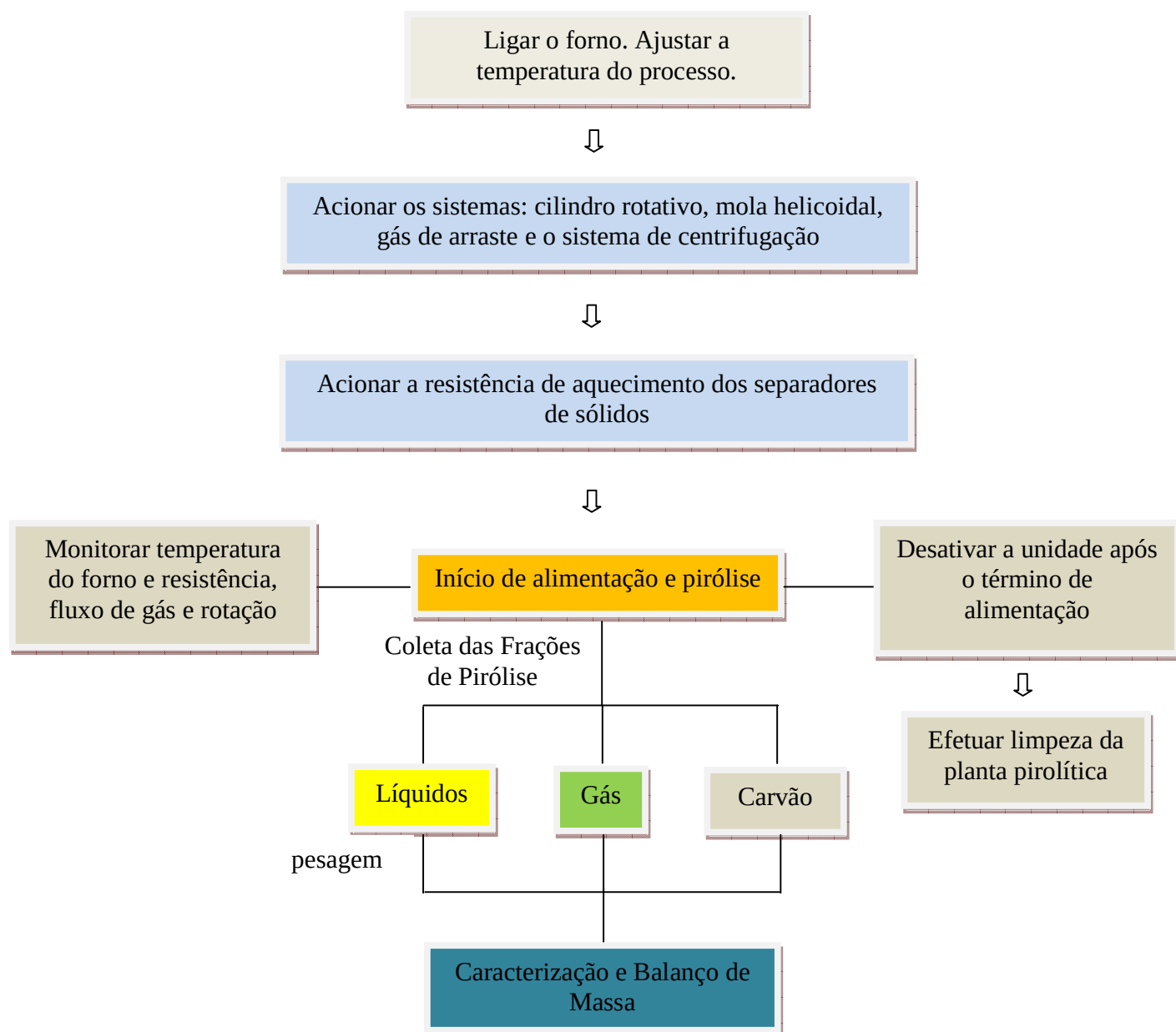


Figura 5.18 – Procedimento experimental utilizado na pirólise de lodo de esgoto no reator de cilindro rotativo

O reator foi aquecido na temperatura do processo de pirólise, conforme cada planejamento experimental. As resistências aquecedoras dos separadores de sólidos foram ajustadas para a temperatura de 200 °C. O sistema de alimentação de gás inerte foi ligado, bem como a rotação do reator, o centrifugador de gases e a mola helicoidal. Após atingir a temperatura desejada da reação indicada pela leitura digital no forno do reator e uma temperatura do gás de arraste superior a 170 °C, medida no interior do último separador de sólido através de um indicador digital, deu-se início ao processo de pirólise do lodo. Ensaios preliminares mostraram que os valores das temperaturas da resistência (200 °C) e dos gases (170 °C) evitavam o entupimento do sistema de pirólise com o acúmulo de materiais na extensão do sistema de separação de sólidos e condensação de líquidos.

Durante o ensaio, são monitorados os seguintes dispositivos: (1) indicador e controlador da temperatura do forno, (2) indicador de temperatura dos gases, (3) indicador de temperatura das resistências aquecedoras, (4) motor e agitador de alimentação de biomassa, (5) motor e controlador do dosador de biomassa, (6) motor e controlador da mola helicoidal, (7) motor e controlador do acionamento do cilindro rotativo e (8) motor e controlador da rotação do centrifugador. As etapas de secagem, ajuste das condições iniciais e monitoramento da planta de pirólise são similares para os 3 tipos de procedimentos.

Durante a reação de pirólise, o bio-óleo foi continuamente recuperado no reservatório de aço inoxidável, ($V = 0,5$ L), localizado após a coluna de lavagem do gás enquanto que o extrato-ácido foi coletado no segundo reservatório localizado na parte inferior da planta pirolítica (Figura 5.17). Os finos de carvão foram recuperados nos ciclones de sólidos. A fase gasosa foi armazenada em colchão inflável para fins de pesagem e realização do balanço de massa. Para as análises cromatográficas foi providenciada uma tomada de amostra dos gases na saída do sistema utilizando um cilindro pistonado.

A fim de avaliar apenas a massa de gases produzida, um ensaio em branco, ou seja, apenas com a presença do gás inerte e nas mesmas condições paramétricas da reação de pirólise, foi realizado, a fim de subtrair esse peso daquele obtido quando da reação de pirólise.

Para fins de balanço de massa, após a reação e o resfriamento da unidade de pirólise, todos os produtos do processo (líquido, sólido e gases) foram coletados e pesados.

O bio-óleo foi coletado em frascos de vidro âmbar, após 1 hora do término do processo (esse tempo foi suficiente para o escoamento de todo o bio-óleo que se encontrava aderido as paredes da tubulação e reservatório de líquidos), em seguida pesado e armazenado em geladeira.

O carvão foi coletado nos separadores de sólidos em um tempo de 12 horas (tempo necessário para o resfriamento do sólido), pesado e armazenado em frascos plásticos (Figura 5.19).

Os gases não condensáveis da pirólise de lodo foram coletados continuamente, após o sistema de condensação, na parte superior da linha de descarte de gases para a atmosfera (Figura 5.20) e armazenados em colchão inflável.

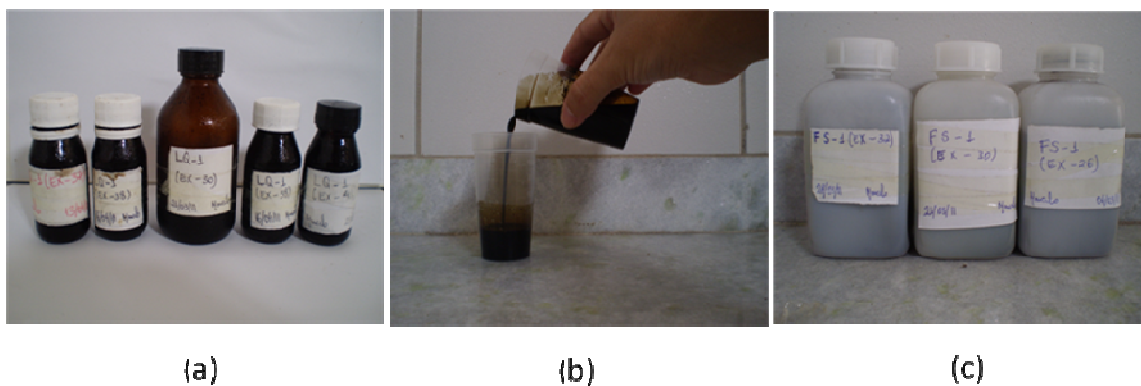


Figura 5.19 – Armazenamento de amostras de produtos da pirólise de lodo de esgoto: (a) e (b) bio-óleo e (c) carvão

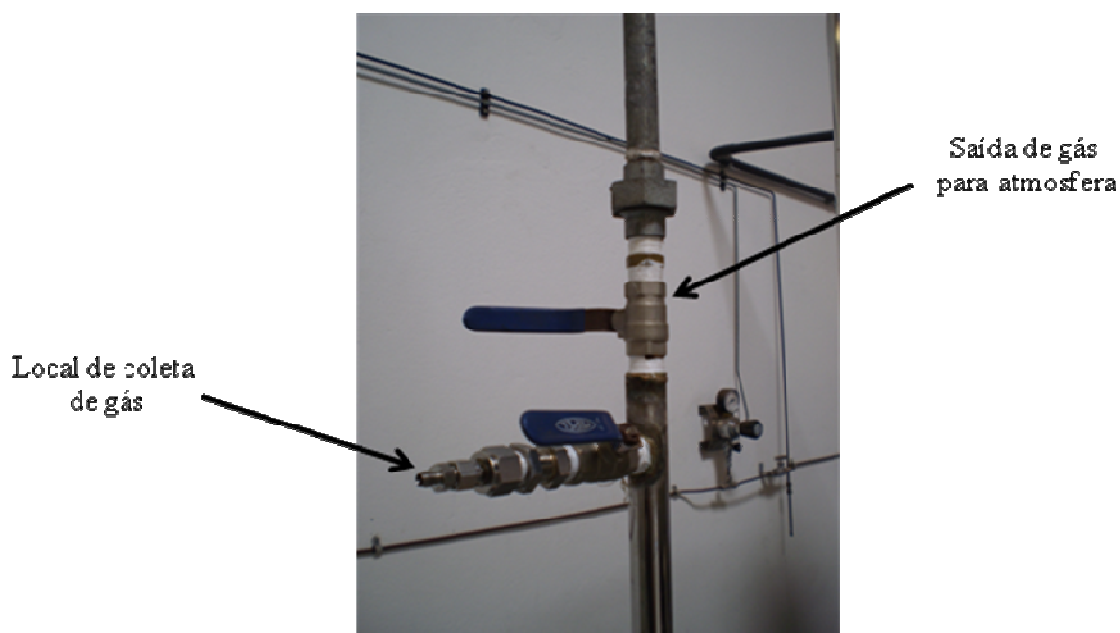


Figura 5.20 – Local de coleta de gases na planta pirolítica

O balanço de massa do processo foi determinado pelas equações 22 a 25, abaixo:

$$m_{bm} = m_{bio} + m_c + m_g + m_{pd} \quad (\text{Eq.22})$$

$$\eta_{bio} = m_{bio}/m_{bm} \quad (\text{Eq.23})$$

$$\eta_c = m_c/m_{bm} \quad (\text{Eq.24})$$

$$\eta_g = m_g/m_{bm} \quad (\text{Eq.25})$$

Onde, m_{bm} = massa de biomassa consumida no ensaio, m_{bio} = massa de bio-óleo recuperado, m_c = massa de carvão produzido, m_g = massa de gás produzido e m_{pd} = massa de perdas diversas (de finos de carvão e bio-óleo), η_{bio} , η_c e η_g representam os rendimentos em bio-óleo, carvão e gases obtidos no processo, respectivamente.

As perdas de materiais foram detectadas nas seguintes regiões do sistema de pirólise: (1) mola helicoidal com aglomeração de carvão e biomassa não processada, (2) separadores de sólidos com acúmulo de carvão e bio-óleo, (3) sistema de lavagem de gases com perdas de bio-

óleo e carvão, (4) acúmulo de bio-óleo e sólidos no prato metálico da centrífuga e nos coletores de líquidos e (5) perdas de condensáveis através do descarte para a atmosfera, conforme Figura 5.21.

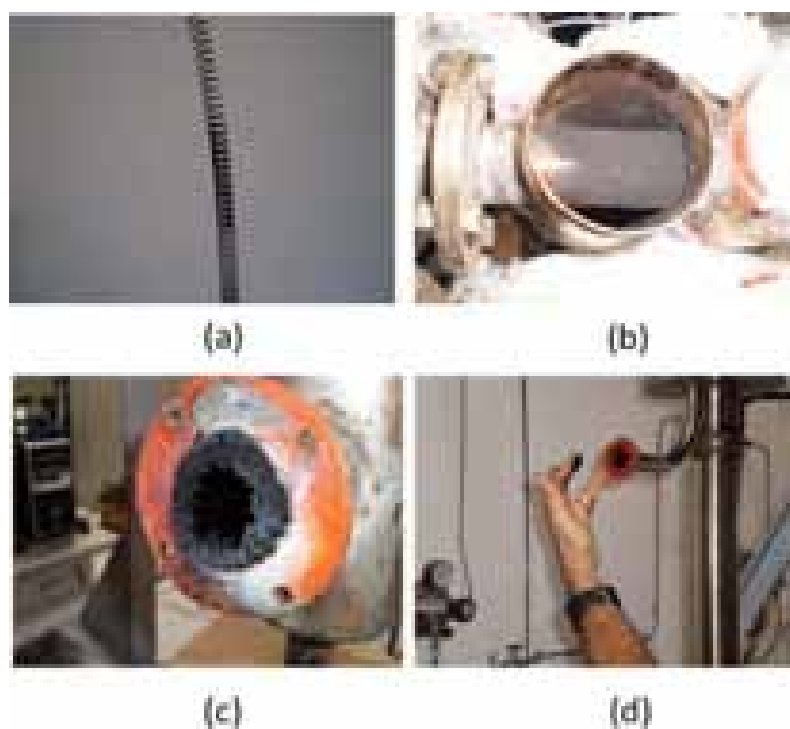


Figura 5.21 - Perdas de materiais no sistema de pirólise: (a) aglomeração de carvão na mola helicoidal, (b) carvão nos separadores de sólidos, (c) acúmulo de sólidos e bio-óleo na entrada do sistema de lavagem de vapores e (d) bio-óleo perdido na tubulação de escoamento de líquidos

5.9 Procedimentos de Coletas de gases para análise cromatográfica

Os gases foram coletados em cilindro pistonado (Figura 5.22) e analisados por CG/TCD/FID no Laboratório de Tecnologia do Gás do Centro de Tecnologias do Gás e Energias Renováveis (CTGAS-ER), em Natal (RN). A Figura 5.23 apresenta o procedimento de coleta dos gases do processo de pirólise de lodo de esgoto para fins de análise cromatográfica.



Figura 5.22 – Dispositivo usado na coleta de gás produzido durante a pirólise de lodo de esgoto em reator do tipo cilindro rotativo

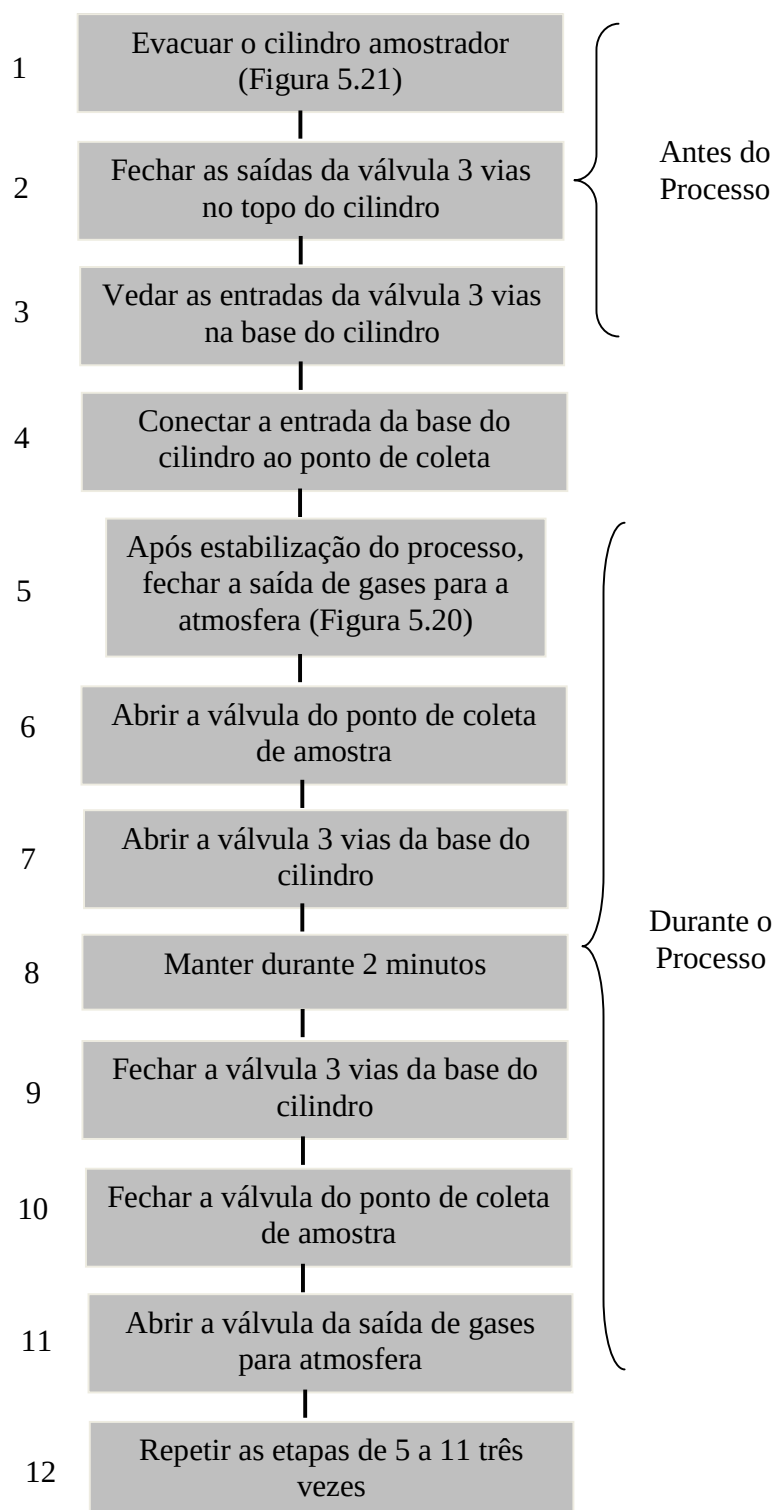


Figura 5.23 – Procedimento experimental utilizado na coleta da fração gasosa da pirólise de lodo de esgoto em reator do tipo cilindro rotativo

5.10 Planejamento Experimental

Foram realizados dois planejamentos experimentais nesse trabalho. O primeiro deles teve como objetivo verificar o rendimento de líquidos, gases e carvão com relação aos fatores estudados. No segundo planejamento fatorial estudou-se a influência dos parâmetros de processo sobre a produção dos gases pirolíticos.

5.10.1 Planejamento Experimental 2^{4-1}

Foi verificado através de planejamento multivariável o efeito de quatro fatores no sistema de pirólise de lodo de esgoto (Figura 5.24). Aplicou-se um planejamento experimental fracionário 2^{4-1} , sem repetições, com apenas 8 experimentos. Foi utilizada a geratriz $I = abcd$. Os fatores estudados foram: temperatura de pirólise, vazão de gás inerte, vazão mássica de biomassa e frequência de rotação do processo de centrifugação. Os domínios das faixas dos parâmetros estudados estão de acordo com Vieira *et al.*, 2009; Gómez, 2002; Kim e Parker, 2008; Shen e Zhang, (2004) e Inguanzo *et al.*, 2002. Os valores mínimos e máximos são apresentados na Tabela 5.1.

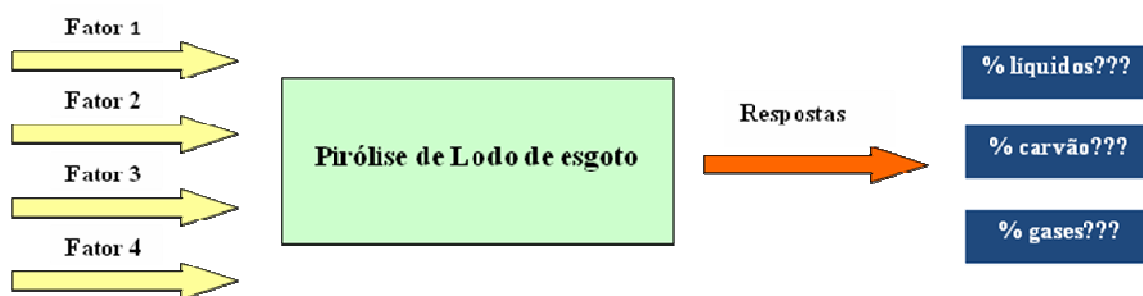


Figura 5.24 – Representação do planejamento experimental utilizado na pirólise do lodo (planejamento fatorial 2^{4-1})

Onde:

Fator 1 – temperatura (°C); **Fator 2** – vazão de gás inerte (mL/min); **Fator 3** – frequência de rotação da centrifugação de gases (Hz) e **Fator 4** – vazão mássica de biomassa (g/min).

Tabela 5.1 – Níveis dos Fatores empregados no Planejamento Experimental 2^{4-1} , durante a Pirólise de Lodo de Esgoto

Fatores	Níveis	
	(-)	(+)
Temperatura final do processo (°C)	500	600
Vazão de gás inerte (mL/min)	100	200
Frequência de rotação de centrifugação (Hz)	20	30
Vazão mássica de biomassa (g/min)	4	22

Os 8 experimentos foram realizados de forma aleatória, sem repetições, conforme Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Ordem dos experimentos empregados no planejamento fatorial 2^{4-1}

Ordem dos Experimentos	Fatores			
	1	2	3	4
7	-1	+1	+1	-1
6	+1	-1	+1	-1
5	-1	-1	+1	+1
1	-1	-1	-1	-1
3	-1	+1	-1	+1
2	+1	-1	-1	+1
4	+1	+1	-1	-1
8	+1	+1	+1	+1

5.10.2 Planejamento Experimental 2^3 com ponto central

Esse planejamento foi realizado para se observar a influência dos fatores temperatura de pirólise, frequência de rotação de gases e vazão de inerte sobre os teores dos gases pirolíticos (CH_4 , C_2 , C_3 , C_4 , H_2 , CO e CO_2) obtidos durante a pirólise do lodo (Figura 5.25).

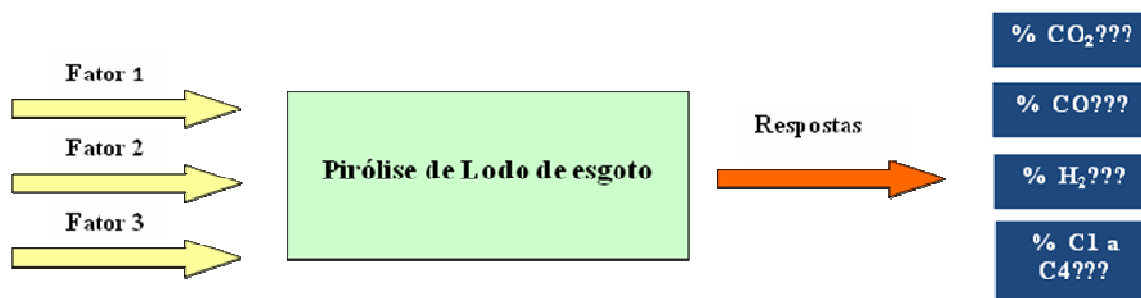


Figura 5.25 – Representação do planejamento fatorial 2^3 com ponto central na pirólise de lodo de esgoto

Onde:

Fator 1 – temperatura ($^{\circ}\text{C}$); **Fator 2** – vazão de gás inerte (mL/min); **Fator 3** – frequência de rotação de centrifugação de gases (Hz)

Os fatores estudados foram: temperatura de pirólise, vazão de gás inerte e frequência de rotação da centrifugação de gases. Os valores mínimos e máximos são apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Níveis dos Fatores empregados no Planejamento Experimental 2^3 , durante a análise dos principais gases obtidos na pirólise de Lodo de Esgoto

Fatores	Níveis		
	-1	0	+1
Temperatura da Pirólise ($^{\circ}\text{C}$)	520	560	600
Vazão de gás inerte (mL/min)	50	75	100
Frequência de rotação de centrifugação (Hz)	20	23	26

Foram realizados 11 experimentos, sendo três deles no ponto central. Os experimentos foram realizados sem repetições e de forma aleatória, conforme Tabela 5.4.

Tabela 5.4 - Ordem dos experimentos empregados no planejamento fatorial 2^3

Ordem de Experimentos	Fatores		
	1	2	3
2	+	-	-
3	-	+	-
7	-	+	+
10	0	0	0
5	-	-	+
4	+	+	-
9	0	0	0
6	+	-	+
1	-	-	-
8	+	+	+
11	0	0	0

5.11 Procedimentos Analíticos empregados na Caracterização Química dos produtos da pirólise de lodo de Esgoto

São descritos, a seguir, os procedimentos analíticos empregados nas análises das frações dos produtos da pirólise (bio-óleo, extrato ácido, carvão e gás).

5.11.1 Procedimentos Analíticos empregados na Caracterização Química do líquido pirolítico

Nos procedimentos analíticos empregados com o líquido pirolítico foram avaliados os seguintes parâmetros: densidade, viscosidade, pH, poder calorífico, sólidos presentes no bio-óleo (finos de carvão e ferro).

5.11.1.1 Densidade, Viscosidade, pH e poder calorífico de amostras de bio-óleo

A análise da densidade do bio-óleo foi realizada com o auxílio de um picnômetro de vidro de 10 mL a uma temperatura de 20 °C. A viscosidade das amostras foi determinada utilizando um reômetro Thermo Scientific System, modelo Haake Mars Modular Advanced Rheometer, com frequência de 1 a 500, tempo de 120 segundos, temperatura de 20 °C. O pH do líquido pirolenhoso obtido foi determinado em pHmetro digital, da marca TECNAL, modelo 3MP, a uma temperatura de 20 °C. O poder calorífico foi determinado pela mesma metodologia aplicada na caracterização do lodo bruto.

5.11.1.2 Teor de Sólidos no Bio-óleo

A fim de verificar a presença de finos de carvão no bio-óleo provocado pelo arraste do gás inerte durante a pirólise, o seguinte procedimento foi adotado conforme metodologia apresentada por Oasmaa e Peacocke, (2001). Uma amostra de 5 g foi dissolvida em 100 mL de mistura metanol/diclorometano 1:1. Em seguida o líquido foi filtrado. O material retido no papel (diâmetro de poro de 1 μ m) passou por processo de secagem ao ar por 15 minutos e em seguida a 105°C em estufa por 30 minutos. O papel de filtro contendo os sólidos presentes no bio-óleo foi resfriado em dessecador e pesado.

5.11.1.3 Teor de ferro no Bio-óleo

Para determinação de metal no bio-óleo, este foi submetido à análise espectrométrica utilizando um aparelho do tipo ICP-OES, modelo ICAP 6000 da Thermo Scientific. A dissolução do bio-óleo foi feita conforme metodologia apresentada por Oasmaa e Peacocke (2001). Um volume de 20 mL de ácido nítrico concentrado foi adicionado a uma amostra de bio-óleo homogeneizado (3 - 5 g). Após a liberação de vapores, 10 mL de ácido perclórico concentrado foi

adicionado lentamente. A seguir, iniciou-se a digestão no bloco com a elevação gradual da temperatura até 100 °C. A amostra foi solubilizada até restar cerca de 5 mL de líquido. Posteriormente, a mesma foi resfriada em temperatura ambiente e o extrato formado teve seu volume completado para 50 mL com água bidestilada. Em sequência, o líquido foi transferido para um recipiente plástico juntamente com 5 mL de ácido fluorídrico.

5.11.1.4 Análises Instrumentais

O bio-óleo foi caracterizado através das técnicas analíticas instrumentais abaixo. As metodologias adotadas nos três primeiros métodos foram às mesmas aplicadas durante a caracterização do lodo bruto, conforme já descrito na Seção 5.4.4.

- Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)
- Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV
- Analisador Elementar CNH
- Cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG/EM)

5.11.1.4.1 Análise através da técnica CG/EM

Para a identificação dos compostos constituintes do bio-óleo empregou-se um cromatógrafo modelo Varian CP 3800, acoplado a um detector de espectrometria de massas. Esses ensaios foram realizados no Laboratório do CENPES, Rio de Janeiro. A Tabela 5.5 apresenta as condições empregadas no ensaio.

Tabela 5.5 - Condições cromatográficas empregadas na análise do bio-óleo

Coluna	VF5MS (5% fenil, 95%metilsilicone)
Dimensões da coluna	30 m x 0,25 m x 0,10 µm
Temperatura do injetor	250 °C
Temperatura da interface	250 °C
Volume de injeção	0,5 µL
Razão do Split	1:50
Fluxo de gás hélio	1 mL/min

5.11.2 Procedimentos Analíticos empregados na Caracterização Química do carvão

Foram empregados os seguintes métodos para a caracterização química do carvão obtido da pirólise de lodo de esgoto em cilindro rotativo:

- Análise Imediata
- Poder Calorífico Superior (PCS)
- Determinação de metais pesados através da Técnica ICP-OES
- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Todos os outros métodos aplicados na análise do carvão já foram descritos na Seção 5.4.

5.11.3 Procedimentos empregados na Caracterização Química dos gases

5.11.3.1 Caracterização Química através de CG/TCD/FID

A Tabela 5.6 apresenta as condições empregadas na análise da fração gasosa do processo de pirólise do lodo de esgoto. Foram usados dois detectores, o FID (identificação dos hidrocarbonetos) e TCD para os demais gases (CO, CO₂, H₂, O₂, N₂).

Tabela 5.6 – Condições operacionais do CG/TCD/FID utilizadas na análise da composição gasosa do processo de pirólise de lodo de esgoto

Condições de Análises				
Cromatógrafo	T _{injetor}	T _{coluna}	T _{detector}	Vazão do Gás de Arraste
CG Reforma	25°C	Isotérmico 60°C	TCD1 100°C	25 ml/min
			TCD2 100°C	175 kPa
			FID 250°C	175 kPa

5.11.3.2 Determinação do poder calorífico da mistura gasosa

O PCS dos gases de pirólise foi calculado através da ISO 6976:1995. Esta Norma Internacional especifica métodos para o cálculo do valor calorífico superior e inferior, densidade, densidade relativa e índice de Wobbe de gases naturais, substitutos do gás natural e outros combustíveis gasosos.

5.12 Balanço Energético da Pirólise de Lodo de Esgoto

Poucos artigos mostram o balanço líquido energético (Poder Calorífico do bio-óleo pirolítico subtraído do consumo energético para a realização do processo) da pirólise de lodos de esgotos. O objetivo dessa Seção é apresentar um balanço energético da pirólise de lodo de esgoto doméstico, apresentando o gasto de energia necessário bem como a capacidade calorífica da fração orgânica líquida obtida no processo.

5.12.1 Estimativa do Consumo de Energia na Pirólise de Lodos

O gasto energético no processo pirolítico se dá em três etapas: Desidratação do lodo (Q_{secagem}), Energia para elevação de temperatura no processo de pirólise ($Q_{\text{temperatura}}$) e Energia para quebras moleculares ($Q_{\text{pirólise}}$), conforme Equação 26.

$$Q_{\text{Total}} = Q_{\text{secagem}} + Q_{\text{temperatura}} + Q_{\text{pirólise}} \quad (\text{Eq.26})$$

O calor necessário para a secagem do lodo (Q_{secagem}) pode ser calculado através da Equação 27. A secagem do lodo é considerada a etapa de maior gasto de energia do processo (Kim & Parker, 2008).

$$Q_{\text{secagem}} = M_{\text{lodo}} * W * [(Cp_{\text{água}} * \Delta T) + \Delta H_{\text{vap}}] + [M_{\text{lodo}} * (1 - W)] * Cp_{\text{lodo}} * \Delta T \quad (\text{Eq.27})$$

Onde, M_{lodo} é a massa de lodo (kg), W é a fração de água no lodo, ΔH_{vap} é o calor latente de vaporização da água (2090 KJ/Kg), $Cp_{\text{água}}$ é a capacidade calorífica da água (4,18 kJ/kg°C), Cp_{lodo} é a capacidade calorífica dos sólidos no lodo e ΔT é a diferença de temperatura (temperatura de secagem “105 °C” e temperatura inicial do lodo “25 °C”).

Os lodos anaeróbios, aeróbios e mistos apresentam constituição química diferentes, e assim, capacidades caloríficas distintas. A capacidade calorífica para material orgânico pode ser adotada entre os valores 2,1 e 2,5 kJ/kg°C (Perry & Chilton, 1984). Nesse trabalho, no entanto, será adotado um único valor para a capacidade calorífica dos três lodos (1,95 kJ/kg°C), recomendado por Annadurai *et al.*, 2003.

A segunda parcela da Equação 26, o calor necessário para elevação de temperatura de pirólise, pode ser calculado através da Equação 28.

$$Q_{\text{temperatura}} = M_{\text{ls}} * Cp_{\text{lodo}} * \Delta T_{\text{temperatura}} \quad (\text{Eq.28})$$

Onde, M_s é a massa de lodo seco (kg) e $\Delta T_{temperatura}$ é a diferença de temperatura considerando o processo da pirólise e a temperatura do sólido seco (105 °C).

O calor necessário para a pirólise, $Q_{pirólise}$, representa a energia adicionada ao reator para a reação endotérmica. Segundo Kim & Parker (2008), esse calor pode ser determinado em trabalhos experimentais complexos, o que não faz parte do objetivo principal desse trabalho. Caballero *et al.*, (1997) reporta um valor de 300 kJ/kg cedido para o sistema durante a pirólise de lodo de esgoto. Kim & Parker (2008) afirmam que é necessário um custo operacional de 4,3¢/kWhr, para um sistema de desidratação e reação de pirólise de lodo, em escala de laboratório.

5.12.2 Valor comercial do Bio-Óleo

No Canadá, o bio-óleo está sendo comercializado no valor de \$ 50,6/barril. Esse valor representa 70% do valor do óleo bruto convencional comercializado naquele país (Gary & Handwerk, 1984; Kim & Parker, 2008). Perry & Chiltons (1984) atribuem um valor de densidade de 0,9 kg/L para o bio-óleo obtido através de pirólise de lodo, assim sendo, para efeito de balanço energético será adotado nesse trabalho um valor de 32¢/kg bio-óleo, o mesmo valor empregado por Kim & Parker (2008).

5.12.3 Procedimento experimental adotado para a determinação do balanço energético

A Figura 5.26 apresenta o procedimento experimental adotado para a determinação do balanço energético da pirólise de lodo residual. As condições experimentais usadas foram as seguintes: (1) temperatura de pirólise 500 °C, (2) vazão de gás inerte 100 mL/min, (3) frequência de rotação de gases 23 Hz, (4) frequência de alimentação de biomassa 8 Hz, (5) quantidade de biomassa pirolisada 600 g e (6) umidade da biomassa 5,7%.

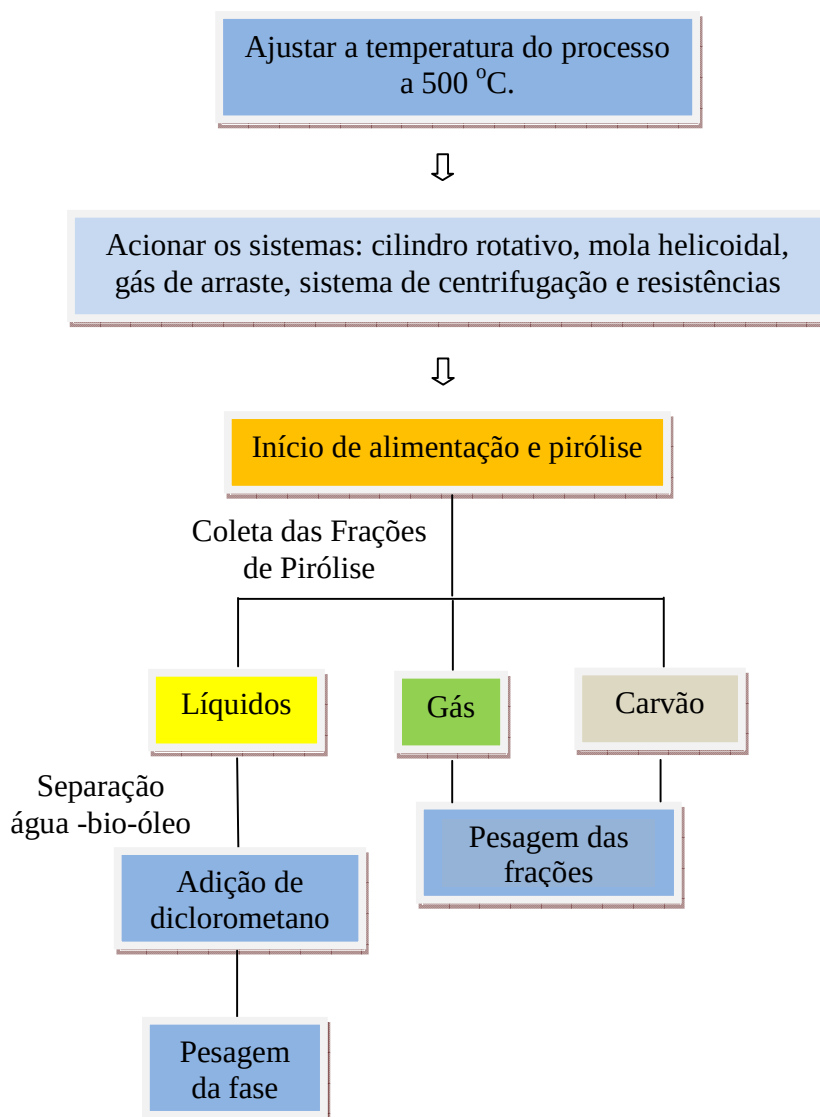


Figura 5.26 – Esquema adotado na pirólise de lodo de esgoto para o balanço energético

A fase líquida foi recuperada nos 3 coletores da planta pirolítica e misturados para a formação de uma amostra única. Para a separação da água dos componentes da fração líquida (extrato-ácido e bio-óleo), foi adotado o procedimento descrito por Sánchez *et al.*, (2009) e Zhang *et al.*, (2011). Um volume de 50 mL de diclorometano foi adicionado a 30 mL da fração líquida. O extrato-ácido era de coloração amarelada e o bio-óleo apresentava cor escura. Essa mistura foi deixada em repouso em funil de separação por 1 hora (Figura 5.27). Após esse

período, os líquidos separados foram pesados para a determinação do balanço de massa. A água e o diclorometano são imiscíveis, assim, o diclorometano e os componentes solúveis foram recuperados na parte inferior do funil de separação, por apresentarem maior densidade que a água, conforme Figura 5.27 (c).

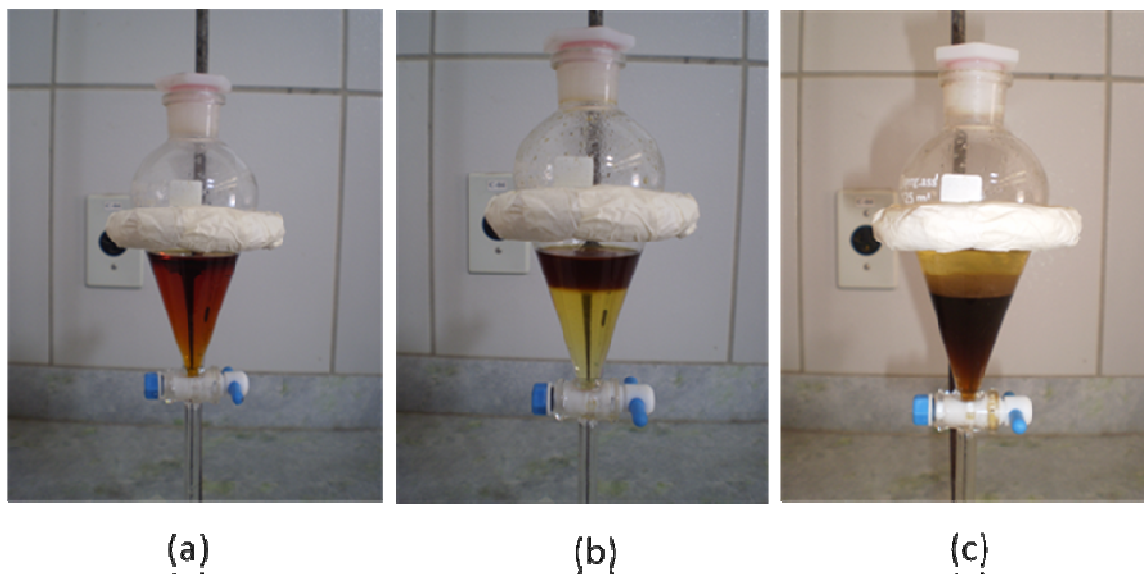


Figura 5.27 – Separação dos líquidos de pirólise: (a) líquido pirolítico (extrato-ácido), (b) líquido pirolítico em diclorometano e (c) mistura de extrato-ácido e bio-óleo em diclorometano

Capítulo 6

Resultados e Discussão

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Caracterização Química da Biomassa

As características químicas dos lodos são apresentadas a seguir. Os resultados experimentais e imagens foram obtidos através métodos gravimétricos clássicos e instrumentais (Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP – OES), Espectrometria de Raios-X de Energia Dispersiva, Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Análise Elementar CNHS, Microscopia Eletrônica de Varredura e Termogravimetria).

6.1.1 Análises Imediata e Elementar dos Lodos Residuais

Os Lodos LD-1 e LD-6 apresentaram teores de umidade de 12,00 e 11,47%, respectivamente. Na amostra de LD-10 foi detectada a menor umidade (Tabela 6.1). O lodo LD-12 apresentou um alto teor de umidade (24,15 %), bem superior a umidade das outras amostras, e a explicação para tal variação fundamenta-se nos períodos de coleta das amostras de lodo na ETE, em que as amostras LD-1 e LD-6 foram coletadas em setembro, mês de menor umidade relativa do ar na cidade de Palmas-TO e o LD-12 no mês de julho, período seco, porém de umidade maior que o mês de setembro. Segundo Sánchez *et al.*, (2009), a etapa inicial de secagem da amostra é o estágio que se gasta mais energia durante o processo de pirólise e que a umidade interfere no deslocamento da biomassa principalmente em reatores do tipo leito fluidizado ou do tipo cilindro rotativo podendo dificultar a passagem da amostra.

O maior teor de cinzas foi observado na amostra LD-6 (46,15%), possivelmente devido a uma elevada quantidade de ferro advindo do tratamento físico-químico do lodo com cloreto férrico (FeCl_3).

Tabela 6.1 – Resultados das análises Gravimétricas e Elementar das amostras de lodos de esgotos

Variável Analítica	Lodos dessa pesquisa				Outros autores	
	LD-1	LD-6	LD-10	LD-12		
Umidade (%)	12,00	11,47	6,72	24,15	5,30 (Pokorna <i>et al</i> , 2009) ⁽¹⁾	7,10 (Fonts <i>et al</i> , 2009) ⁽¹⁾
Cinzas (%)	32,20	46,15	31,80	45,01	47,50 (Pokorna <i>et al</i> , 2009)	39,00 (Fonts <i>et al</i> , 2009)
Material Volátil (%)	53,90	40,57	57,79	25,66	53,00 (Pokorna <i>et al</i> , 2009)	47,00 (Sánchez <i>et al</i> , 2009) ⁽¹⁾
Carbono Fixo (%)	1,90	1,81	3,69	5,18	8,30 (Pokorna <i>et al</i> , 2009)	4,40 (Fonts <i>et al</i> , 2009)
Carbono (%)	26,97	15,00	27,00	-	27,16 (Barneto <i>et al</i> , 2009) ⁽¹⁾	27,70 (Fonts <i>et al</i> , 2009)
Hidrogênio (%)	4,36	3,62	3,70	-	4,62 (Barneto <i>et al</i> , 2009)	4,40 (Fonts <i>et al</i> , 2009)
Nitrogênio (%)	3,63	2,68	2,74	-	4,91 (Barneto <i>et al</i> , 2009)	3,90 (Fonts <i>et al</i> , 2009)
Enxofre (%)	2,74	5,32	3,09	-	1,00 (Barneto <i>et al</i> , 2009)	3,20 (Fonts <i>et al</i> , 2009)
Poder calorífico (MJ/kg)	21,07	-	19,04	-	17,1 (Pokorna <i>et al</i> , 2009)	16,5 (Sánchez <i>et al</i> , 2009)

⁽¹⁾ lodo anaeróbio digerido

A análise de material volátil mostrou que a amostra LD-10 apresentou a maior concentração de matéria orgânica (57,79%). A menor concentração foi detectada em LD-6 (40,57%), por ser esse lodo rico em material inorgânico. O lodo LD-12 apresentou teor de carbono fixo bem superior aos demais lodos estudados nessa pesquisa, 5,18 %, e isso pode ser atribuído à presença de carbonato de cálcio presente nesse tipo de lodo.

As características orgânicas e inorgânicas das amostras foram também verificadas através da análise elementar (CNHS) dos lodos. Os lodos LD-1 e LD-10 apresentaram maior conteúdo de carbono, 26,97 e 27,00%, respectivamente. Esses valores estão bem próximos dos observados por Pokorna *et al.*, (2009) e Fonts *et al.*, (2009). Na amostra LD-6, foi percebido o menor teor, 15,00% (Tabela 6.1). 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. O poder calorífico obtido do lodo LD-1 foi de 21,07 MJ/kg, bem superior ao valor 16,5 MJ/kg determinado por Sánchez *et al.*, (2009), possivelmente por o lodo LD-1 apresentar em sua constituição o teor de material volátil superior ao observado por esses pesquisadores. Os lodos pesquisados pelos outros autores da Tabela 6.1 são do tipo anaeróbio.

Nos experimentos de pirólise desenvolvidos nesse trabalho foi utilizada apenas a amostra de lodo anaeróbio digerido LD-1. As cinzas obtidas da queima das amostras de lodos, durante a análise imediata, são apresentadas na Figura 6.1. As colorações avermelhada e cinza, indicam presença abundante dos metais ferro e cálcio, respectivamente.

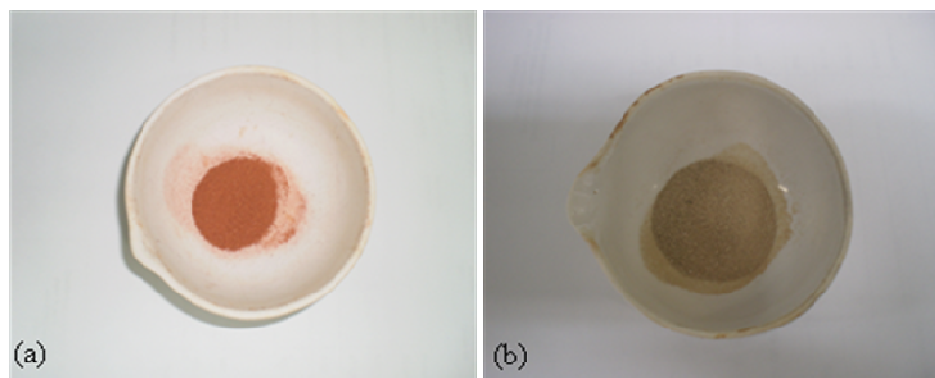


Figura 6.1 – Tipos de cinzas obtidas de amostras de lodos residuais: (a) geradas do Lodo LD-1, (b) obtidas de LD-12

6.1.2 Determinação dos Teores de Celulose, Hemicelulose e Lignina das amostras de Lodos Residuais

Na Tabela 6.2 estão apresentados os resultados de Celulose, Hemicelulose e Lignina dos lodos residuais domésticos estudados. O maior teor de celulose foi observado no lodo LD-10 (16,82%) e o menor deles no lodo LD-12 (1,01%). Os lodos LD-1 e LD-10 apresentaram os maiores teores de Hemicelulose, 12,82 e 16,62%, respectivamente. Com relação a lignina, a maior concentração foi detectada no lodo LD-1 (17,98%) e a menor delas no lodo LD-10 (4,34%). As três frações (Celulose, Hemicelulose e Lignina) foram encontradas em maior quantidade nos lodos LD-1 e LD-10. Essas amostras foram retiradas diretamente de reator UASB, sem sofrer nenhum tratamento químico para sua estabilização. A amostra LD-12, no entanto, passava por processo de estabilização química com a adição de CaO com o objetivo de evitar a proliferação de animais e microrganismos na área do descarte do material, e isso foi percebido pelos baixos teores das frações lignocelulósicas. Barneto *et al.*, (2009) encontraram valores de 28% para as frações celulose e hemicelulose em lodos não digeridos e 14% em lodos digeridos. Os teores de lignina detectados nos resíduos se situaram entre 11,67% (lodo digerido) e 13,55% (lodo não digerido).

A presença desses componentes no lodo está relacionada às características do esgoto doméstico de origem. Teores mais elevados de Celulose e Lignina são observados em lodos domésticos produzidos em ETEs nas quais são tratados esgotos de uma população que tem uma alimentação rica em fibras.

Outra contribuição, para presença de celulose, hemicelulose e lignina em lodos domésticos, está ligada aos hábitos da população, que despejam papel e seus derivados na rede de coleta de esgoto. Tais compostos são amorfos, e em consequência disto não passam por transformações bioquímicas no processo de tratamento anaeróbio de águas residuárias, vindo a ser encontrados no lodo gerado durante o tratamento do esgoto.

Tabela 6.2 – Teores de Celulose, Hemicelulose e Lignina em amostras de Lodos Residuais de Estação de Tratamento de Esgoto Doméstico

Composição de lignocelulósicos (%)	Lodos		
	LD-1	LD-10	LD-12
Celulose	4,17	16,82	1,01
Hemicelulose	12,82	16,62	2,58
Lignina	17,98	4,34	7,72

6.1.3 Determinação de Metais na amostra de Lodo de Esgoto LD-1

São apresentados a seguir os dados experimentais obtidos durante as análises de metais na amostra de lodo LD-1 através das técnicas analíticas instrumentais Espectrometria de Raios-X de Energia Dispersiva e Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP – OES).

A primeira técnica foi utilizada com o objetivo de qualificar os metais, enquanto que a técnica ICP-OES quantificou os metais constituintes do lodo. Nos espectros EDS aparecem as bandas referentes aos seguintes metais: Ferro (Fe), Cálcio (Ca), Silício (Si), Enxofre (S), Titânio (Ti), Zinco (Zn), Potássio (K), Bário (Ba), Cobre (Cu), Zircônio (Zr) e Estrôncio (Sr). A Figura 6.2 apresenta os picos espectrais observados através da espectrometria de Raios-X de energia dispersiva. A técnica informa a abundância relativa dos metais na amostra (Tabela 6.3). O ferro e o cálcio estão presentes na amostra em maior abundância.

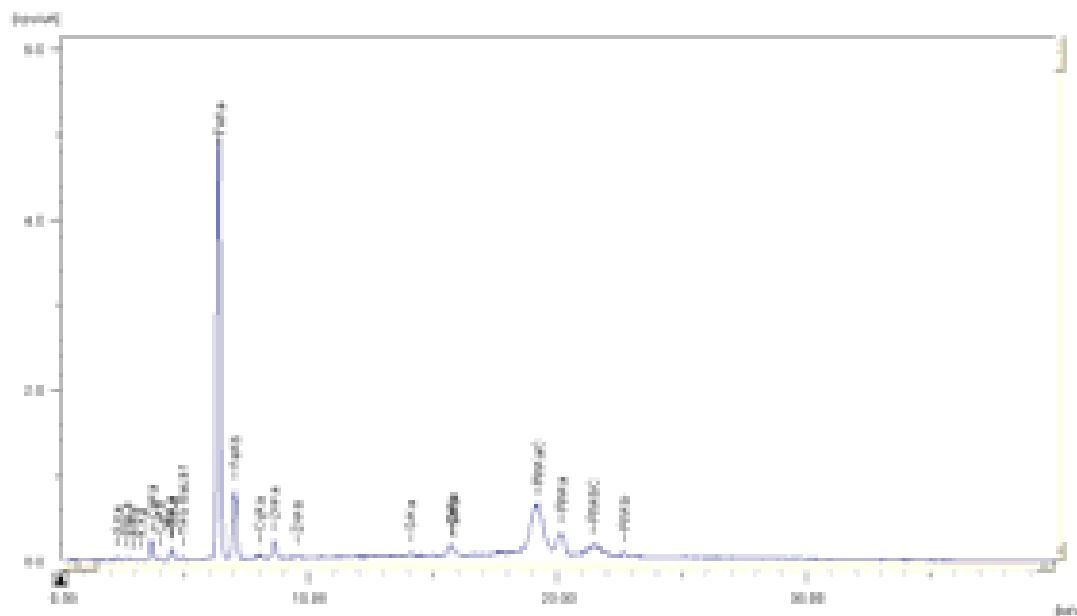


Figura 6.2 – Espectros obtidos por EDS de lodo de esgoto doméstico LD-1, de Reator UASB, da ETE Vila União

Tabela 6.3 – Metais encontrados na amostra de Lodo LD-1, da ETE Vila União (Palmas), através da Técnica Analítica Espectrometria de Raios-X de Energia Dispersiva

Metal	Abundância Relativa (%)
Fe	63, 615
Ca	12,732
Si	8,439
S	4,791
Ti	3,347
Zn	2,718
K	1,488
Ba	1,181
Cu	0,897
Zr	0,575
Sr	0,216

A variação da composição química de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes em lodos de esgotos tem sido estudada por grupos de pesquisas brasileiros, no entanto, ainda existe uma deficiência significativa de informações desse nível, considerando o número de estações de tratamento de efluente doméstico e industrial e a variação da composição química, em todo Brasil (Oliveira, 2000).

O lodo de esgoto estritamente doméstico possui geralmente baixas concentrações de metais tóxicos, mas quando esgotos industriais e água da chuva entram em contato com rede coletora de esgoto doméstico, este pode ter sua concentração de metais aumentada significativamente (Usepa, 1986). Altas concentrações de metais em lodos resultam em ações mais restritivas quanto ao uso desse material para fins agrícolas (European Comission, 2002).

Pesquisa desenvolvida por Tsutya (2001), no estado de São Paulo, caracterizou quimicamente diversos lodos provenientes de diferentes estações de tratamento de esgoto naquele estado. A composição química de metais não apresentou diferenças qualitativas, porém, em termos quantitativos ocorreu uma grande variabilidade das concentrações dos metais. Observam-se diferenças nas concentrações de metais conforme a região em que os lodos foram gerados. Barueri, uma região industrializada do estado de São Paulo, apresentou os maiores teores de metais pesados no lodo, enquanto que nas regiões poucos industrializados (Humaité e Bertioga) os teores de metais são bem baixos (Tsutya, 2001).

A Tabela 6.4 apresenta os resultados da análise quantitativa dos metais encontrados no lodo de esgoto produzido na cidade de Palmas, Tocantins. O ferro foi o metal encontrado em maior quantidade (28911 mg/kg).

Os dados obtidos por Oliveira (2000) para os metais ferro e cromo total, chumbo e cobre foram superiores aos obtidos durante essa pesquisa, e isso é devido ao fato de que a concentração total de metais no lodo de esgoto depende muito do tipo de processo (aeróbio e anaeróbio) empregado para a estabilização da matéria orgânica (Pires e Andrade, 2006).

Tabela 6.4 – Determinação Quantitativa de alguns metais de amostra de Lodo LD-1, de Reator UASB, usando Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado

Parâmetro Analisado	Lodo dessa pesquisa (mg/kg)	Outros autores (mg/kg)	
Ferro total	28911	34954 Oliveira (2000) ⁽¹⁾	
Zinco	891	683 Oliveira (2000)	470 Hossain <i>et al.</i> , (2009) ⁽²⁾
Cádmio	não determinado	4 Oliveira (2000)	0,9 Hossain <i>et al.</i> , (2009)
Manganês	82	54 Oliveira (2000)	480 Hossain <i>et al.</i> , (2009)
Chumbo	47	119 Oliveira (2000)	35 Hossain <i>et al.</i> , (2009)
Cobre	219	379 Oliveira (2000)	370 Hossain <i>et al.</i> , (2009)
Níquel	24,2	-	34 Hossain <i>et al.</i> , (2009)
Cromo total	39	545 Oliveira (2000)	79 Hossain <i>et al.</i> , (2009)

⁽¹⁾ mistura de lodo aeróbio e lixo⁽²⁾ lodo anaeróbio digerido

Fuentes *et al.*, (2004) compararam a distribuição dos metais Cd, Cr, Cu, Ni, Fe, Zn e Pb em diferentes tipos de lodo: digerido aerobicamente, digerido anaerobicamente e não estabilizado. Segundo os resultados, o tipo de tratamento empregado influencia na presença desses metais nesse resíduo. Em geral, quanto maior o tempo de digestão da matéria orgânica, maior será a quantidade desses elementos na fase sólida. Quanto mais alcalino for o meio, mais compostos insolúveis de chumbo se formam durante o tratamento de esgoto, e, portanto a concentração desse elemento no efluente será menor. Dessa forma, a concentração de chumbo no lodo será tanto maior quanto mais alcalino for o meio, e isso justifica a concentração de 119

mg/kg do metal no lodo residual estudado por Oliveira (2000), conforme Tabela 6.4. Os compostos metálicos se comportam de maneira similar ao chumbo. Logo, dependendo da operação de um sistema de tratamento, podem-se direcionar os metais para a fase líquida ou sólida (Andreoli *et al.*, 2001).

6.1.4 Análise de Minerais e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de lodo residual

Foram determinados os principais minerais presentes nas amostras de lodos residuais LD-1 e LD-6, através da Técnica Difractometria de Raio-X (DRX). Os difratogramas, Figuras 6.3 e 6.4, apresentam picos característicos de fase cristalina, dos seguintes minerais: caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), quartzo (SiO_2), gibsitita [$\text{Al}(\text{OH})_3$], albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), magnetita ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), dolomita [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$], muscovita [$\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$], hematita (Fe_2O_3) e rutilo (TiO_2). Os minerais identificados foram comparados com padrões do banco de dados do Internacional Center for Diffraction Data – ICDD.

Fonts *et al.*, (2009) identificaram em amostras de lodos anaeróbios domésticos os seguintes minerais: caulinita, magnetita, mica, albita, quartzo, calcita e dolomita. Segundo os autores esses minerais contém metais alcalinos tais como K, Na, Mg e Ca, que podem atuar como catalisadores em algumas reações do processo de pirólise, bem como outros elementos como Al, Fe e Si.

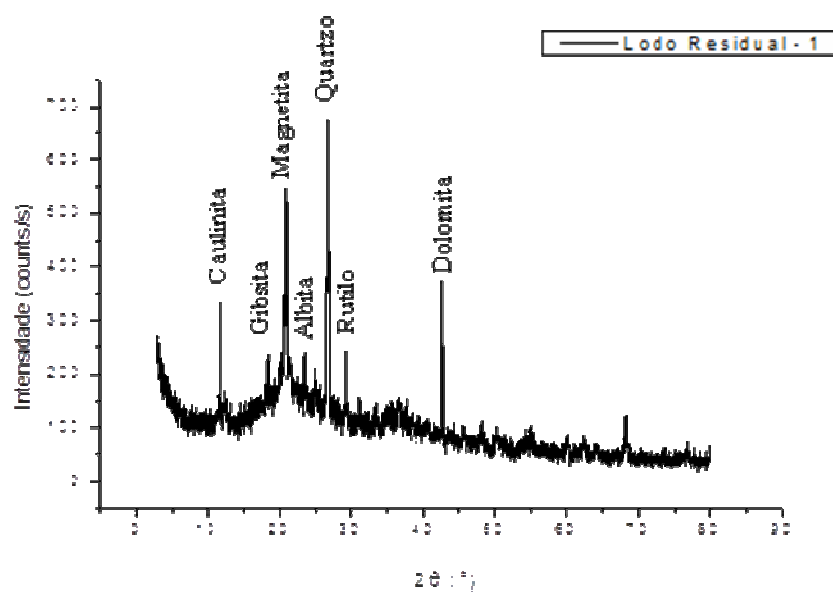


Figura 6.3 – Difratograma do Lodo Residual LD-1, da ETE Vila União

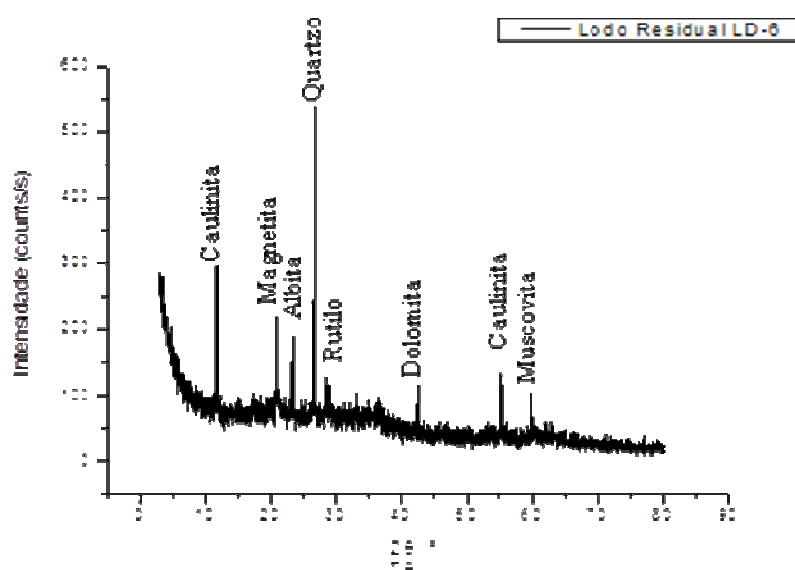


Figura 6.4 – Difratograma do Lodo Residual LD-6, da ETE Vila União

Diversas estruturas cristalinas foram observadas através da análise MEV dos lodos residuais. As micrografias revelam que a morfologia das amostras possui superfície com aspecto irregular, com vazios e aberturas. Não há presença evidente e em grande quantidade de partículas com diâmetros definidos, havendo a presença de elementos de composição química variada. A heterogeneidade da amostra de lodo com magnificação de 500x foi melhor observada quando foi realizada a microscopia com magnificações de 1000x e 5000x. Estruturas aparentemente de origem microbiológica também foram observadas com o recurso da microscopia eletrônica de varredura, por ser o lodo de esgoto, uma mistura de substâncias que geralmente se caracteriza por apresentar minerais, colóides e partículas provenientes de matéria orgânica decomposta, conforme Figura 6.5.

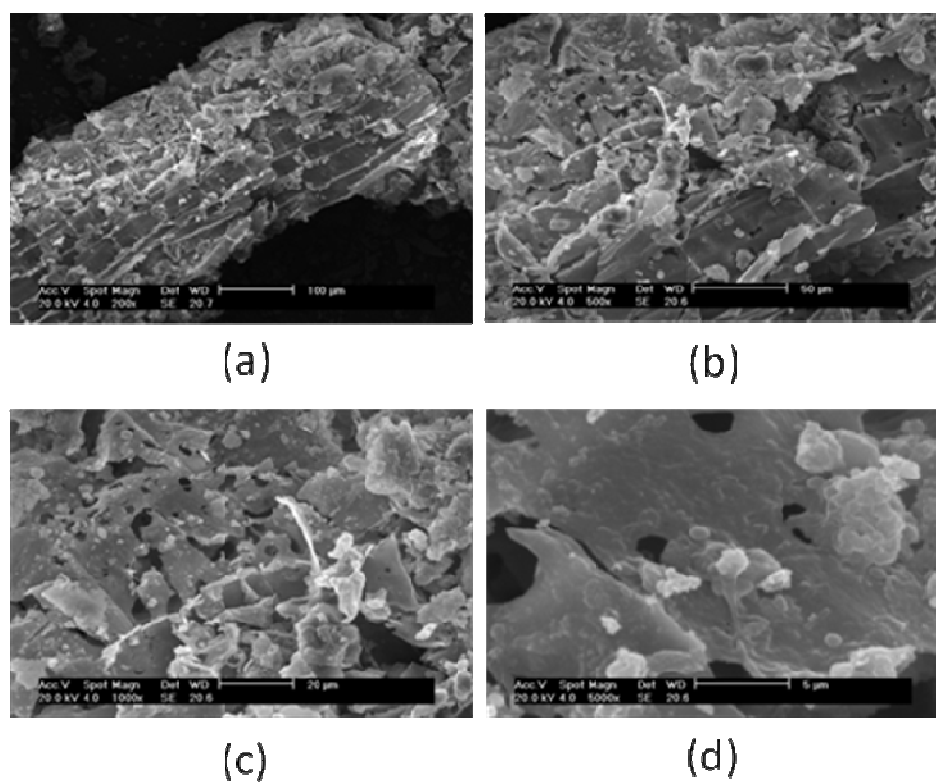


Figura 6.5 – Microfotografias do Lodo LD-1, obtidas com MEV, com magnificações de: (a) 200, (b) 500, (c) 1000 e (d) 5000x

6.1.5 Análise de FTIR do Lodo LD-1

As análises de FTIR foram realizadas a fim de caracterizar os principais grupos funcionais do lodo de esgoto. Foram avaliadas as regiões do infravermelho médio ($4000 - 1.300 \text{ cm}^{-1}$) e de impressão digital ($1300 - 650 \text{ cm}^{-1}$) da amostra de lodo LD-1, conforme Figura 6.6. A interpretação dos espectros de FTIR foi baseada em Silverstein *et al.*, (2007).

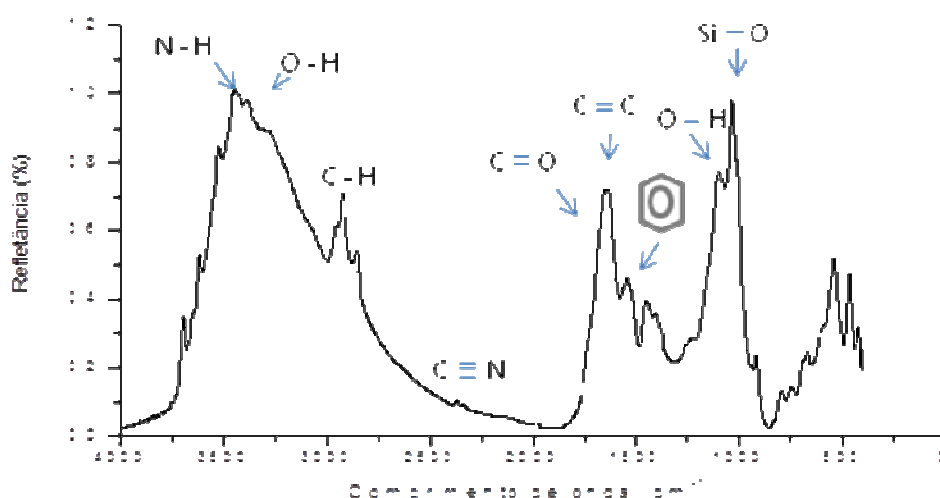


Figura 6.6 – Espectro de FTIR de lodo de esgoto doméstico, de Reator UASB, da ETE Vila União

A banda larga na região de $3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ é causada pelas vibrações de estiramento dos grupos O – H (Água, alcoóis, fenóis e ácidos carboxílicos) e N – H (aminas e amidas). Por exemplo, a frequência de alongamento de alcoóis e fenóis é cerca de 3600 cm^{-1} , de amidas primárias e aminas em torno de 3500 e 3400 cm^{-1} , e de amidas secundárias em torno de 3350 cm^{-1} . Os dois picos ao redor 3.000 cm^{-1} são típicos da deformação axial de C – H de estruturas alifáticas ($2980 - 2920 \text{ cm}^{-1}$). Uma banda de menor intensidade, cerca de 2300 cm^{-1} , pode estar associada com a vibração de estiramento do grupo funcional nitrila. Fonts *et al.*, (2009) também observaram o grupo das nitrilas em torno de 2300 cm^{-1} quando analisaram lodo de esgoto e segundo os autores os compostos de nitrogênio são comuns nesse tipo de resíduo. Pokorna *et al.*,

(2009) estudaram a composição elementar do lodo de esgoto e obtiveram teores de nitrogênio de 3,5% para lodo digerido e 7,9% para lodo aeróbio do sistema de lodos ativados. Barneto *et al.*, (2009) encontraram 4,91% de nitrogênio em lodo de esgoto fresco.

Entre 1700 e 1400 cm^{-1} , aparecem três picos claros que são causados por diferentes grupos funcionais. O primeiro pico (1647 cm^{-1}) se situou em torno da frequência de alongamento do grupo carbonila de amidas (CONH, 1650 - 1550 cm^{-1}). Segundo Silverstein *et al.*, (2007), no estado sólido, as amidas secundárias simples de cadeia aberta absorvem em 1640 cm^{-1} , e a frequência da carbonila das amidas terciárias não depende do estado físico da amostra, e a absorção desse grupo se situa entre 1680 e 1630 cm^{-1} . De acordo com Fontes *et al.*, (2009) o grupo funcional das amidas pode estar presente no lodo de esgoto, sendo o mesmo proveniente do processo de desnaturação das proteínas dos microrganismos. Esse pico de 1647 cm^{-1} também pode estar associado à dupla ligação de alcenos (1675 – 1645 cm^{-1}) bem como a compostos aromáticos (1600 - 1500 cm^{-1}). O segundo de 1550 cm^{-1} também pode ser característico de grupamento aromático. O terceiro pico dessa região do espectro, situado entre 1300 e 1500 cm^{-1} poderia ser atribuído aos grupos CH₂ e CH₃. Este grupo CH₂ pode ser encontrado, por exemplo, em hidrocarbonetos e celulose, que são componentes típicos de lodos de esgotos.

Em torno de 1250 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 entre 1150 e 1000 cm^{-1} . Parece que a contribuição mais importante para este pico seria a do grupo de silicatos (1080 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 estruturas cicloalifáticas, estruturas aromáticas e alguns derivados halogenados e os compostos contendo fósforo. Segundo Silverstein *et al.*, (2007) o espectro observado nessa região é, com frequência, complexo, com as bandas se originando de modos de vibração acoplados. Essa parte do espectro é muito importante para a determinação da estrutura do composto quando examinada com referência a outras regiões.

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

Gascó *et al.*, (2005) estudaram o teor das substâncias húmicas em diferentes amostras de lodos de esgotos e encontraram concentrações que variaram entre 2,75 e 14,40%. As maiores concentrações foram observadas nas amostras digeridas, e isso, pode ser atribuída ao processo de decomposição de microrganismos durante a sua mineralização.

Os grupos funcionais importantes presentes nas substâncias húmicas são os carboxílicos e fenólicos. Existem três tipos de substâncias húmicas, a humina, ácido fúlvico e ácido húmico (Leal, 2010). Canellas *et al.*, (2000) verificaram a presença do grupo carboxílico em lodo de esgoto e relata valor de 445 cmol/kg. Segundo os autores esse grupo funcional faz parte da estrutura molecular dos ácidos húmicos encontrados abundantemente no resíduo.

Estruturalmente, as três frações húmicas são similares, mas diferem em peso molecular e conteúdo de grupos funcionais. Nesse contexto, observou-se que os ácidos fúlvicos possuem o menor peso molecular, menos carbono e nitrogênio e tem o mais alto conteúdo de grupos funcionais possuidores de oxigênio (CO_2H , OH , C=O) por unidade de peso que as outras duas frações húmicas. A estrutura química e propriedades da fração humina parecem ser similares àquelas dos ácidos húmicos (Gascó *et al.*, 2005). Devido à presença de grupos funcionais oxigenados (por exemplo, grupos carboxílicos, hidroxílicos e enólicos) em sua estrutura, os ácidos húmicos são capazes de interagir com metais pesados formando complexos cuja estabilidade depende da sua natureza. A formação do complexo metal-ácido húmico envolve interações eletrostáticas relativamente fracas entre o metal e os grupos carboxílicos ou fenólicos presentes na estrutura do ácido húmico, além de uma série de outros mecanismos

Apesar de o ácido húmico apresentar uma estrutura complexa com seu elevado teor de aromáticos e muitos grupamentos carboxílicos, não se trata de uma substância tóxica sendo muito importante para a fertilidade dos solos. Porém, uma das maiores preocupações quanto ao risco

ambiental é a disposição inadequada do lodo de esgoto. Este resíduo pode contaminar as águas superficiais com ácidos húmicos, bem como com outros compostos orgânicos poluentes, microrganismos e metais pesados. Segundo Brum (2005), os ácidos húmicos alteram a qualidade da água devido à sua coloração escura, tornando-a indesejável para o consumo, além da formação de produtos carcinogênicos decorrentes do tratamento com cloro. Dentre os produtos formados estão os chamados trihalometanos (THMS). A remoção prévia do ácido húmico, é portanto, necessária.

6.1.6 Análise termogravimétrica TG (ou ATG) e diferencial termogravimétrica DTG do Lodo LD-1

Nas Figuras 6.7 e 6.8 e Tabela 6.5 estão apresentados os dados da análise térmica do lodo residual LD-1.

Através da análise das curvas TG/DTG, pode-se verificar a redução da umidade, que graficamente demonstrado pelo aparecimento de dois eventos na curva da amostra do lodo LD-1, o primeiro em 38 °C e o segundo em torno de 126 °C, correspondentes à perda de água. Esse evento se encontra bem superior ao ponto de ebulição da água, e segundo Gómez (2002), isso se deve ao fato que materiais com maior teor de cinzas na sua composição química têm o máximo desprendimento de voláteis a temperaturas mais elevadas. Quanto maior o teor de matéria inorgânica existente na amostra maior a possibilidade do material orgânico estar diluído com o material inorgânico, provocando então um retardamento da transferência de calor no interior das partículas e conseqüentemente a difusão dos voláteis para fora da partícula. O percentual de perda de massa à temperatura de 126 °C foi de 10,40%, valor bem próximo do obtido para o teor de umidade dessa amostra na análise gravimétrica clássica (12,00%).

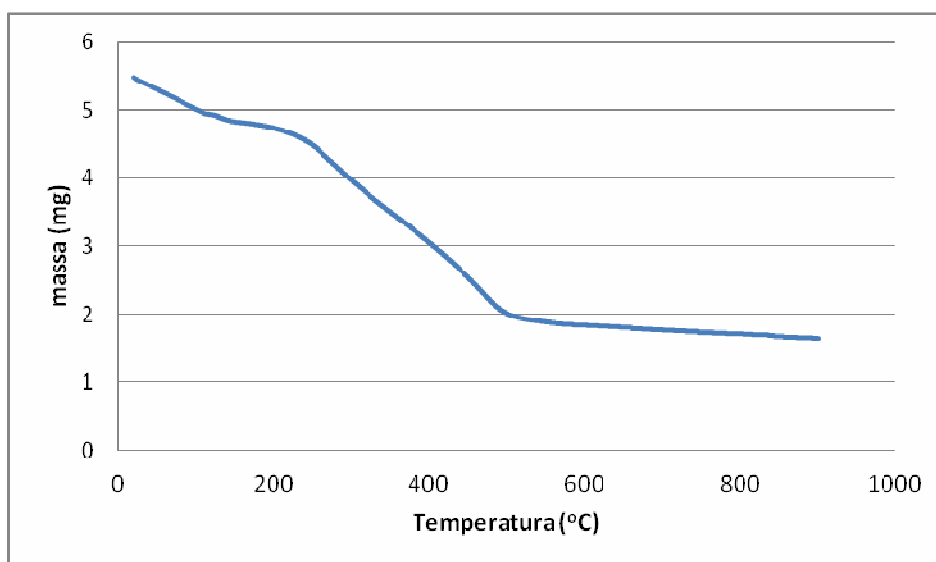


Figura 6.7 – Curva TG do lodo residual, LD-1, obtido de reator UASB, em Palmas (TO)

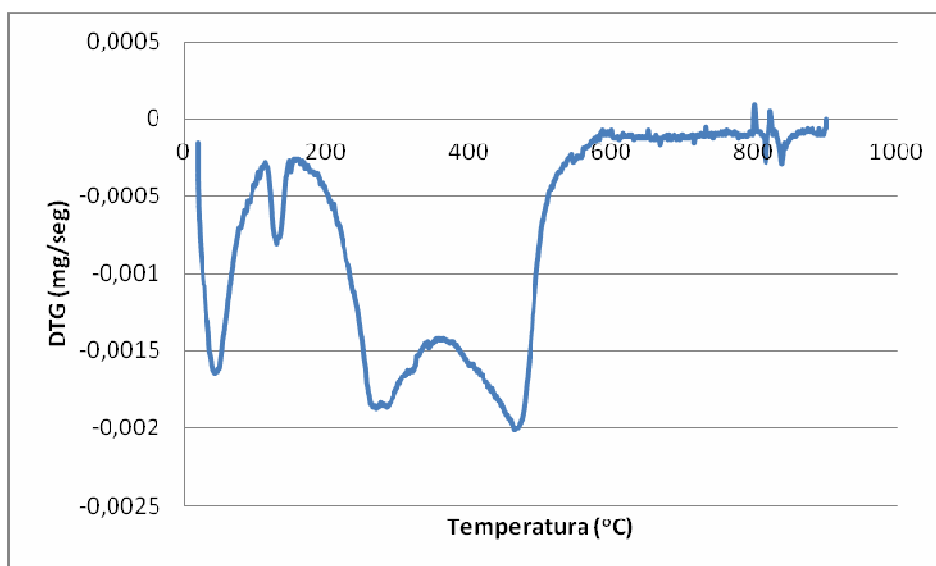


Figura 6.8 – Curva DTG do lodo residual, LD-1, obtido de reator UASB, em Palmas (TO)

Tabela 6.5 – Variação de massa e intervalos de temperaturas obtidos das curvas TG/DTG da amostra de Lodo Residual LD-1

Eventos	Ti (°C)	Tmax (°C)	Tf (°C)	ΔT_v (°C)	ΔW_v (mg)	DTGmax (mg/seg)
1	20,2	38,2	75,0	54,8	0,53	-0,00151
2	100,6	124,7	142,6	42,0	0,10	-0,00067
3	203,3	258,9	324,3	121,0	0,99	-0,00177
4	367,8	451,3	486,7	118,9	1,23	-0,0019

Ti – Temperatura inicial do evento

Tf – Temperatura final do evento

Tmax – Temperatura na qual a derivada da função é zero

ΔT_v – Diferença de temperatura, $\Delta T_v = T_f - T_i$

ΔW_v – Perda de massa no intervalo de temperatura do evento

DTGmax – Máxima taxa de perda de peso do evento

São observados em seguida dois eventos de decomposição de matéria orgânica em torno de 260 e 454 °C. As perdas de massas para essas temperaturas foram de 20,07 e 54,38%, respectivamente. Borges *et al.*, (2008) encontraram perdas de massa de 35 a 39%, também em dois estágios, no intervalo de temperaturas de 170 e 560 °C, quando estudaram a pirólise de lodos doméstico e da indústrias têxtil e de papel. Virmond (2007) observou que a perda de massa em TGA de lodo residual é um processo lento, e ocorre em intervalo de temperatura prolongado, entre 160 e 450°C, aproximadamente.

A partir de 600 °C observa-se uma diminuição na degradação térmica da amostra. Os teores de cinzas detectados nas temperaturas de 600, 815 e 900 °C foram de 33,58, 31,02 e 29,92%, respectivamente. 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. Segundo Riegel *et al.*, (2008) a decomposição da lignina remanescente inicia-se em temperaturas baixas, no entanto, ela continua ocorrendo até em torno de 900 °C. Biagini *et al.*, (2002), no estudo da pirólise de lodo de esgoto, atribuíram as perdas de massa ocorridas a temperaturas inferiores a 600°C à degradação térmica da matéria orgânica, e as perdas ocorridas acima de 600°C à decomposição da matéria inorgânica, como carbonato de cálcio, por exemplo. Segundo Shen e Zhang (2003), a decomposição térmica de alguns compostos e grupos funcionais obedecem a uma faixa de temperatura e que os compostos oxigenados geralmente se decompõem em temperaturas mais elevadas que os outros compostos orgânicos, conforme Tabela 6.6.

Tabela 6.6 – Temperatura de devolatilização de compostos e grupos orgânicos

Grupos de Compostos	Faixa de Temperatura (°C)
Umidade	Até 150
Carboxílico	150 – 600
Fenólico	300 – 600
Éter	Até 600
Celulose	Até 650
Outros compostos contendo oxigênio	150 – 900

Fonte: Shen e Zhang (2003)

Na Figura 6.9 são apresentados os dados referentes ao estudo calorimétrico da amostra do lodo residual LD-1. Observa-se a predominância de processo endotérmico nos dois primeiros eventos, referentes a perda de umidade do material analisado (até a temperatura de aproximadamente 188 °C). A partir de 200 °C, os eventos estão relacionados com reações exotérmicas da amostra. Segundo Borges *et al.*, (2008) essa liberação de energia pode estar associada com reações intramoleculares, ou seja, um reordenamento da estrutura molecular dos compostos orgânicos que compõem a matéria orgânica da amostra estudada.

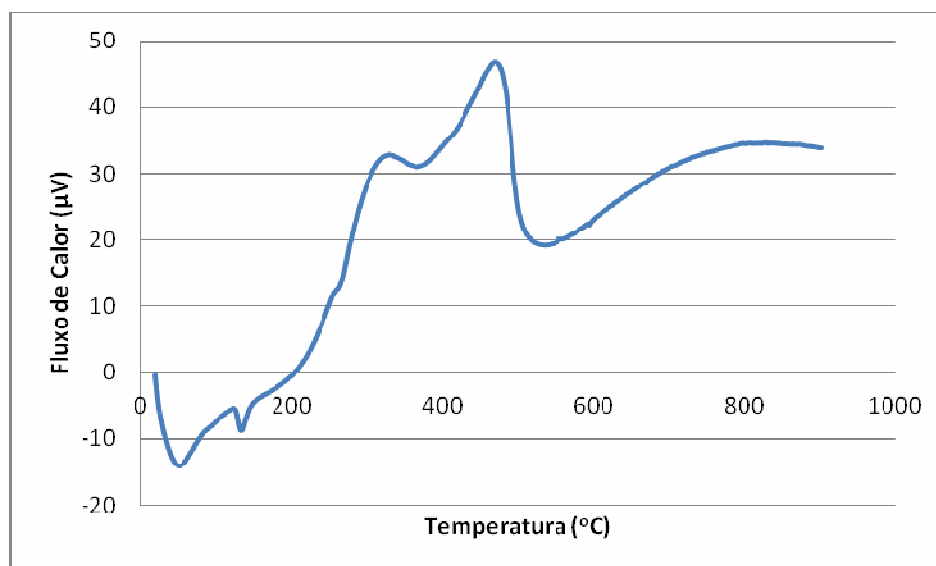
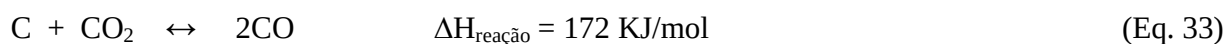
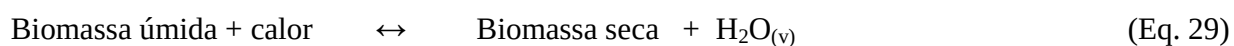
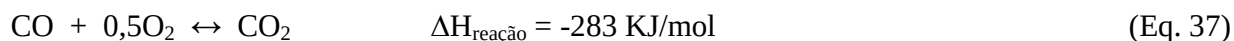
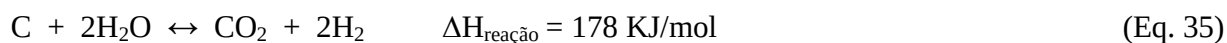


Figura 6.9 – Perfil Calorimétrico do lodo residual, LD-1, obtido de reator UASB, em Palmas (TO)

Segundo Gómez (2002), um modelo simplificado para o processo de pirólise de biomassa em atmosfera isenta de oxigênio, que pode ser representado pelas seguintes reações:





As Equações 31, 32, 36, 37 e 39 representam reações termodinamicamente exotérmicas, e as reações 33, 34, 35 e 38 são endotérmicas. Em reatores com temperaturas elevadas, em torno de 800 e 1000 °C, os valores de entalpia podem variar em relação aos valores listados, podendo, particularmente, a reação entre monóxido de carbono e água (Equação 38), transformar-se em levemente exotérmica (Gómez, 2002), predominando assim um ambiente de liberação de calor. Esses valores observados de entalpia citados nesse modelo também, ajudam a explicar o comportamento calorimétrico exotémico da pirólise do lodo residual estudado a temperaturas superiores a 200 °C. Hossain *et al.*, (2009) observaram comportamento endotérmico para amostra de lodo doméstico entre 170 e 290 °C e evento exotérmico a partir dessa temperatura.

Borges *et al.*, (2008) quando estudaram a decomposição térmica de diferentes tipos de lodo oriundos de diferentes estações de tratamento de esgoto (urbano e industrial) através de curvas TG/DTG e DTA, observaram comportamento termoanalítico semelhante às amostras do Lodo LD-1.

6.2. Aspectos Físicos da Planta de Pirólise

São apresentados a seguir, os resultados dos testes iniciais de determinação do perfil de temperatura do reator, da alimentação do lodo de esgoto e da rotação da centrífuga para condensação dos gases pirolíticos obtidos da degradação termoquímica do lodo residual.

6.2.1. Perfil de Temperatura do Reator

O perfil de temperatura do reator utilizado nos experimentos de pirólise de biomassa se encontra na Figura 6.10. Como se observa, o reator apresenta duas zonas frias, sendo uma delas localizada na entrada (até uma distância de 20 cm) e a outra na região final do reator (após 80 cm). A extensão total do reator é de 100 cm, o que indica que a região quente está compreendida entre 20 e 80 cm.

A temperatura de 574 °C foi o valor atingido no reator a uma altura de 47 cm da entrada, quando o forno foi aquecido a 600 °C. Para a temperatura do forno de 510 °C, foi observado uma temperatura interna no cilindro rotativo de 483 °C a 57 cm da entrada do cilindro rotativo.

A região fria favoreceu a condensação de líquidos pirolíticos e uma grande aglomeração de sólidos no final do cilindro, dificultando assim, o deslocamento de material. O problema foi resolvido utilizando sistema de isolamento térmico e pré-aquecimento controlado, proporcionado por um sistema de resistência elétrica do tipo coleira na zona fixa de saída do reator de cilindro rotativo.

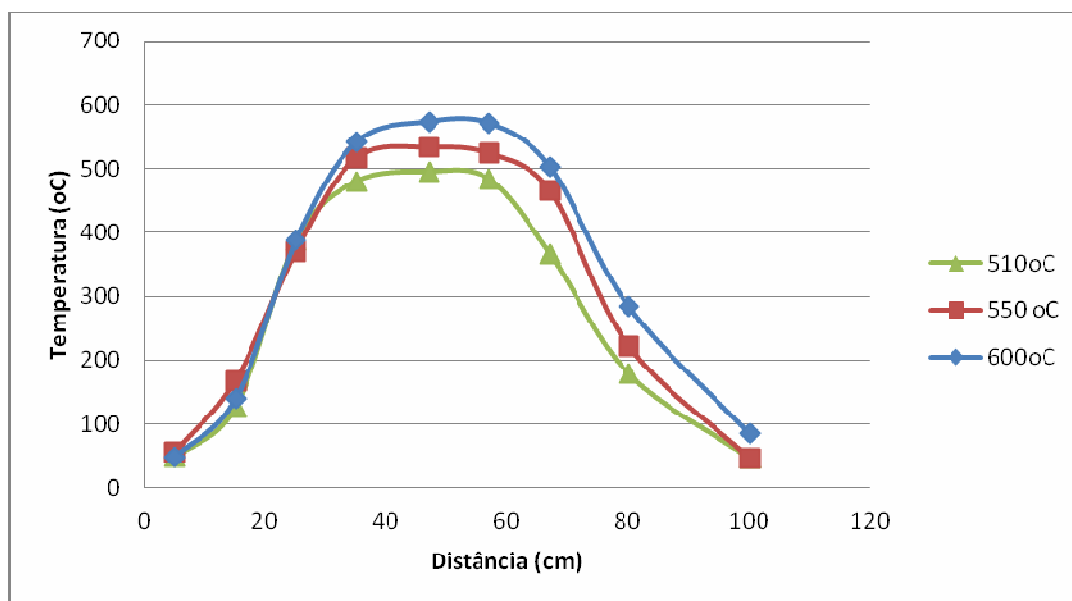


Figura 6.10 – Perfil de temperatura do reator do tipo cilindro rotativo

6.2.2. Sistema de acionamento e controle da rotação do reator

O sistema de acionamento rotativo do reator utilizando um motoredutor de corrente contínua 12 V, alimentado com uma placa de comando eletrônico possibilitou o controle da velocidade de rotação de 20 rpm.

6.2.3. Sistema de alimentação de biomassa

A curva característica do primeiro estágio do sistema de alimentação de biomassa é observada na Figura 6.11, onde se verifica um comportamento linear da massa de biomassa (g) versus tempo (min) para todas as frequências estudadas (4, 6 e 8 Hz). Os resultados experimentais foram ajustados por regressão para obter a função de correlação. Todas as

correlações apresentam R^2 superiores a 0,99, indicando bom ajuste dos dados experimentais. As inclinações das retas observadas na Figura 6.12 representam a vazão de biomassa, em g/min.

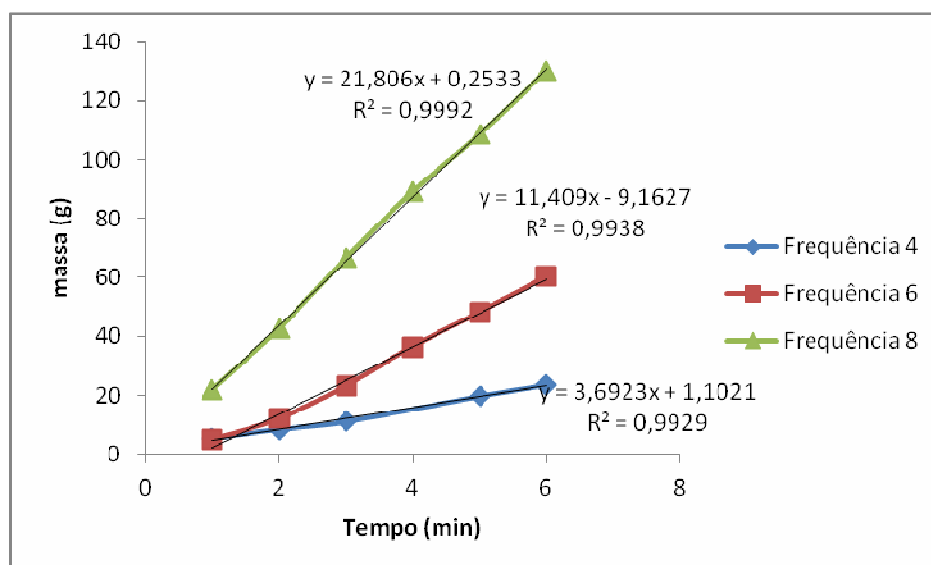


Figura 6.11 – Curva de calibração de alimentação de biomassa

6.2.4. Rotor do condensador

A rotação da centrífuga da coluna lavadora de gás foi determinada a partir da frequência do inversor do motor acionador. A Figura 6.12 mostra a correlação da frequência do inversor versus rotação do rotor. As frequências do inversor do motor utilizadas durante os experimentos foram de 20, 23 e 26 Hz, indicando que a rotação empregada durante os processos pirolíticos foram de 1640, 1960 e 2280 rpm, respectivamente.

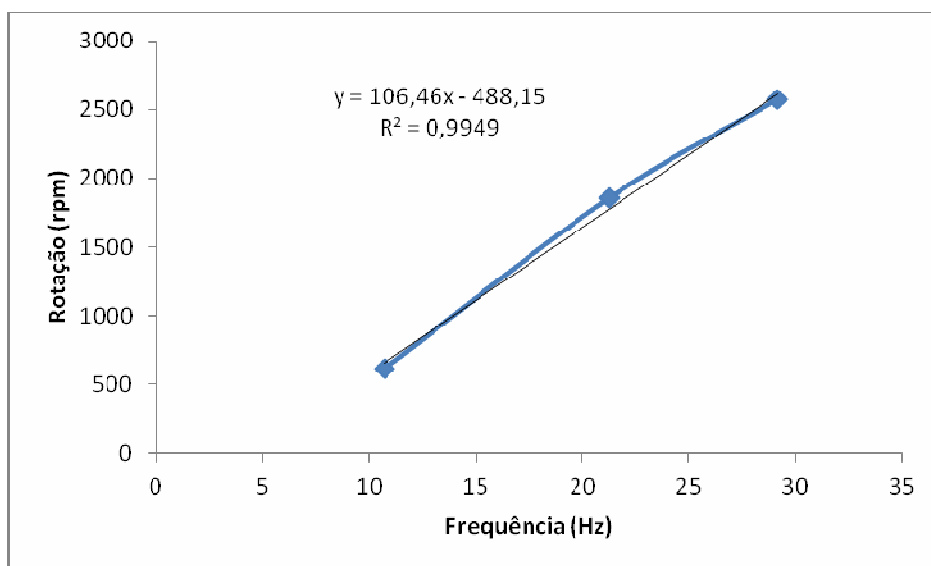


Figura 6.12 – Rotação de centrifugação do sistema de condensação da planta de pirólise

6.3 Rendimento das frações obtidas durante pirólise de lodo de esgoto

Os resultados experimentais obtidos no planejamento fatorial 2^{4-1} são apresentados na Tabela 6.7. Nesse planejamento foram investigados os seguintes fatores: temperatura do reator (Temp), vazão de alimentação do gás inerte (Vaz), frequência de rotação da centrífuga do lavador dos gases (F Rot) e vazão mássica de biomassa (F Bio).

Os rendimentos percentuais das frações, obtidos pelas Equações 22 a 25, foram considerados as respostas do planejamento experimental. Na Tabela 6.7, a diferença do rendimento para complementar os 100 % deve-se as perdas de bio-óleo e finos de carvão no sistema, bem como a massa de extrato-ácido que foi produzida no processo e não quantificado nesse planejamento.

Tabela 6.7 – Resultados do Planejamento 2^{4-1} obtidos para as frações sólida, líquida e gasosa durante a pirólise de lodo de esgoto em cilindro rotativo

Ensaio	Fatores				Rendimento (%)		
	Temperatura (°C)	Inerte (mL/min)	Rotação centrífuga (Hz)	Vazão mássica de biomassa (g/min)	Carvão	Bio-óleo	Gás
7	500	200	30	4	61,1	10,1	18,5
6	600	100	30	4	53,2	8,1	22,4
5	500	100	30	22	59,0	9,7	17,9
1	500	100	20	4	61,9	9,1	16,0
3	500	200	20	22	59,8	10,5	17,3
2	600	100	20	22	54,0	7,4	21,5
4	600	200	20	4	53,9	7,5	22,9
8	600	200	30	22	52,7	8,0	23,3

Os diagramas de Pareto gerados a partir dos dados do planejamento fatorial 2^{4-1} indicam que a temperatura teve efeito negativo para frações líquida (-6,10) e sólida (-12,53) e positivo para a fração gasosa (16,06), conforme Figuras 6.13, 6.14 e 6.15. Esses dados mostram que, o aumento da temperatura de 500 para 600 °C favoreceu o aumento da fração gasosa e a diminuição das frações sólida e líquida. Para as frações sólidas e líquidas a temperatura foi o único efeito significativo.

A redução no rendimento de sólidos com o aumento da temperatura pode ser atribuído à devolatilização dos compostos orgânicos sólidos (hidrocarbonetos, ácidos húmicos, proteínas) e gaseificação parcial de resíduos carbonosos no carvão em altas temperaturas. A devolatilização é o primeiro passo para a produção do carvão por processos térmicos. O comportamento dos compostos da biomassa, durante a devolatilização, é resultado da soma dos comportamentos dos componentes individuais do lodo: celulose, hemicelulose, lignina, ácidos húmicos, hidrocarbonetos sólidos.

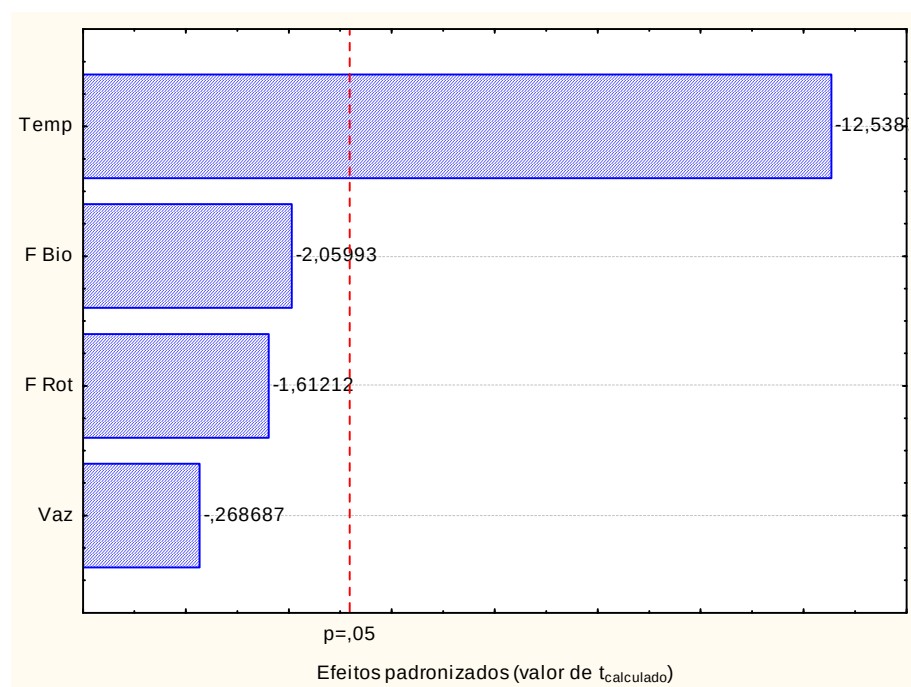


Figura 6.13 – Representação do Diagrama de Pareto obtido do planejamento fatorial 2^{4-1} para a obtenção de carvão a partir da pirólise de lodo residual

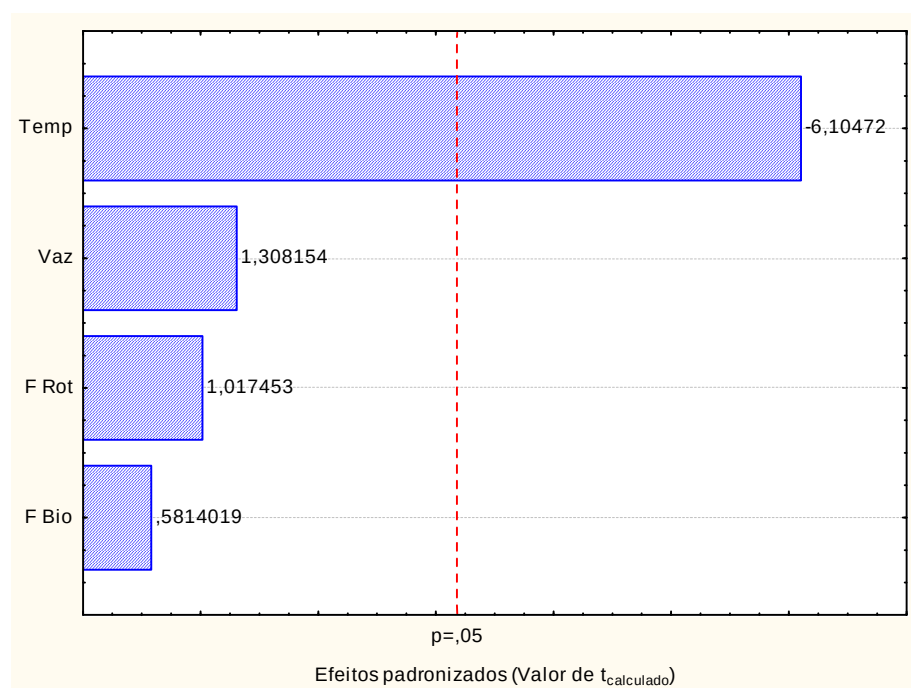


Figura 6.14 – Representação do Diagrama de Pareto obtido do planejamento fatorial 2^{4-1} para a obtenção de líquidos pirolíticos a partir da pirólise de lodo residual

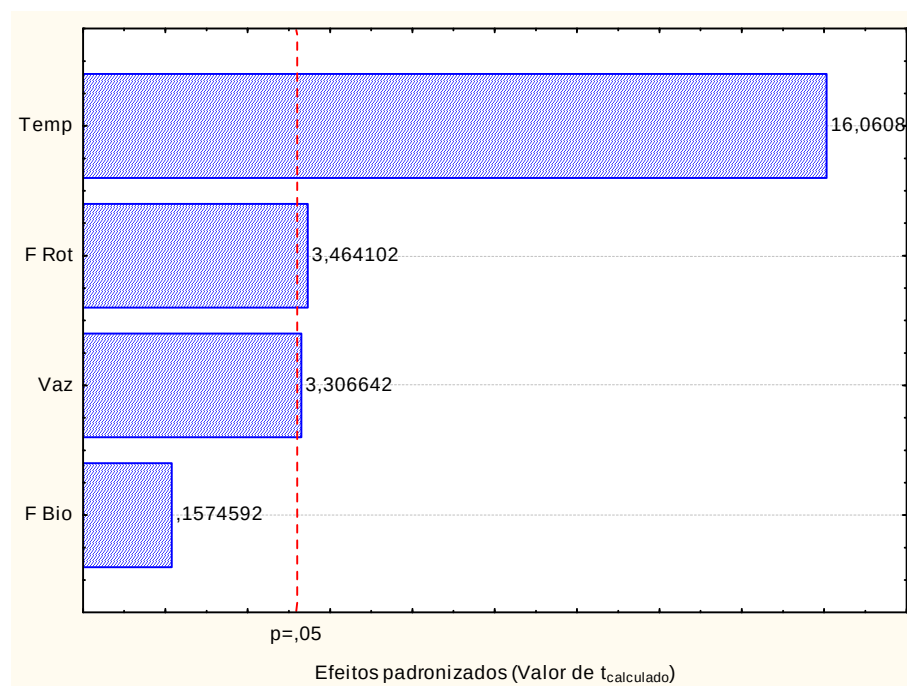


Figura 6.15 – Representação do Diagrama de Pareto obtido do planejamento fatorial 2^{4-1} para a obtenção de gases a partir da pirólise de lodo residual

O contato entre os metais e a matéria orgânica pode ter favorecido às reações de devolatização dos compostos orgânicos. A velocidade rotacional do reator rotativo pode ter ajudado as interações entre esses constituintes químicos. Segundo Fontes (2011) os movimentos de cisalhamento e deslizamento do reator de cilindro rotativo podem favorecer as reações de devolatização de biomassa. O maior rendimento de carvão foi observado no ensaio 1 (61,9%), sendo esse experimento operado nas condições: (a) temperatura do reator 500°C , (b) vazão de inerte 100 mL/min, (c) rotação da centrifugação dos gases 20 Hz e (d) vazão mássica de biomassa de 4 g/min. O menor rendimento (52,7%) foi obtido com as condições experimentais (temperatura do reator = 600 °C; vazão de gás = 200 mL/min; rotação de gases = 30 Hz e vazão de biomassa = 22 g/min).

A Tabela 6.8 mostra os efeitos das variáveis estudadas na obtenção de carvão durante a pirólise de lodo em cilindro rotativo. Foram desconsiderados os efeitos de interação entre as

variáveis. Os efeitos significativos foram destacados em negrito (a um nível de 95% de confiança). A temperatura ($p = 0$) e a média ($p = 0$) foram os únicos efeitos significativos no rendimento da fração sólida do processo de pirólise de lodo residual.

Tabela 6.8 – Coeficientes de Regressão do Planejamento 2^{4-1} obtidos da produção de carvão em sistema de 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	56,95	0,27	204,02	0	56,06	57,83
Temp	-3,50	0,27	-12,53	0	-4,38	-2,61
Vaz	-0,075	0,27	-0,26	0,80	-0,96	0,81
F Rot	-0,45	0,27	-1,61	0,20	-1,33	0,43
F Bio	-0,575	0,27	-2,05	0,13	-1,46	0,31

Com os coeficientes de regressão, obtidos a partir da matriz codificada, foi possível escrever o modelo ajustado que descreve a obtenção de carvão durante a pirólise de biomassa empiricamente, conforme Equação 40. Os efeitos da média (56,95) e da temperatura (-3,50) foram significativos a um nível de 95 % de confiança, conforme destacados na Tabela 6.8.

$$\text{Rendimento de Carvão (\%)} = 56,95 - 3,50X_1 - 0,075X_2 - 0,45X_3 - 0,575X_4 \quad (\text{Eq. 40})$$

Onde: X_1 = Temperatura; X_2 = vazão de inerte; X_3 = frequência de rotação da centrífuga e X_4 = vazão mássica de biomassa (em valores codificados)

A Tabela 6.9 apresenta a análise de variância (ANOVA) para a produção de carvão na pirólise de lodo residual.

Tabela 6.9 - ANOVA para a produção de carvão em processo de pirólise de lodo de esgoto em cilindro rotativo

Fonte de variação	Soma Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F _{calculado}	p-valor
Regressão	102,31	4	25,57	41,04	0,0005
Erro	1,87	3	0,62		
Total SS	104,18	7			

$R^2 = 0,982$; $F_{\text{tabelado}} (4; 3; 0,05) = 28,71$.

O coeficiente R^2 obtido pela regressão foi de 0,982, indicando um bom ajuste do modelo, justificado pela apreciável aglomeração de pontos próximos da reta representativa.

Para confirmação da significância dos parâmetros do modelo pela análise da ANOVA (Tabela 6.9), foi realizado o teste F. Para ser significativo estatisticamente, o valor de F obtido da regressão deve ser maior que o valor de F_{tabelado} (Neto *et al.*, 2007; Rodrigues e Lemma, 2009).

O valor de $F_{\text{calculado}}$ foi determinado pela expressão, $F_{\text{calculado}} = \text{Quadrado médio regressão} / \text{Quadrado médio erro}$. Comparando o valor de $F_{\text{calculado}}$ (41,04) para a regressão com o valor de F_{tabelado} ($F_{\text{tabelado}} = 28,71$), verifica-se uma regressão significativa.

Portanto, os dados experimentais são bem representados pelo modelo ajustado, ou seja, o modelo obtido para as variáveis significativas pode ser utilizado para fins preditivos dentro do domínio dos fatores estudados. A máxima quantidade de carvão foi obtida em condições de baixa temperatura, conforme observado na superfície de resposta gerada pelo modelo (Figura 6.16).

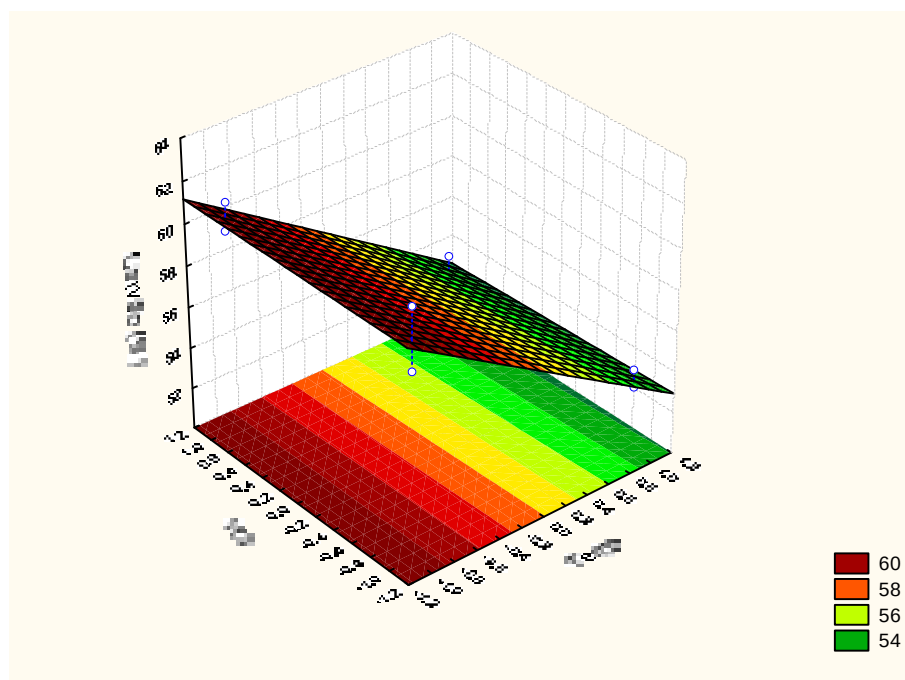


Figura 6.16 – Superfície de Resposta para a obtenção de carvão a partir da pirólise de lodo residual, com os fatores Temperatura (Temp) e Vazão de Inerte (Vaz)

A fração líquida sofreu uma menor redução quando comparada com a fração sólida. O craqueamento secundário do alcatrão provavelmente ocasionado pela dolomita presente no lodo do esgoto e que intensificado a altas temperaturas pode ter influenciado na diminuição da quantidade de líquidos pirolíticos, induzindo assim para obtenção de um maior porcentual da fração gasosa.

O rendimento máximo em bio-óleo foi da ordem de 10,5% (ensaio 3). Esse experimento foi realizado a temperatura de 500 °C, rotação da centrifugação de 20 Hz, vazão de gás inerte de 200 mL/min e vazão mássica de biomassa 22 g/min. O menor rendimento líquido foi de 7,4 % (ensaio 2), obtido nas condições experimentais: temperatura do reator 600 °C, rotação da centrifugação de 20 Hz, vazão de gás inerte de 100 mL/min e vazão de biomassa 22 g/min, conforme Tabela 6.7. Observa-se que temperaturas maiores e menor vazão de gás inerte,

promovem uma maior degradação dos vapores da pirólise em cadeias carbônicas menores, aumentando a produção de gases não condensáveis.

Pokorna *et al.*, (2009) realizaram pirólise rápida de lodo digerido a 500 °C, em regime semi-contínuo em escala de laboratório. O sistema reacional foi composto de três partes: o reator vertical, a injeção e o sistema de recuperação. O fluxo de gás no reator foi de 140 mL/min de N₂. Segundo os autores, os líquidos de pirólise consistiam de uma fração aquosa e uma fração oleosa. Essas fases foram observadas como duas camadas separadas após condensação, ao contrário de líquidos de pirólise obtidos a partir de outros tipos de biomassa. Além das frações aquosa e oleosa, 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). Esta mistura possuía alto poder calorífico. Os rendimentos das frações foram de: (a) bio-óleo 9,4%, (b) carvão 56%, (c) gás 17,3%.

Os resultados obtidos no planejamento (Tabela 6.7) foram tratados para estimar os coeficientes dos efeitos principais durante a obtenção de líquidos de pirólise. A Tabela 6.10 mostra os efeitos das variáveis estudadas. Eles foram calculados desconsiderando as interações entre as variáveis.

Tabela 6.10 – Coeficientes de Regressão do Planejamento 2⁴⁻¹ obtidos da produção de líquidos pirolíticos em sistema de 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	8,80	0,17	51,16	0	8,25	9,34
Temp	-1,05	0,17	-6,10	0	-1,59	-0,50
Vaz	0,225	0,17	1,30	0,28	-0,32	0,77
F Rot	0,175	0,17	1,01	0,38	-0,37	0,72
F Bio	0,10	0,17	0,58	0,60	-0,44	0,64

A Tabela 6.11 apresenta a análise de variância (ANOVA) para a recuperação de líquidos durante a pirólise de lodo residual. O coeficiente de regressão foi de 0,9308, um pouco menor que o valor obtido para a fração sólida ($R^2 = 0,982$).

Tabela 6.11 - ANOVA para a produção de líquidos em processo de pirólise de lodo de esgoto em cilindro rotativo

Fonte de variação	Soma Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F _{calculado}	p-valor
Regressão	9,55	4	2,38	10,07	0,0005
Erro	0,71	3	0,23		
Total SS	10,26	7			

$R^2 = 0,9308$; $F_{\text{tabelado}} (4; 3; 0,05) = 9,12$.

A Equação 41 representa o modelo polinomial empírico que descreve a formação de bio-óleo em cilindro rotativo, nas condições experimentais aqui estudadas.

$$\text{Rendimento de bio-óleo (\%)} = 8,08 - 1,05X_1 + 0,225X_2 + 0,175X_3 + 0,10X_4 \quad (\text{Eq. 41})$$

A superfície de resposta apresenta a forte relação dos baixos valores de temperatura e elevados volumes de líquidos pirolíticos no intervalo estudado, conforme Figura 6.17.

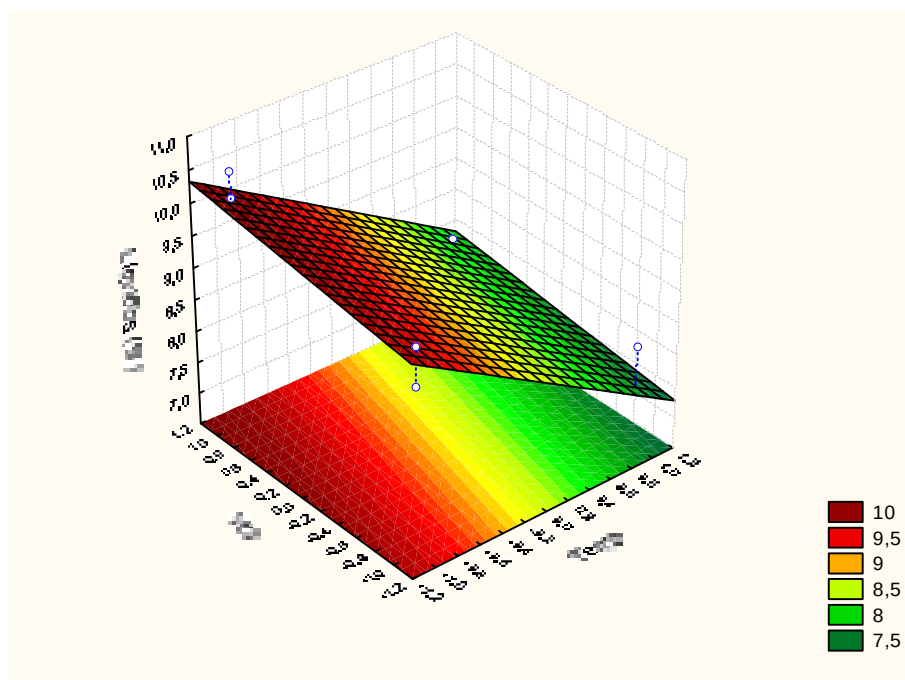


Figura 6.17 – Superfície de Resposta para a obtenção de líquidos a partir da pirólise de lodo residual, com os fatores Temperatura (Temp) e Vazão de Inerte (Vaz)

Além da temperatura ($p = 0$), a vazão de gás inerte (0,04) e a frequência de rotação da centrífuga ($p = 0,04$) 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 6.12). Os efeitos da temperatura (16,06), vazão de inerte (3,30) e frequência de rotação da centrífuga do lavador de vapores (3,46) indicam que a fração gasosa foi favorecida em condições de altos valores da temperatura, da rotação da centrífuga e da vazão de inerte, nessas condições aqui estudadas.

A configuração do reator favoreceu os fenômenos de transferência de massa e calor durante a pirólise da biomassa. Valores elevados da rotação da centrífuga e vazão de inerte podem ter contribuído para uma diminuição das resistências friccionais, favorecendo a difusão e a coleta da fração gasosa no sistema pirolítico. 16 % foi o menor rendimento da fração gasosa, sendo obtido nas condições (temperatura do reator = 500 °C; vazão de gás = 100 mL/min; rotação

de gases = 20 Hz e vazão de biomassa = 4 g/min). O maior conteúdo de gases foi de 23,3 %, determinado no ensaio 8 (temperatura do reator 600°C , vazão de inerte 200 mL/min, frequência de rotação de vapores 30 Hz e vazão de biomassa de 22 g/min).

Parte da umidade presente no lodo residual pirolisado pode ter sofrido condensação para a fração líquida, enquanto o restante do conteúdo pode ter participado do processo de reforma a vapor de hidrocarbonetos com reações intermediárias de pirólise que contribuíram para a produção de H₂. O processo de reforma a vapor de hidrocarbonetos constitui a maior via de produção de hidrogênio a partir do metano.

Tabela 6.12 – Coeficientes de Regressão do Planejamento 2⁴⁻¹ obtidos da produção de gases pirolíticos em sistema de 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	19,97	0,15	125,80	0	19,46	20,48
Temp	2,55	0,15	16,06	0	2,04	3,05
Vaz	0,525	0,15	3,30	0,04	0,019	1,03
F Rot	0,55	0,15	3,46	0,04	0,044	1,05
F Bio	0,025	0,15	0,15	0,88	-0,48	0,53

A partir dos dados da Tabela 6.12, foi determinado o modelo experimental para a geração da fração gasosa no processo de pirólise de lodo de esgoto em reator de cilindro rotativo (Equação 42). Analisando a Tabela 6.13, verifica-se que a regressão foi altamente significativa e a porcentagem de variação explicada foi de 0,982.

$$\text{Rendimento de gases (\%)} = 19,975 + 2,55X_1 + 0,525X_2 + 0,55X_3 + 0,025X_4 \quad (\text{Eq. 42})$$

Tabela 6.13 - ANOVA para a produção de gases em processo de pirólise de lodo de esgoto em cilindro rotativo

Fonte de variação	Soma Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F_{calculado}	p-valor
Regressão	56,65	4	14,16	20,61	0,0005
Erro	0,60	3	0,20		
Total SS	57,25	7			

$R^2 = 0,982$; $F_{\text{tabelado}}(4; 3; 0,05) = 9,12$.

As Figuras 6.18 e 6.19 representam as superfícies de resposta para a formação da fração gasosa durante a pirólise de lodo anaeróbio em cilindro rotativo. Essas superfícies foram geradas levando em consideração as variáveis temperatura e vazão de inerte (Figura 6.18) e temperatura e frequência de rotação da centrífuga do lavador de gases (Figura 6.19).

Através da análise da superfície de resposta, pode-se verificar a forte influência da temperatura, da frequência de rotação e da vazão de inerte na produção dos não condensáveis durante o processo.

As regiões, destacadas em vermelho nas figuras, indicam as condições de maior produção de gases. Essa área ótima foi determinada experimentalmente com as seguintes combinações entre as variáveis aqui estudadas: (a) temperatura (550 a 600 °C), (b) vazão de gás inerte (150 a 200 mL/min) e (c) frequência de rotação dos vapores pirolíticos (25 a 30 Hz).

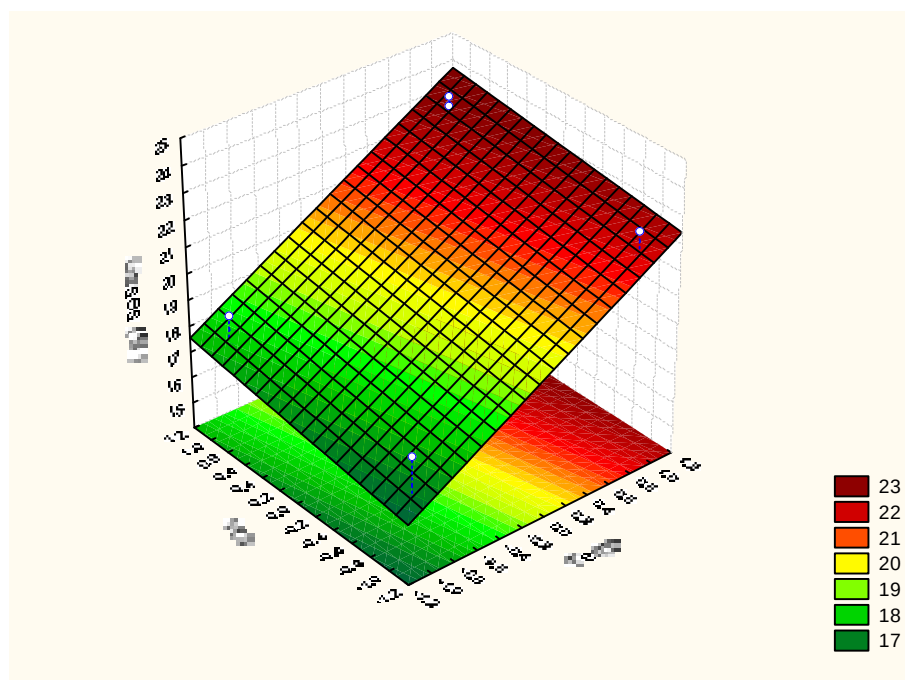


Figura 6.18 – Superfície de Resposta para a obtenção de gases a partir da pirólise de lodo residual, com os fatores temperatura (Temp) e vazão de gás inerte (Vaz)

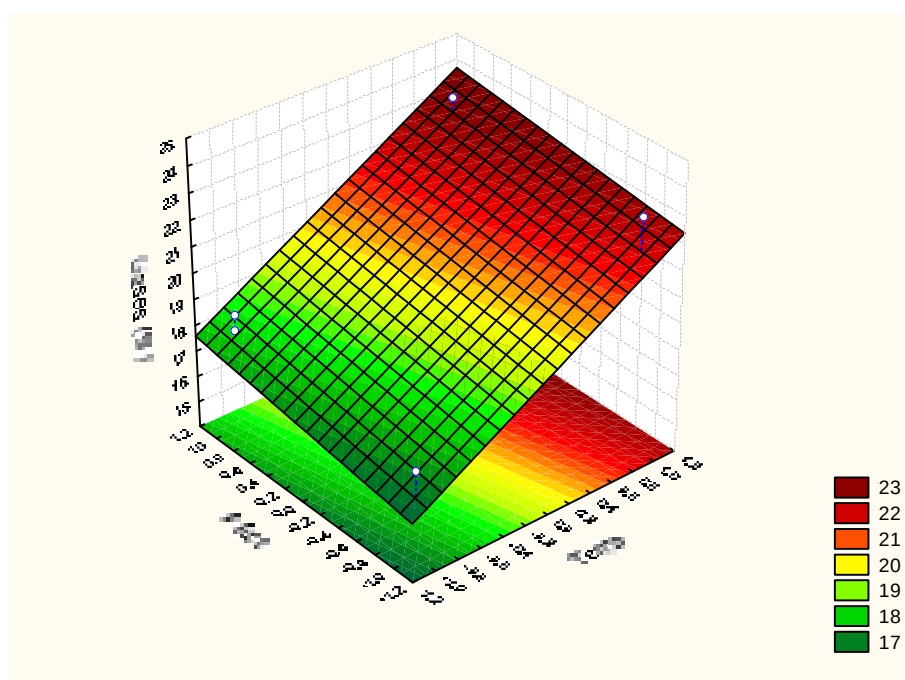


Figura 6.19 – Superfície de Resposta para a obtenção de gases a partir da pirólise de lodo residual, com os fatores temperatura (Temp) e Frequência de rotação (F Rot)

As maiores perdas de material foram observadas nos experimentos desenvolvidos a temperatura de 600 °C e isso pode ser explicado através do efeito de arraste dos finos de carvão com maior intensidade a temperaturas elevadas para o sistema de separação de sólidos, como observado na Figura 5.21 (Capítulo 5). É importante salientar que a quantidade de biomassa processada em cada experimento foi muito pequena e qualquer resíduo impregnado no sistema de separação de sólidos acarretava um valor considerável em termos de perdas de material no processo.

6.4 Caracterização Química dos Produtos de Pirólise

São apresentados a seguir os resultados experimentos das caracterizações químicas das frações sólida, líquidas e gasosa obtidas durante a pirólise de lodo de esgoto doméstico anaeróbico em reator de cilindro rotativo.

6.4.1 Caracterização Química dos Líquidos de Pirólise

Durante os experimentos de pirólise do lodo foram obtidos dois líquidos. Um de coloração amarelada e odor forte (extrato ácido) obtido no segundo reservatório de recuperação de líquidos e o segundo deles de coloração escura e viscoso (bio-óleo), recuperado no primeiro reservatório localizado na parte superior logo após o topo da coluna lavadora, conforme Figura 5.17 (Capítulo 5). O bio-óleo foi caracterizado através das seguintes técnicas analíticas: Análise elementar, Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR, Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrômetro de Massas – CG/EM e reologia.

6.4.1.1 Reologia e análise elementar do bio-óleo

Os resultados da viscosidade, densidade, pH, poder calorífico superior e análise elementar do bio-óleo obtido a partir da pirólise de lodo de esgoto em reator do tipo cilindro rotativo são mostrados na Tabela 6.14.

Tabela 6.14 - Caracterização do bio-óleo obtido da pirólise de lodo de esgoto

Método Analítico	Bio-óleos Pirolíticos dessa pesquisa			Outros autores	
	LQ 1	LQ 2	LQ 3	Fonts , Kuoppala e Oasmaa (2009)	Vieira <i>et al.</i> , (2009)
pH (-)	6,16	5,09	6,81	7,90	-
Densidade (g/mL)	1,09	1,08	1,05	1,10	0,98
Viscosidade a 20 °C (cSt)	2,5	3,0	3,1	17	-
Poder calorífico(MJ/kg)	17,12	16,91	17,85	20,90	40,3
Teor de sólidos (%)	0,84	0,94	0,87	0,12	-
Carbono (%)	-	42,1	-	44,6	86,3
Hidrogênio (%)	-	10,1	-	9,0	8,7
Oxigênio (%)	-	40,0	-	-	-
Nitrogênio (%)	-	7,2	-	7,5	3,6
Enxofre (%)	-	0,6	-	0,7	-

Legenda:

LQ-1 – bio-óleo obtido a 500 °C, 50 mL/min de inerte, centrifugação de 20 Hz, cilindro rotativo

LQ-2 – bio-óleo obtido a 550 °C, 100 mL/min de inerte, centrifugação de 26 Hz, cilindro rotativo

LQ-3 – bio-óleo obtido a 600 °C, 100 mL/min de inerte, centrifugação de 23 Hz, cilindro rotativo

Bio-óleo Fonts , Kuoppala e Oasmaa (2009) – obtido a 530 °C, 4,5L/min, reator de leito fluidizado, lodo anaeróbio

Bio-óleo Vieira *et al.*, (2009) – obtido a 380 °C, reator de leito fixo, lodo petroquímico

O pH das amostras de bio-óleo obtidas nessa pesquisa se situou em torno da neutralidade (6,81 para a amostra LQ-3). *Fonts et al.*, (2009) obtiveram bio-óleos de lodos de esgotos com pH em torno de 8. *Dominguez et al.*, (2005) que estudaram a pirólise do lodo de esgoto úmido em altas temperaturas para a obtenção de hidrogênio, determinou que o pH da fase aquosa do alcatrão foi de 9 e o do bio-óleo próximo da neutralidade. Segundo os autores, o pH de bio-óleo obtido a partir de lodo de esgoto é significativamente diferente do pH característico de bio-óleo produzido a partir de biomassas lignocelulósicas (pH entre 2 e 3), provavelmente devido à presença de compostos contendo nitrogênio nos óleos pirolíticos de lodo residual. Outra explicação para os valores de pH do bio-óleo, obtido de lodo residual, próximo da neutralidade é a presença significativa de compostos fenólicos no líquido. Segundo *Rodrigues* (2006), o fenol é considerado um ácido fraco e suas soluções diluídas apresentam pH em torno de 5 – 6. De acordo com *Fullana et al.* (2005), os compostos nitrogenados identificados em bio-óleos de lodos de esgotos são classificados em cinco grupos diferentes com base em seus nomes estruturais, incluindo nitrilas, piridinas, amidas, aminas e poliaromáticos nitrogenados.

Figueiredo (2011) relata valores de pH de bio-óleos, produzidos a partir de fibra de coco em reator do tipo cilindro rotativo, entre 3,12 – 3,80. O pH da amostra LQ-2 (5,09) foi o mais ácido, e de acordo com *Zhang et al.*, (2011), o pH de bio-óleo proveniente de materiais lignocelulósicos e outras biomassas é baixo devido a presença de ácidos carboxílicos, principalmente o acético e o fórmico. A mistura desses ácidos com a água é a principal responsável pela corrosividade dos líquidos pirolíticos, especialmente a elevadas temperaturas.

Pesquisa desenvolvida por *Oasmaa e Peacocke* (2001) revela que os materiais a base de níquel não são resistentes a líquidos pirolíticos, mesmo em temperatura ambiente. Por outro lado, materiais de cobalto são resistentes em ensaios de corrosão a 80 °C. Nos testes de corrosão com cobre, não se observou nenhuma perda de material do metal na presença de diferentes líquidos de pirólise (madeira, fibra e palha) a 40 °C. Muitos plásticos, como PTFE (politetrafluoretileno), PP (polipropileno), PE (polietileno), PEAD (polietileno de alta densidade), e resinas de poliéster são resistentes à corrosão devido a líquidos de pirólise. Eles são excelentes materiais para embalagens de transporte, armazenamento e coleta de amostras para esses tipos de líquidos.

A densidade do bio-óleo obtido do lodo residual variou entre 1,05 e 1,09 g/mL. Segundo Oasmaa e Peacocke (2001), a densidade de bio-óleos está relacionada com o conteúdo de água presente no líquido. O autor reporta valores de densidade de 1,2 - 1,3 g/mL. Figueiredo (2011) informa que a densidade é de pouca importância como uma indicação de característica de combustão.

A viscosidade de um combustível líquido desempenha um papel importante no projeto e operação do sistema de injeção de combustível, bem como sobre a qualidade da atomização e sua combustão (Qiang; Xu-lai; Xi-feng, 2008). Os valores de viscosidade dos bio-óleos obtidos nessa pesquisa se situaram entre 2,5 e 3,1 cSt, resultados esses bem inferiores aos apresentados por Fonts, Kuoppala e Oasmaa (2009) (17 cSt). Fonts *et al.*, (2009) reportam valores de viscosidade em bio-óleo de lodo de esgoto de $7,92 \pm 3,04$ cSt. Os baixos valores de viscosidade das amostras de bio-óleo obtidas nessa pesquisa podem estar associados à presença de água no líquido, como também ao curto período de tempo entre coleta e análise do bio-óleo. As amostras foram analisadas imediatamente após o fim do procedimento de pirólise, minimizando assim as reações de polimerização do bio-óleo, e conseqüentemente, um líquido com menor viscosidade. Figueiredo (2011) relata valores de viscosidade de 4,6 e 167 cSt, em amostras de bio-óleos analisadas, imediatamente ao fim do experimento e 30 dias após, respectivamente. A pesquisadora afirma que o tempo de armazenamento interfere substancialmente no valor da viscosidade do bio-óleo, sendo isto explicado através das reações químicas ocorridas entre os constituintes do líquido, durante o seu armazenamento, dando origem a moléculas mais complexas. Leroy *et al.*, (1988) realizaram um amplo estudo sobre a caracterização reológica de vários líquidos pirolíticos. Eles concluíram que todos os líquidos exibiam um comportamento essencialmente newtoniano, na faixa de taxa de cisalhamento examinada (10^1 - 10^3 s⁻¹).

Almeida (2008) informa que os principais problemas do uso de bio-óleo como combustível são a baixa volatilidade, a alta viscosidade, formação de coque e corrosividade. Esses problemas limitam o uso de bio-óleo a aplicações estáticas. Para queima em motores a diesel as principais dificuldades são a difícil ignição, formação de coque e corrosividade. O bio-óleo tem sido usado com sucesso em caldeiras e tem mostrado potencial para uso em motores a diesel e turbinas (Czernick e Bridgwater, 2004). As experiências relevantes no uso de bio-óleo

para geração de eletricidade foram recentemente relatadas por Chiaramonti *et al.*, (2007). Apesar de não existirem ainda normas e especificações definidas para o bio-óleo, Oasmaa e Meier (2005) propuseram especificações do produto para as referidas aplicações.

Segundo Diebold (2000), a presença de oxigênio em muitos dos componentes do óleo é a primeira razão para as diferenças entre as propriedades e o comportamento observado entre hidrocarbonetos combustíveis e óleos resultantes da pirólise de biomassa. O teor de oxigênio, obtido por diferença na análise CNH do bio-óleo de lodo de esgoto referente a amostra LQ-2 dessa pesquisa, foi de 40%.

Oasmaa e Czernik (2001) afirmam que o bio-óleo apresenta elevado teor de água que varia de 15 a 30 % em massa, proveniente da umidade original da biomassa e do produto de desidratação dos constituintes do bio-óleo durante a reação de pirólise e que o teor de oxigênio no bio-óleo varia de 35 a 40 % em massa, distribuídos em mais que 300 compostos identificados no óleo. Segundo Czernik e Bridgwater (2004), estas e outras propriedades do bio-óleo podem variar em função do processo de obtenção e da biomassa utilizada.

O poder calorífico superior das amostras de bio-óleo, obtido de lodo de esgoto anaeróbio nessa pesquisa, variou entre 16,91 e 17,85 MJ/kg, estando os resultados experimentais situados entre os valores relatados na literatura, 13-18 MJ/kg (Oasmaa *et al.*, 2001). Domínguez *et al.*, (2006) obteve 36,42 MJ/kg para o bio-óleo resultante de lodo aeróbio proveniente de sistema de lodos ativados. Segundo os autores, o lodo aeróbio possui moléculas carbônicas maiores quando comparadas ao lodo digerido anaerobicamente, influenciando assim em maiores valores de poder calorífico desses óleos pirolíticos. Vieira *et al.*, (2009), pesquisando pirólise de lodo de indústria petroquímica, obtiveram bio-óleo com poder calorífico de 40,30 MJ/kg, resultado bem superior aos detectados nessa pesquisa, e segundo os autores, o lodo petroquímico é rico em hidrocarbonetos que enriquecem o bio-óleo com esses compostos elevando assim o seu poder calorífico. O conteúdo de carbono do bio-óleo do lodo petroquímico (86,3%) foi bem superior ao bio-óleo obtido nessa pesquisa (42,1%) e isso influenciou na diferença de valores de poder calorífico. Provavelmente esse fato se deve ao bio-óleo produzido nessa pesquisa possuir elevado conteúdo de água (não quantificado), favorecendo assim a uma diminuição do poder calorífico do

líquido. Esse elevado conteúdo de água no bio-óleo pode ser interpretado através de baixos valores de densidade e viscosidade do líquido aqui estudado. Oasmaa *et al.*, (2001) descrevem uma correlação entre o poder calorífico e o conteúdo de água do bio-óleo. Quanto maior o conteúdo de água no líquido, menor será a de produção energética do bio-óleo. Czernik e Bridgwater (2004) informam que o bio-óleo tem a metade do poder calorífico de um combustível fóssil.

Oasmaa *et al.*, (2001) informam que a forma de alimentação de biomassa (contínuo e batelada) e o tipo da condensação dos vapores da pirólise interferem no conteúdo de sólidos no bio-óleo. O teor de sólidos das amostras de bio-óleo variou entre 0,84 % (LQ-1) e 0,94 % (LQ-2). O menor teor de sólidos na composição do bio-óleo foi detectado para a condição menor frequência de centrifugação da coluna lavadora de gases (20 Hz), sendo que o maior valor de sólidos no líquido conseguido quando a centrifugação foi de 26 Hz, o que indica que o processo de centrifugação também interfere no arraste de sólidos ao longo do sistema de pirólise.

6.4.1.2 Espectroscopia no Infravermelho do bio-óleo

As análises de FTIR foram realizadas a fim de caracterizar os principais grupos funcionais do bio-óleo obtido em reator tipo cilindro rotativo, Figura 6.20.

A região espectral situada entre $3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ apresenta uma banda larga que é causada pelas vibrações de estiramento dos grupos O – H (Água, álcoois, fenóis e ácidos carboxílicos) e N - H (aminas e amidas). Segundo Pokorna *et al.*, (2009) os óleos pirolíticos são misturas complexas consistindo de compostos orgânicos com grande variedade de funcionalidades químicas, e que se agrupam nas seguintes classes: hidrocarbonetos oxigenados, tais como ácidos carboxílicos e álcoois; compostos nitrogenados, tais como amidas, aminas e nitrilas; compostos contendo enxofre, tais como sulfetos e sulfóxidos; e hidrocarbonetos. Esteróides, como também Cholestene, colestadieno e colestanol estão presentes.

Os dois picos ao redor 3.000 cm^{-1} são típicos da deformação axial dos grupamentos CH_3 , CH_2 e CH de estruturas alifáticas ($2980 - 2920\text{ cm}^{-1}$). Esses picos foram também observados por Leal (2010) quando caracterizou o líquido pirolítico obtido de lodo de esgoto com óxido de cálcio.

Em torno de 2300 cm^{-1} foi observada uma banda de menor intensidade, que pode estar associada com a vibração de estiramento do grupo funcional nitrila. Pokorna *et al.*, (2009) também observaram o grupo das nitrilas em torno de 2300 cm^{-1} quando analisaram líquido de pirólise de lodo residual, e segundo esses autores, essas nitrilas são formadas através das reações de desidratação de ligações peptídicas presentes na fração protéica do lodo. Entre 1700 e 1400 cm^{-1} , aparecem dois picos claros que são causados por diferentes grupos funcionais. A banda em torno de 1720 cm^{-1} representa o estiramento $\text{C}=\text{O}$ indicando a presença de cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos e outros. O pico de 1647 cm^{-1} pode estar associado a dupla ligação de alcenos ($1675 - 1645\text{ cm}^{-1}$) bem como a compostos aromáticos ($1600 - 1500\text{ cm}^{-1}$). Na região entre 1250 e 1000 cm^{-1} , existem picos característicos, que podem ser atribuídos ao efeito do acoplamento da deformação angular no plano da ligação $\text{O} - \text{H}$ e a deformação $\text{C} - \text{O}$, presentes em ácidos carboxílicos. Adão (2006), estudando bio-óleo de processo de pirólise, também observou esses picos e associou ao estiramento do grupo $\text{C}-\text{O}$ de ácidos carboxílicos, fenóis, ésteres e éteres.

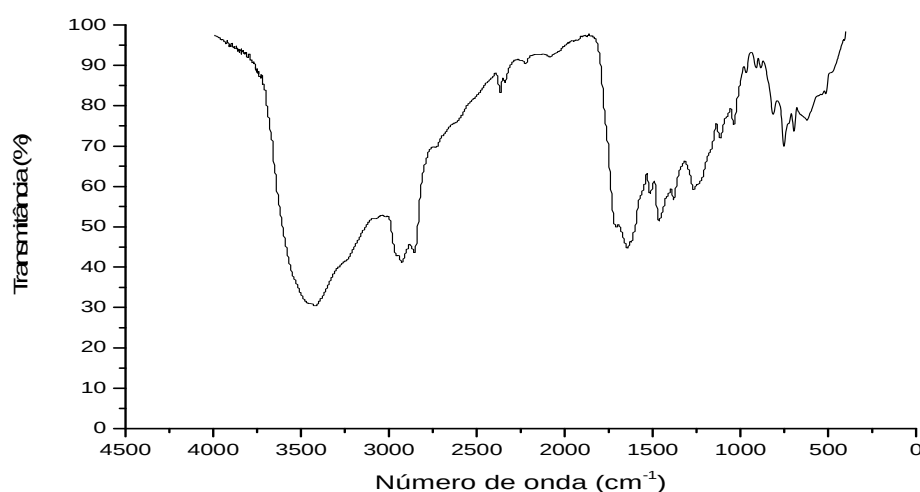


Figura 6.20 – Espectro de FTIR do bio-óleo obtido da pirólise do lodo de esgoto doméstico

6.4.1.3 Cromatografia com espectrometria de massa (CG/EM) do bio-óleo

As análises do bio-óleo foram realizadas no CENPES (Petrobras). A Tabela 6.15 mostra os principais compostos presentes no bio-óleo obtido em cilindro rotativo nas seguintes condições experimentais: temperatura de 550 °C, vazão de inerte 100 mL/min e frequência de centrifugação de 23 Hz.

Tabela 6.15 – Principais compostos orgânicos presentes no bio-óleo obtido em reator cilindro rotativo a 550 °C

Tempo de retenção (min)	Fórmula Molecular	Nome do possível composto	Massa molecular
2,17	C ₁₆ H ₃₄	Tetradecane, 2,2-dimethyl	226
2,29	C ₈ H ₁₈	Butane, 2,2,3,3-tetramethyl	114
2,45	C ₆ H ₁₀	Cyclopentene, 1-methyl	82
2,49	C ₁₃ H ₂₈	Decane, 2,6,7-trimethyl	184
9,90	C ₈ H ₂₃ NSi ₂	Ethylbis(trimethylsilyl)amine	189
13,36	C ₉ H ₁₄ OSi	Silane, trimethylphenoxy	166
13,52	C ₆ H ₆ O	Fenol	94
16,06	C ₇ H ₈ O ₂	2-metoxi fenol	124
16,43	C ₇ H ₈ O	4-metil fenol	108
17,43	C ₈ H ₇ N	Benzil nitrila	117
18,47	C ₈ H ₁₀ O	2,4-dimetil fenol	122
18,71	C ₈ H ₁₀ O ₂	2-metoxi 4-metil fenol	138
20,52	C ₉ H ₁₂ O ₂	4-etil 2-metoxi fenol	152
22,80	C ₈ H ₁₀ O ₃	2,6 dimetoxi fenol	154
29,51	C ₁₅ H ₃₂ O ₂ Si	Dodecanoic acid, trimethylsilyl Ester	272
37,54	C ₁₉ H ₄₀ O ₂ Si	Hexadecanoic acid, trimethylsilyl Ester	328
49,65	C ₂₇ H ₄₆	Cholest-4-ene	370
50,37	C ₂₉ H ₅₀ O ₂	Cholestan-3-ol, acetate, (3.beta.,5.alpha.)	430

A Figura 6.21 apresenta a área dos picos dos cromatogramas obtidos para o bio-óleo em função dos grupos funcionais das moléculas dos principais constituintes.

O bio-óleo em estudo é constituído de hidrocarbonetos alifáticos, monoaromáticos e poliaromáticos, ácidos carboxílicos de pequenas e longas cadeias; aldeídos, cetonas, nitrilas, ésteres de longas cadeias carbônicas, éter, álcool com 20 carbonos, longas amidas e aminas.

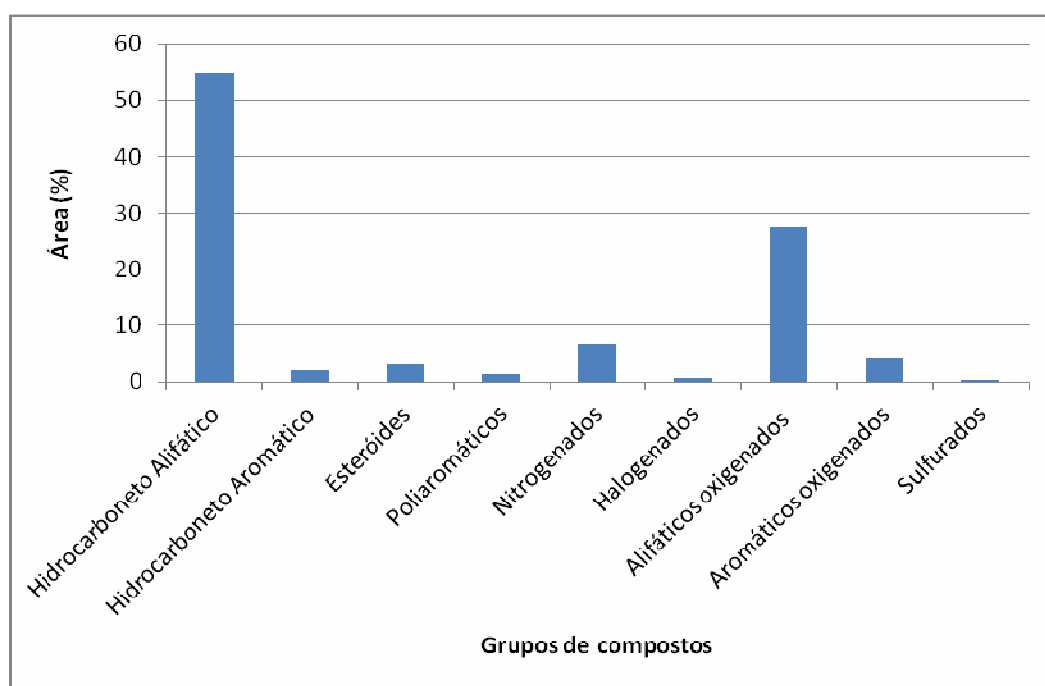


Figura 6.21 – Percentual de áreas dos cromatogramas em função dos grupos funcionais dos constituintes do bio-óleo

Os hidrocarbonetos aromáticos incluem benzeno, benzeno alquilados (xileno) e benzeno nitrogenado. Entre os hidrocarbonetos alifáticos encontram-se, 1-alcenos, n-alcanos e seus derivados metil, com um número de carbonos que variam entre C6 e C26. Os alifáticos oxigenados envolvem os ácidos carboxílicos (RCOOH), ésteres (RCOOR') e éteres. Nos compostos nitrogenados encontram-se as aminas e amidas (RCONH_2), onde R e R' são longas cadeias alifáticas com 12, 14, 16 e 18 átomos de carbono. Os esteróides a seguir também foram identificados: Cholestene, alkylcholestene e colestenol. Os halogenados foram constituídos por moléculas contendo flúor, cloro e bromo. Dentre os aromáticos oxigenados se destacam os fenóis

e algumas funções mistas contendo o anel aromático e estruturas de ácidos, aldeídos e cetonas. Os poliaromáticos encontrados possuíam apenas 2 anéis aromáticos. O único composto sulfurado identificado foi o 2-Undecanethiol, 2-methyl (C₁₂H₂₆S).

Dominguez *et al.*, (2006) identificaram os seguintes esteróides no bio-óleo produzido a partir de lodo residual: Cholestene, colestadieno, alkylcholestene e colestenona. Dentre os policíclicos encontrados pelos autores destacam-se: quinolina, 1Hindene, metil-1H-indeno, naftaleno, methylnaphthalenes, acenaftileno e fenantreno. Os compostos nitrogenados e oxigenados identificados no bio-óleo estão associados com as reações de degradação termoquímica das proteínas desnaturadas de microrganismos abundantes no lodo residual. Zhang *et al.*, (2011) afirmam que dentre os mecanismos observados durante a pirólise de lodo residual destacam-se: (1) decomposição de alifáticos, (2) quebra de ligações peptídicas de proteínas e (3) esterificação de ácidos carboxílicos.

Os hidrocarbonetos alifáticos foram encontrados em maior proporção no bio-óleo na presente pesquisa (55%) seguido dos compostos alifáticos oxigenados com 27%. Segundo Santos (2007), esses compostos podem ter sido formados a partir de reações de descarboxilação e descarbonilação dos ácidos graxos presentes no lodo. Na descarboxilação são formados alcanos e dióxido de carbono, e na descarbonilação são formados alcenos, água e monóxido de carbono. Fonts *et al.*, (2009) pirolisaram lodo de esgoto anaeróbico em leito fluidizado a 550 °C e determinaram altas concentrações de esteróides (25%) e hidrocarbonetos alifáticos (23%) no bio-óleo, e segundo os autores, esses compostos são provenientes da degradação térmica de lipídios presentes na biomassa. Shen e Zhang (2003) analisaram um óleo obtido na pirólise de lodo residual em um leito fluidizado usando CG-EM. Segundo os autores, a estrutura do bio-óleo é composta de grupos aromáticos com um a três anéis aromáticos conectados por hidrocarbonetos de cadeia longa e reta, contendo grupos hidroxilas. De acordo com Dominguez *et al.*, (2006), os óleos pirolíticos obtidos em reator de leito fixo apresentam compostos alifáticos e oxigenados com poder calorífico de 35,8 kJ/g, apresentando um bom desempenho em motores de ciclo diesel. Shen e Zhang (2003) e Doshi, Vuthaluru e Bastow (2003), também concluíram que o óleo de lodo tem grande potencial para uso em motores de ciclo diesel.

Os compostos monoaromáticos oxigenados, aqui estudados, (4,15%) foram identificados em maior quantidade que os monoaromáticos não oxigenados (2%). A formação dos compostos monoaromáticos pode ser explicada através da reação de Diels-Alder (Figura 6.22), onde butadieno poderia combinar com qualquer etileno ou propileno disponível para produzir tais substâncias.

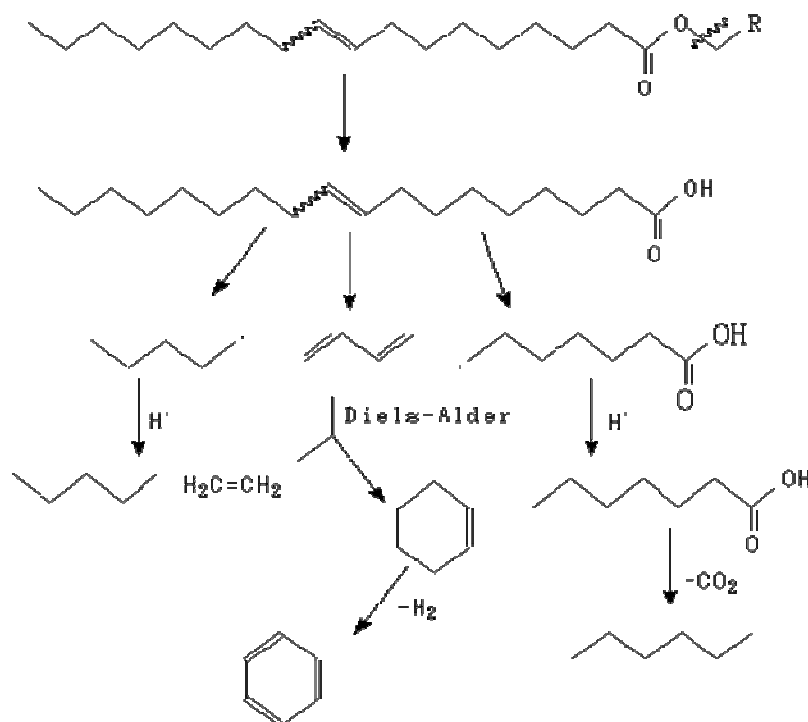


Figura 6.22 - Mecanismo completo das reações de pirólise dos triacilglicerídeos

Inguanzo *et al.*, (2001) obtiveram óleo pirolítico em um forno elétrico com temperaturas diferentes (450, 650 e 850°C). Os compostos encontrados foram hidrocarbonetos alcanos de cadeia reta, que apresentam grande poder calorífico. Doshi, Vuthaluru e Bastow (2003) estudaram as propriedades do óleo, tais como seu odor forte (causados por componentes voláteis), e a viscosidade elevada. Concluíram que o elevado teor de oxigênio no óleo induz a instabilização devido a reações de polimerização, o que aumenta a viscosidade do óleo, perdendo valor na comercialização. Para melhorar as características do óleo obtido do lodo de esgoto, formado basicamente de ácidos graxos, foram realizadas reações de esterificação, o que melhorou

a estabilidade do produto, reduzindo o odor e a viscosidade em aproximadamente quatro vezes. Os autores concluíram que a esterificação do óleo de pirólise é um método viável e com potencial econômico. Fonts *et al.*, (2009) afirmam que uma alta proporção de esteróides e hidrocarbonetos alifáticos no bio-óleo pode ser interessante para o seu uso como combustível, enquanto os demais compostos apontam para a possibilidade de uso na indústria química.

2-metil-9,10 antracenodiona foi o único composto policíclico aromático identificado no bio-óleo. Mecanismos de reação de Diels-Alder têm sido apontados por vários autores como responsável pela formação de hidrocarbonetos poliaromáticos na pirólise de biomassa, em que via desidrogenação de alcenos e dienos, ciclizações e subsequente aromatização produzem compostos aromáticos (Leal, 2010). Na Figura 6.23, estão demonstradas as reações que dão origem a esses tipos de hidrocarbonetos nos óleos pirolíticos. Sánchez *et al.*, (2009), informam que a temperatura do processo pirolítico de lodo doméstico é uma variável que interfere na formação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Os autores demonstraram em estudos anteriores que as quantidades desses compostos foram insignificantes para temperaturas inferiores a 500 °C, e observaram um aumento substancial na concentração de poliaromáticos para temperaturas superiores a 700 °C.

Dentre os compostos fenólicos encontrados no bio-óleo, produzido no reator de cilindro rotativo, destacam-se: fenol, 2-metil fenol, 2-metoxi fenol, 4-metil fenol, 2,4-dimetil fenol, 2-metoxi 4-metil fenol, 4-etil 2-metoxi fenol, 2,6 dimetoxi fenol e 2 metoxi 4-(1-propenil) fenol. Esses compostos são amplamente utilizados na indústria química. Segundo Milhome (2006), o uso primário do fenol está associado à produção de resinas fenólicas que são utilizadas na construção de madeira compensada, automóveis e indústrias de aparelhos eletrodomésticos. Fenol também é usado na produção de produtos intermediários da fabricação de nylon e resinas epóxicas. Devido à sua ação anti-séptica pode ser aplicado em desinfetantes e em produtos de higiene pessoal.

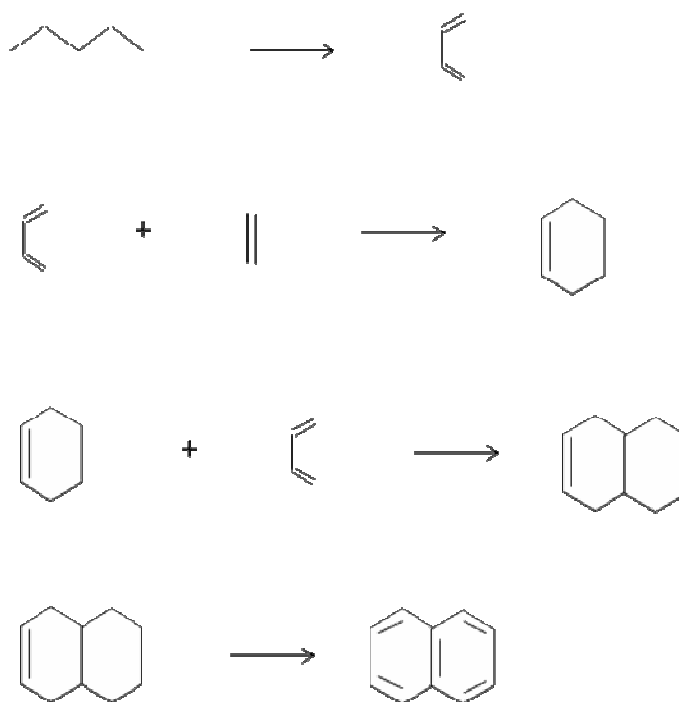


Figura 6.23 - Mecanismo de formação de hidrocarbonetos poliaromáticos no bio-óleo

6.4.2 Caracterização do carvão

6.4.2.1 Análise Imediata e Poder Calorífico

Os teores de umidade, material volátil, cinzas e carbono fixo das amostras de carvão obtidas da pirólise de lodo de esgoto no cilindro rotativo estão apresentados na Tabela 6.16.

Foi percebido, durante os experimentos, que as amostras de carvão apresentaram grande capacidade de absorção de umidade. O alto valor de material volátil, percebido na amostra 3, pode estar associado com a presença de bio-óleo que ficou impregnado no carvão. Esse processo de aglomeração do bio-óleo ao carvão ocorreu no momento em que as fases sólida e líquida entravam em contato na região de separação de sólidos do sistema pirolítico. A grande extensão da região de separação de sólidos (05 separadores) favoreceu a perda de calor e conseqüente, em parte, o resfriamento e condensação dos vapores em alguns experimentos. Isso foi percebido

através de acúmulo de sólidos e bio-óleo induzindo a obstrução das tubulações de transporte de gases.

Os baixos valores de poder calorífico do carvão pirolítico (5,6 a 5,9 MJ/kg) estão relacionados ao efeito da quebra de grande parte das moléculas orgânicas presentes no lodo de esgoto com conseqüente aumento no conteúdo de cinzas do carvão.

Tabela 6.16 – Análises imediata e poder calorífico das amostras de carvão

Variável analítica	Carvão Pirolítico dessa pesquisa			Outros autores	
	1	2	3	Pokorna <i>et al.</i> , (2009)	Hossain <i>et al.</i> , (2009)
Umidade (%)	9,2	8,9	8,5	-	1,0
Cinzas (%)	68,7	70,3	65,2	-	81,8
Material volátil (%)	18,1	17,9	22,5	-	15,3
Carbono Fixo (%)	4,0	2,9	3,8	-	1,9
Poder calorífico (MJ/kg)	5,9	5,6	5,8	5,2	-
Carbono (%)	-	15,1	-	24,5	16,2
Hidrogênio (%)	-	2,2	-	12,1	0,54
Nitrogênio (%)	-	3,2	-	19,8	1,84

Legenda:

1 – carvão obtido a 500 °C, 50 mL/min de inerte, centrifugação 20 Hz, cilindro rotativo

2 – carvão obtido a 500 °C, 100 mL/min de inerte, centrifugação 30 Hz, cilindro rotativo

3 – carvão obtido a 600 °C, 100 mL/min de inerte, centrifugação 20 Hz, cilindro rotativo

Carvão Pokorna *et al.*, (2009) – obtido a 500 °C, 140 mL/min de inerte, lodo anaeróbio em reator semi-contínuo

Carvão Hossain *et al.*, (2009) – obtido a 550 °C usando lodo digerido em reator de leito fixo

6.4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do carvão de pirólise

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi a técnica utilizada para observar a superfície física do carvão obtido da pirólise de lodo residual. O carvão utilizado nessa análise foi obtido em cilindro rotativo operado nas seguintes condições: temperatura de pirólise de 600 °C, vazão de gás inerte de 100 mL/min e frequência de rotação da centrífuga de 20 Hz. Na Figura 6.24 são apresentadas as imagens obtidas com magnitudes de 200, 500 e 1000 vezes da amostra. Foram observadas formas irregulares devido à composição heterogênea, concordando com o observado por Chen *et al.*,(2002). Do que foi observado visualmente, pode-se dizer que o material é composto por muitas partículas cristalinas, sob as quais se depositam uma espécie de pó, que podem ser tanto um aglomerado de partículas menores como partículas amorfas ou de outros compostos. No geral, o material apresenta-se com partículas de formas indefinidas e com poros com os mais variados tamanhos devido à composição heterogênea.

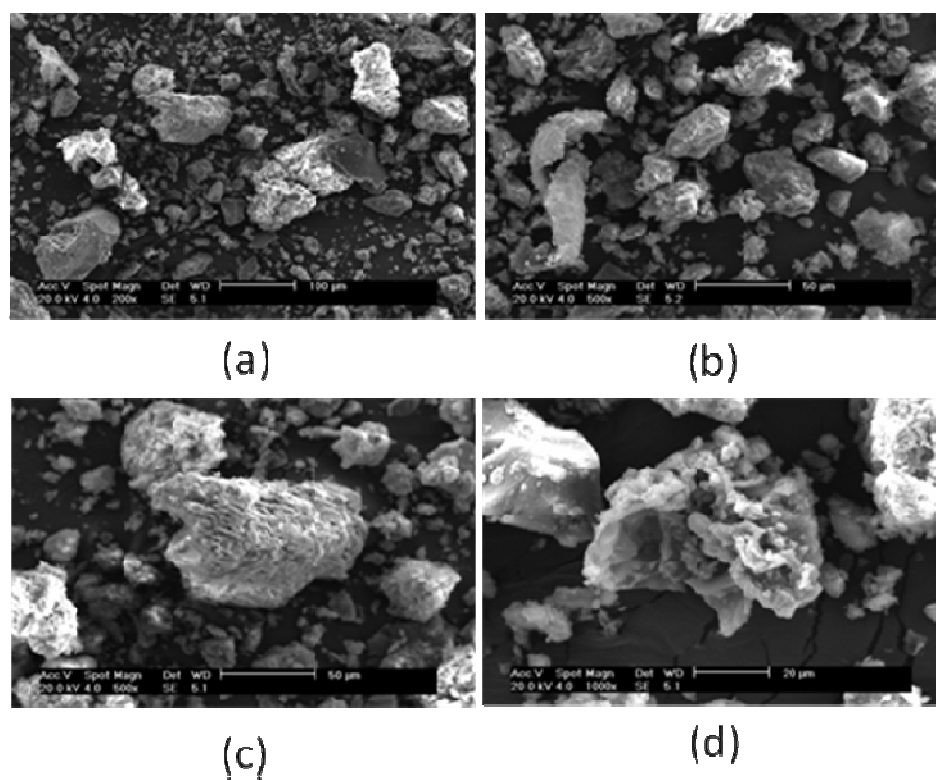


Figura 6.24 - Microscopia eletrônica de varredura de carvão de pirólise com aumentos de: (a) Escala de 100 µm, (b) Escala de 50 µm, (c) Escala de 50 µm e (d) Escala de 20 µm

6.4.2.3 Determinação de metais no carvão de pirólise

A Tabela 6.17 apresenta os dados de metais nas amostras de carvão obtidas no reator de cilindro rotativo. São apresentados nessa mesma tabela os dados dos metais encontrados na biomassa usada para a produção desse carvão. O ferro total foi o metal encontrado em maior abundância, 48623,5 mg/kg na amostra 3 (carvão obtido a 600 °C, 100 mL/min de inerte, centrifugação de gases 20 Hz). Quando comparados os dados de metais presentes nas amostras de carvão com aqueles presentes no lodo residual usado no processo imagina-se que durante o processo térmico, grande parte da matéria orgânica tenha sido sublimada, favorecendo assim o aumento do teor do material inorgânico na fração sólida.

Tabela 6.17 – Metais em amostras de carvão obtidas no processo de pirólise de lodo de esgoto

Metal (mg/kg)	Fração Sólida			Lodo Bruto
	1	2	3	
Zinco	1338,6	1208,1	1286,7	891
Cádmio	ND	ND	ND	ND
Manganês	119,2	107,3	< LD	82
Chumbo	< LD	42,2	< LD	47
Cobre	312,4	236,8	242,8	219
Níquel	67,0	48,5	47,6	24,2
Cromo total	91,2	64,8	65,4	39
Ferro total	42842,5	39466,8	48623,5	28911

ND: não determinado

Hwang, Ouchi e Matsuto (2007) efetuaram pirólise de lodo de esgoto a 500 °C e determinaram as seguintes concentrações de metais no carvão: cádmio (5,5 mg/kg), cromo (70,7 mg/kg), chumbo (97,6 mg/kg), zinco (1593 mg/kg), cobre (70,2 mg/kg), potássio (3434 mg/kg), sódio (2140 mg/kg) e magnésio (5473 mg/kg).

Hossain *et al.*, (2009) caracterizaram o carvão proveniente da pirólise de lodo residual doméstico a 550 °C em reator de leito fixo. Os principais metais detectados foram: arsênio (5,9 mg/kg), boro (13,0 mg/kg), bário (230 mg/kg), cobalto (13 mg/kg), cromo (130 mg/kg), cobre (800 mg/kg), manganês (940 mg/kg), níquel (160 mg/kg) e zinco (890 mg/kg).

O uso potencial do carvão pirolítico depende de suas características químicas. Recentemente o material é usado como corretivo agrícola para melhorar a qualidade de solos, porque o carvão contém alta concentração de nutrientes necessários para o cultivo de plantas. Segundo Hossain *et al.*, (2009), os efeitos benéficos do aumento da produtividade da cultura e do solo com a aplicação do carvão têm sido publicados no passado, no entanto, há pouca informação na literatura atual sobre as propriedades do carvão produzido a partir de lodos de águas residuárias.

Mocelin (2007) estudou a aplicação do carvão obtido da pirólise de lodo de esgoto como material absorvente, sendo o material ativado com dióxido de carbono. Segundo dados da pesquisa, o material adsorvente apresentou Índices de Iodo e azul de metileno de até 676 mg/g e 14 mg/g, respectivamente. Tais resultados mostram as potencialidades do emprego do lodo de esgoto sanitário na produção de adsorventes de baixo custo. Estes adsorventes podem ser utilizados no tratamento de efluentes industriais.

6.4.2.4 Espectroscopia no Infravermelho do carvão pirolítico

O espectro FTIR do carvão obtido no processo de pirólise de lodo residual é apresentado na Figura 6.25. Os grupos funcionais observados na amostra de carvão pirolítico foram qualitativamente similares com os da amostra de lodo original (Figura 6.6). No entanto, o espectro do carvão apresenta amplitude de alguns grupos funcionais ligeiramente inferior ao do lodo residual bruto.

Uma banda larga em 3500 cm^{-1} pode estar associada com a vibração de estiramento dos grupos funcionais OH e NH. O carvão pirolítico obtido no processo foi impregnado com parte do bio-óleo que condensava na região de separação de sólidos da planta pirolítica, e isso justifica a presença desses grupos funcionais, já citados, no sólido.

A absorção de vibração do grupo CH entre 2924 e 2852 cm^{-1} foi de pequena intensidade quando comparada a mesma absorção para o lodo antes do tratamento térmico, indicando que à temperatura de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, a ligação CH do grupo alquila pode quebrar facilmente, levando à decomposição de hidrocarbonetos alifáticos e dando origem a alguns gases de hidrocarbonetos, tais como CH_4 e C_2H_6 .

De acordo com Zhang *et al.*, (2011), existe uma relação entre a estrutura química do carvão pirolítico e a composição das outras frações do processo. A redução acentuada da absorbância do grupo CO em 1642 cm^{-1} indicou a quebra da ligação do grupo carbonila, que deu origem a um grande quantidade de CO e CO_2 na fração gasosa. O pico de CONH desapareceu a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, devido à ruptura da ligação das amidas, com possível liberação de NH_3 . O estiramento em torno de 1550 cm^{-1} é característico de grupamento CH de aromático formado durante a pirólise do lodo.

Zhang *et al.*, (2011) produziram carvão a temperaturas mais elevadas (800 e $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) e observaram que a absorbância de CO e CH de aromáticos diminuiu acentuadamente, indicando que o craqueamento e reforma de aromáticos foram intensificados pela alta temperatura, com geração de uma grande quantidade de H_2 , indicando que o rendimento do gás aumentou significativamente à medida que a temperatura foi elevada de 600 a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. O rendimento do gás hidrogênio observado na presente pesquisa também foi maior para temperaturas elevadas, conforme verificado na Seção 6.4.3).

Na região entre 1250 e 1000 cm^{-1} , existem dois picos causados por dois grupos funcionais diferentes, ambos resistentes termicamente. O primeiro deles (em 1250 cm^{-1}) pode ser atribuído ao efeito do acoplamento da deformação angular no plano da ligação O - H e a deformação C - O, presentes em ácidos húmicos do lodo e o segundo em torno de 1000 cm^{-1} devido ao grupo

silicato. Mocelin (2007) cita que a maior banda para o adsorvente foi encontrada em 1040 cm^{-1} relativa às estruturas Si-O-Si ou Si-O-C, associada com sílica contida no lodo de esgoto, presença também bandas de -OH e NH em $3650\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ e C=O em $1760\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$.

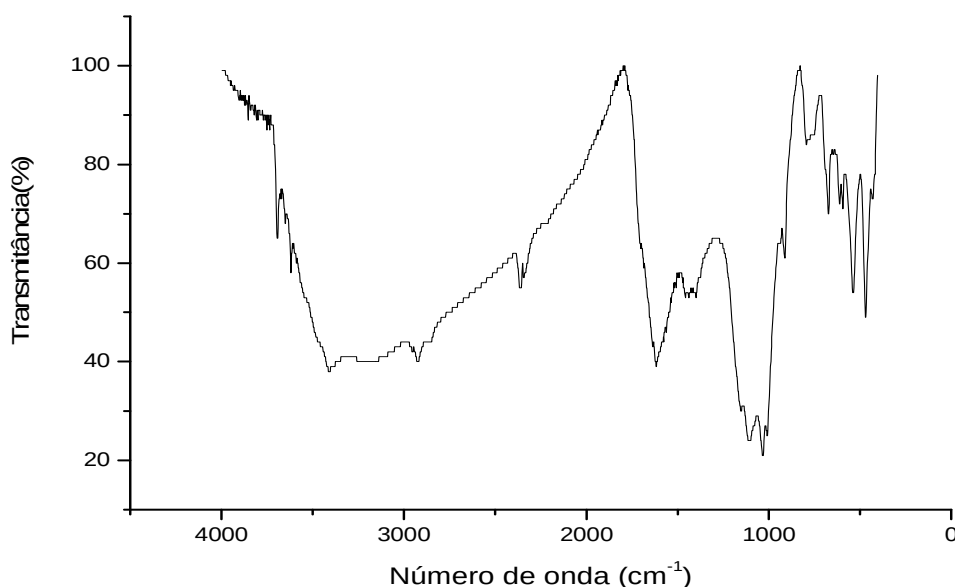


Figura 6.25 - Espectro FTIR do carvão obtido da pirólise de lodo de esgoto em reator do tipo cilindro rotativo a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$

6.4.3 Balanço de Metais no bio-óleo e finos de carvão

Foi avaliada a presença do ferro (principal metal presente na biomassa) nos produtos oriundos da pirólise do lodo residual (carvão e bio-óleo) para o ensaio realizado nas seguintes condições: temperatura de reação de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 100 mL/min de inerte e rotação da centrífuga de 30 Hz . Para tanto, um balanço de massa foi elaborado a título de avaliar a massa de ferro transportada durante a reação para os finos de carvão e o bio-óleo. Os resultados do balanço de massa do ferro total durante o processo pirolítico são apresentados na Figura 6.26. As concentrações de ferro na biomassa e no carvão já foram apresentadas na Tabela 6.17. A massa inicial de biomassa empregada no balanço do ferro total foi de 600 g , a mesma utilizada em todos

os experimentos de pirólise. A concentração de ferro no bio-óleo obtido nas mesmas condições experimentais mencionadas, determinada também através da técnica ICP-OES, foi de 680 mgFe/kg bio-óleo (0,068 %). Como apresentado na Figura 6.26, a recuperação do metal foi de 80,75%.

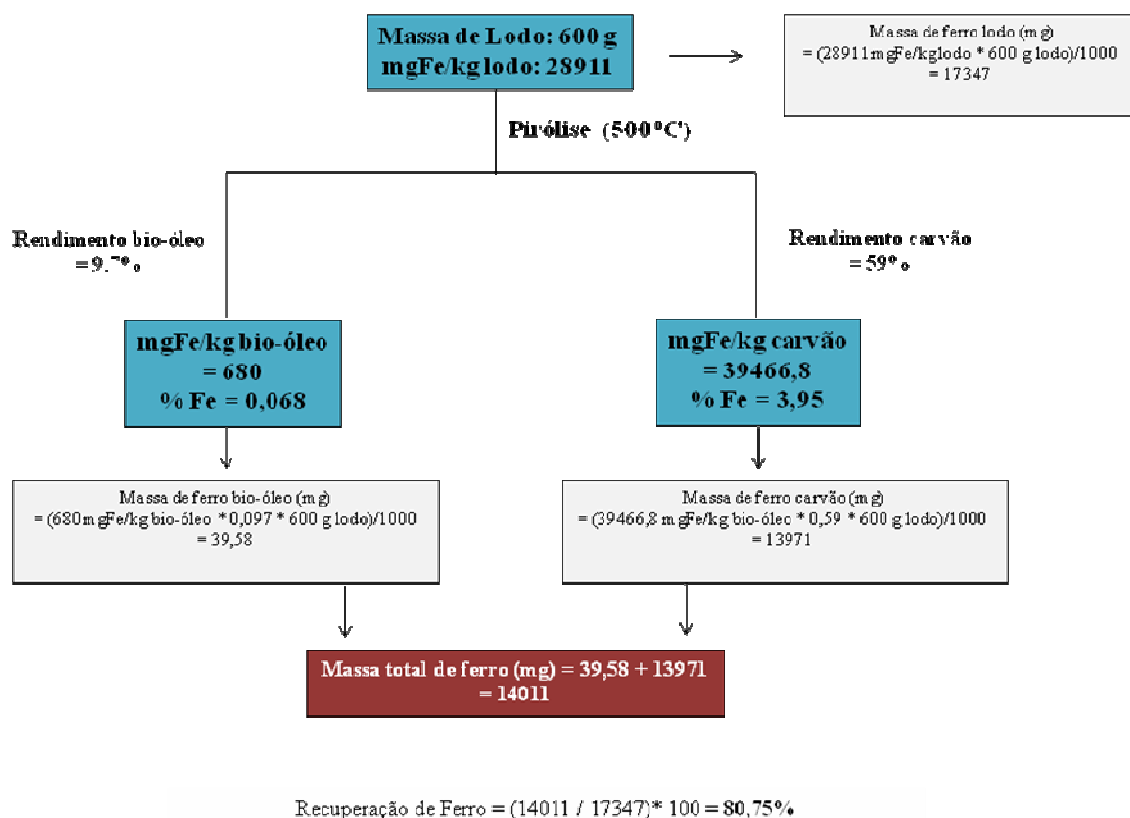


Figura 6.26 – Recuperação do ferro total nas frações de pirólise de lodo de esgoto

A presença de metal no carvão aponta para uma possível aplicação do mesmo em processos de recuperação de ambientes degradados. O ferro tem sido aplicado na remoção de compostos orgânicos clorados em solos. Matos (2010) relata a remoção de compostos organoclorados por partículas nanométricas de ferro valência zero. O acompanhamento da reação de dealogenação do tricloroetileno e do monoclorobenzeno, em solução aquosa concentrada,

através da cromatografia gasosa, associada à espectrometria de massa, evidenciou que o rápido desaparecimento destes compostos é tanto maior quanto menor for a dimensão das partículas metálicas redutoras. O ferro é também empregado em processo de remoção de poluentes em efluentes através do processo oxidativo foto-Fenton.

6.4.4 Caracterização dos gases obtidos da pirólise de lodo de esgoto em cilindro rotativo

Os componentes presentes na fase gasosa originada da pirólise do lodo, obtidos através das análises cromatográficas (CG-FID e CG-TCD) foram: hidrogênio (H_2), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) e outros hidrocarbonetos ($o-C_2$, C_3 , C_4 , C_5 e C_6).

Zhang *et al.*, (2011) pirolisaram lodo de esgoto úmido a 600 °C e obtiveram na fração gasosa os constituintes H_2 , CO, CO_2 , CH_4 e alguns hidrocarbonetos C_2 e C_3 (C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 e C_3H_8). Domínguez *et al.*, (2006) utilizaram reator de quartzo durante pirólise de lodo anaeróbio em temperaturas entre 500 e 900 °C. Segundo dados da pesquisa, os principais gases gerados no processo são: H_2 , O_2 , N_2 , CO, CO_2 , CH_4 , CO_2 , C_2H_4 e C_2H_6 . Hossain *et al.*, (2009) estudaram a evolução de voláteis durante a pirólise de lodo de esgoto e observaram neste estudo que o gás CO_2 se forma a temperaturas mais baixas, enquanto que o CO apresentou maior tendência de formação a temperaturas acima de 500 °C. Os hidrocarbonetos foram encontrados em uma faixa de temperatura entre 300 e 600 °C, enquanto que o hidrogênio começou a evoluir em 300 °C e mostrou taxa constante de liberação na temperatura final da pirólise. No entanto, segundo resultados experimentais reportados por Inguanzo *et al.*, (2002), o conteúdo de H_2 foi aumentado de forma contínua com a elevação da temperatura durante pirólise de lodo de esgoto. Casajus *et al.*, (2009) estudaram a pirólise de lodo de esgoto em reator de leito fixo a várias temperaturas diferentes. Segundo os autores, o hidrogênio foi o principal constituinte da mistura gasosa, sendo liberado a partir de 400 °C e atingindo as maiores concentrações na região de 600 a 700 °C, sofrendo decréscimo logo em seguida. A liberação de monóxido de carbono iniciou-se a 250 °C atingindo valores máximos em duas temperaturas, em 400 e 800 °C. Hidrocarbonetos leves (C_1 e

C₂), apresentaram tendência semelhante, aparecendo no gás em quantidades significativas entre 350 e 600 °C, com um máximo em 500 °C, onde o metano foi o mais abundante.

Os resultados do planejamento experimental 2³ completo com ponto central, tomando como resposta os títulos (em volume) dos principais gases do processo, estão apresentados na Tabela 6.18.

Tabela 6.18 – Resultados do Planejamento 2³ com ponto central durante a obtenção de gases em processo de pirólise de lodo de esgoto em cilindro rotativo

Ensaio	Fatores			Composição (%)		
	Temp (°C)	Vaz (mL/min)	F Rot (Hz)	CO ₂	CO	H ₂
2	600	50	20	30,2	10,8	43
3	520	100	20	25,5	12,5	31,9
7	520	100	26	30,1	15,3	36
10	560	75	23	27	14,3	40,4
5	520	50	26	29,1	10,9	30,2
4	600	100	20	32	8,18	45,2
9	560	75	23	28,1	13,6	40,9
6	600	50	26	30	13,7	45,5
1	520	50	20	24,4	10,4	31,9
8	600	100	26	29	13	46,2
11	560	75	23	27,3	13,9	40,2

O maior conteúdo de hidrogênio foi observado no experimento 8 (46,2 %). Nesse experimento foram empregadas as seguintes condições de operação: temperatura do reator (600 °C), vazão de inerte (100 mL/min) e frequência de rotação de gases (26 Hz). A menor resposta, 30,2%, foi observado para as condições experimentais: temperatura do reator (520 °C), vazão de inerte (50 mL/min) e frequência de rotação de gases (20 Hz). Os resultados também mostram um crescimento linear do conteúdo do gás com o aumento da temperatura. Uma possível explicação para este fato é que as altas temperaturas intensificaram a reação de desidrogenação de hidrocarbonetos pesados, levando a um aumento de H₂. Além disso, H₂ pode ser considerado como um bom indicador para craqueamento secundário dos vapores pirolíticos formados durante

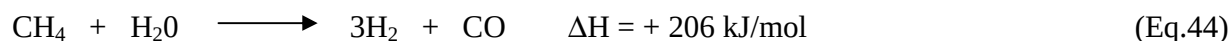
o processo. Outra possibilidade é que, a umidade inicial da biomassa empregada pode ter gerado uma atmosfera rica em vapor em altas temperaturas, reagindo com o monóxido de carbono da fase gasosa (reação não catalítica reversa gás shift, Equação 38) gerada também no processo, dando origem à reações endotérmicas e favorecendo a geração de H_2 .

A biomassa empregada nessa pesquisa apresentou alto teor de cinzas. Os metais presentes nas cinzas, em especial o ferro, podem atuar como catalisadores nas reações de desidrogenação, favorecendo uma maior produção de H_2 (Scott *et al.*, 2006). Fonts *et al.*, (2009) determinaram que a porcentagem de H_2 produzido a partir da pirólise do lodo de esgoto aumentou com o teor de cinzas da biomassa. Esse fato poderia ser causado pelo efeito catalítico das cinzas nas reações de desidrogenação. De acordo com Scott *et al.*, (2006), que estudaram a pirólise de dois tipos diferentes de lodo de esgoto, a produção de H_2 foi maior para o lodo de esgoto que teve maior teor de cinzas devido ao seu efeito catalítico.

Segundo Shen e Zhang (2003) as altas temperaturas e o contato entre os vapores de pirólise, tais como água e o material orgânico, além dos minerais presentes no lodo, favorecem as reações de gaseificação da biomassa. Piskorz *et al.*, (1986) relataram o efeito catalítico dos minerais em um reator de leito fluidizado a 450 °C.

As reações secundárias, em especial, as de aromatização, são responsáveis também pela formação de hidrogênio. Tais reações acontecem entre os constituintes dos vapores pirolíticos, em condições de altos tempos de residência de gases no sistema. Domínguez *et al.*, (2006) relatam que o hidrogênio foi o principal gás produzido em experimentos de pirólise de lodo de esgoto em reator de leito fixo. CO e CH_4 foram a segunda parcela mais importante dos componentes da mistura.

Zhang *et al.*, (2011) e Karayildirim *et al.*, (2006) informam que além das Equações 34, 35 e 38 descritas anteriormente, outras reações são responsáveis pela formação de hidrogênio em processo de pirólise de lodo residual (Equações 43 e 44).



Os resultados obtidos no planejamento (Tabela 6.18) foram tratados para estimar os coeficientes dos efeitos principais e suas interações. A Tabela 6.19 mostra os efeitos das variáveis estudadas. Eles foram calculados considerando 3 tipos de interação entre as variáveis.

Tabela 6.19 – Coeficientes de Regressão do Planejamento 2^3 com ponto central, obtidos da produção de H_2 em sistema de pirólise de lodo de esgoto, em intervalo de 95% de confiança

Fatores	Coeficientes regressão	Erro Padrão	T_{calc} (6)	p-valor	Estimativas (95%)	
					L. Inferior	L. Superior
Média	39,21	0,10	360,75	0	38,75	39,68
Temp	6,23	0,12	48,93	0	5,68	6,78
Vaz	1,08	0,12	8,53	0	0,53	1,63
F Rot	0,73	0,12	5,78	0	0,18	1,28
Temp x Vaz	-0,36	0,12	-2,84	0,10	-0,91	0,18
Temp x F Rot	0,13	0,12	1,07	0,39	-0,41	0,68
Vaz x F Rot	0,53	0,12	4,21	0,05	-0,01	1,08

O diagrama de Pareto (Figura 6.27) indica que os efeitos significativos na geração de hidrogênio através da pirólise de lodo anaeróbio foram: temperatura, vazão de inerte e frequência de rotação dos gases. As interações dos efeitos não foram significativas no intervalo estudado. O conteúdo de hidrogênio produzido foi afetado pelo (1) aumento da temperatura, o que favorece as reações de desidrogenação da biomassa, (2) maior vazão de gás inerte, propiciando o menor tempo de residência dos vapores e conseqüentemente as reações de hidrogenação e (3) elevada

freqüência de recuperação dos não-condensáveis, responsável pelo rápido arraste dos constituintes gasosos do sistema pirolítico empregado.

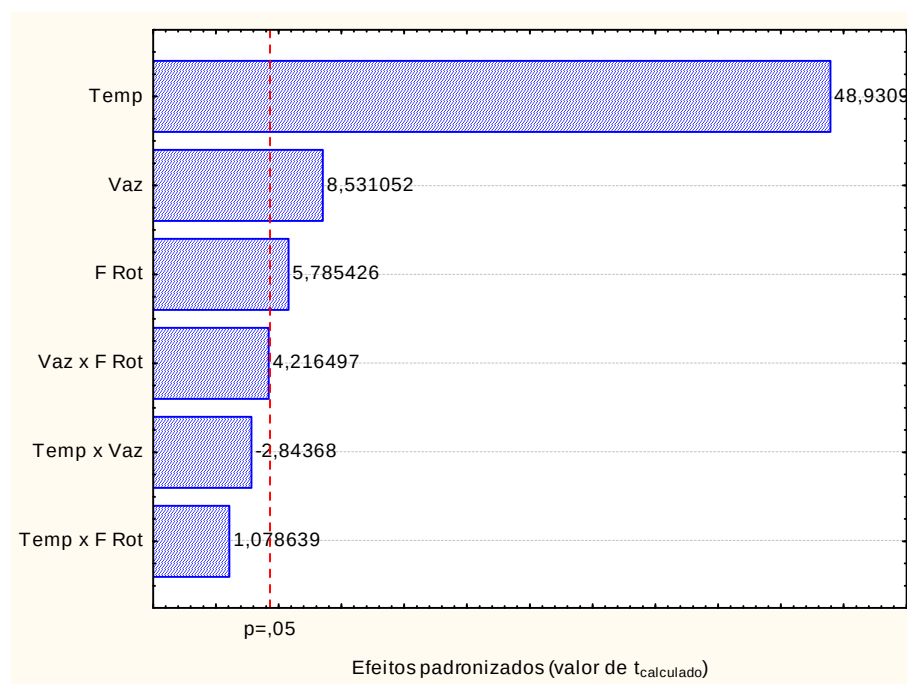


Figura 6.27 – Representação do Diagrama de Pareto para a obtenção de gás H_2 a partir da pirólise de lodo residual

A partir da análise de regressão linear dos resultados obtidos, foi possível a formulação de um modelo polinomial para descrever a variável resposta. A Equação 45 mostra o modelo de primeira ordem para as variáveis, considerando todos os coeficientes de regressão para 95% de confiança.

$$\text{Produção de } H_2 (\%) = 39,21 + 6,23X_1 + 1,08X_2 + 0,73X_3 - 0,36X_1 X_2 + 0,13X_1 X_3 + 0,53X_2 X_3 \quad (\text{Eq. 45})$$

Onde: X_1 = Temperatura; X_2 = vazão de inerte; X_3 = freqüência de rotação da centrífuga (em valores codificados)

Uma alternativa interessante para simplificar o modelo, realizada com amplo aval da literatura, consiste em excluir os parâmetros (coeficientes de regressão) com pequena ou nenhuma influência sobre o resultado do ajuste final. Assim, o modelo empírico que representa a formação do gás hidrogênio na pirólise de lodo residual em reator de cilindro rotativo é apresentado na Equação 46.

$$\text{Produção de } H_2 (\%) = 39,21 + 6,23X_1 + 1,08X_2 + 0,73X_3 \quad (\text{Eq. 46})$$

A Tabela 6.20 apresenta a análise de variância (ANOVA) para a produção do gás H_2 na pirólise de lodo residual.

Tabela 6.20 - ANOVA para a produção de gás H_2 em processo de pirólise de lodo de esgoto em cilindro rotativo

Fonte de variação	Soma Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	$F_{\text{calculado}}$	p-valor
Regressão	328,57	6	54,76	16	0,0005
Erro	13,69	4	3,42		
Total SS	342,27	10			

$$R^2 = 0,959; F_{\text{tabelado}} (6; 4; 0,05) = 6,16.$$

Verifica-se na Tabela 6.20 que o coeficiente de determinação (R^2) obtido pela regressão é de 0,959. A Figura 6.28 apresenta a comparação entre os valores observados experimentalmente e aqueles preditos pelo modelo ajustado. Observa-se pela análise da Figura 6.28 um bom ajuste do modelo, justificado pela apreciável aglomeração de pontos próximos da reta representativa. Para confirmação da significância dos parâmetros do modelo pela análise da ANOVA, foi realizado o teste F. Para ser significativo estatisticamente, o valor de F obtido da regressão deve ser maior que o valor de F_{tabelado} . Comparando o valor de $F_{\text{calculado}}$ para a regressão com o valor de F_{tabelado} ($F_{\text{tabelado}} = 6,16$), verifica-se uma regressão significativa. Portanto, os dados experimentais

são bem representados pelo modelo ajustado, ou seja, o modelo obtido para as variáveis significativas pode ser utilizado para fins preditivos dentro do domínio dos fatores estudados.

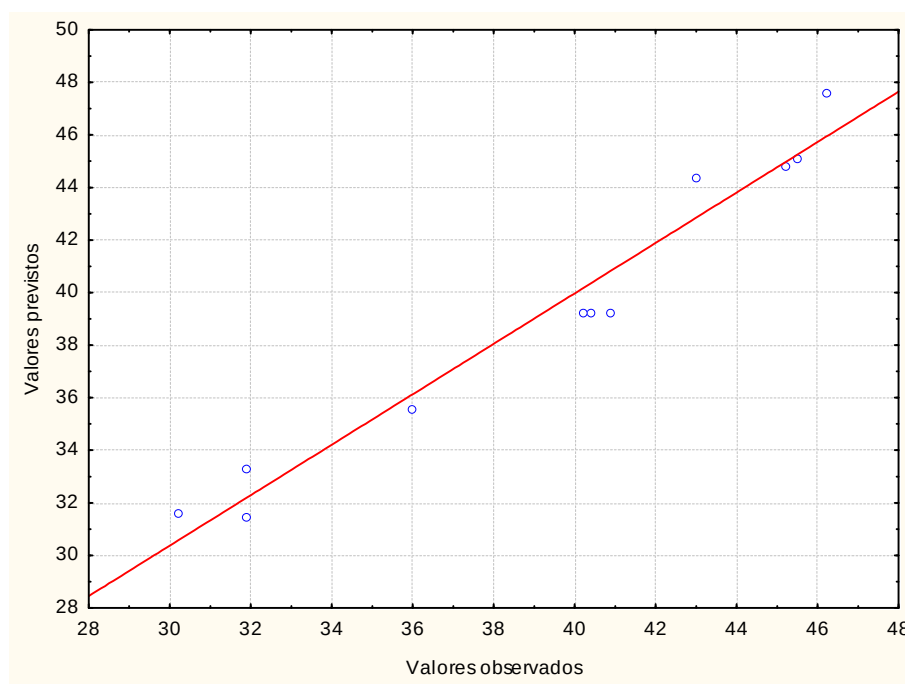


Figura 6.28 – Valores observados versus valores previstos, para a obtenção de gás H_2 a partir da pirólise de lodo residual

As Figuras 6.29 e 6.30 mostram as superfícies de resposta para variável dependente, conteúdo de hidrogênio produzido na planta pirolítica desse trabalho. Através da análise da superfície de resposta, pode-se verificar a forte influência da temperatura, da frequência de rotação da centrífuga e da vazão de inerte na produção desse constituinte. As regiões vermelhas nas figuras indicam as condições de maior produção de hidrogênio. Verifica-se a existência de uma região ótima para a geração de H_2 onde se encontra uma faixa de combinações de temperatura (550 a 600 °C), vazão de gás inerte (75 a 100 mL/min) e frequência de rotação (23 a 26 Hz), nas condições aqui estudadas.

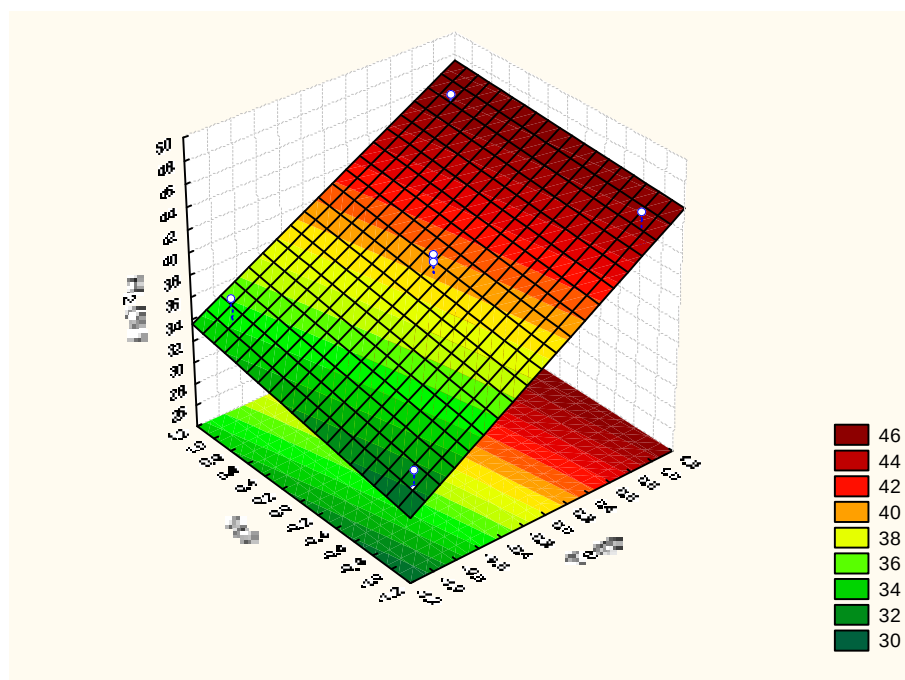


Figura 6.29 – Superfície de Resposta para a obtenção de gás H_2 a partir da pirólise de lodo residual, com os fatores Temperatura (Temp) e Vazão de Inerte (Vaz)

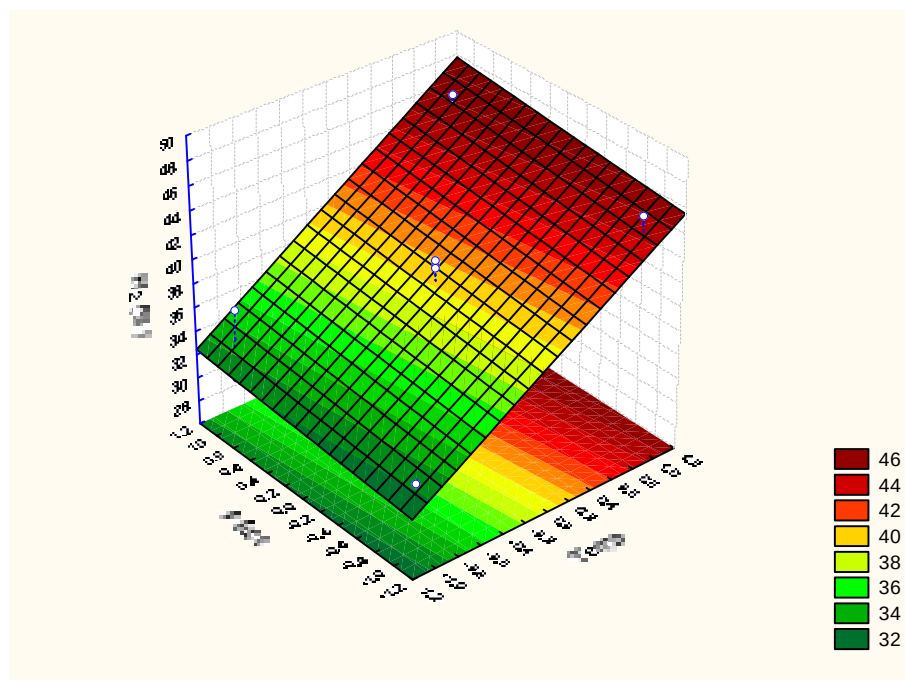


Figura 6.30 – Superfície de Resposta para a obtenção de gás H_2 a partir da pirólise de lodo residual, com os fatores Temperatura (Temp) e Frequência do processo de centrifugação (F Rot)

A composição (%) dos gases CO e CO₂, determinada por cromatografia em fase gasosa, variou entre 8,18 – 15,3 % e 24,4 – 32 %, respectivamente. O principal mecanismo de formação dos dois gases durante a pirólise envolve as reações de craqueamento, descarboxilação e descarbonilação da biomassa. No processo de descarboxilação são formados alcanos e dióxido de carbono, e na descarbonilação são formados alcenos, água e monóxido de carbono (Santos, 2007), conforme Figura 6.31. Como observado por outros autores, CO e CO₂ surgem a partir da decomposição pirolítica de compostos orgânicos oxigenados (lipídeos, carboidratos, celulose, lignina) e, em menor medida, a partir da decomposição de sais inorgânicos, como carbonatos (Conesa *et al.*, 2009).

A mistura H₂ + CO (gás de síntese), com concentração 53,8 % conforme Tabela 6.18, proveniente do processo pirolítico de lodo residual em cilindro rotativo foi obtida nas condições de processo: temperatura (600 °C), vazão de gás inerte (100 mL/min) e frequência de rotação da centrífuga (20 Hz). Zhang *et al.*, (2011) citam os valores de 40 e 55 % para o gás de síntese obtido em pirólise de lodo em reator tubular em regime de batelada nas temperaturas de 600 e 700 °C, respectivamente.

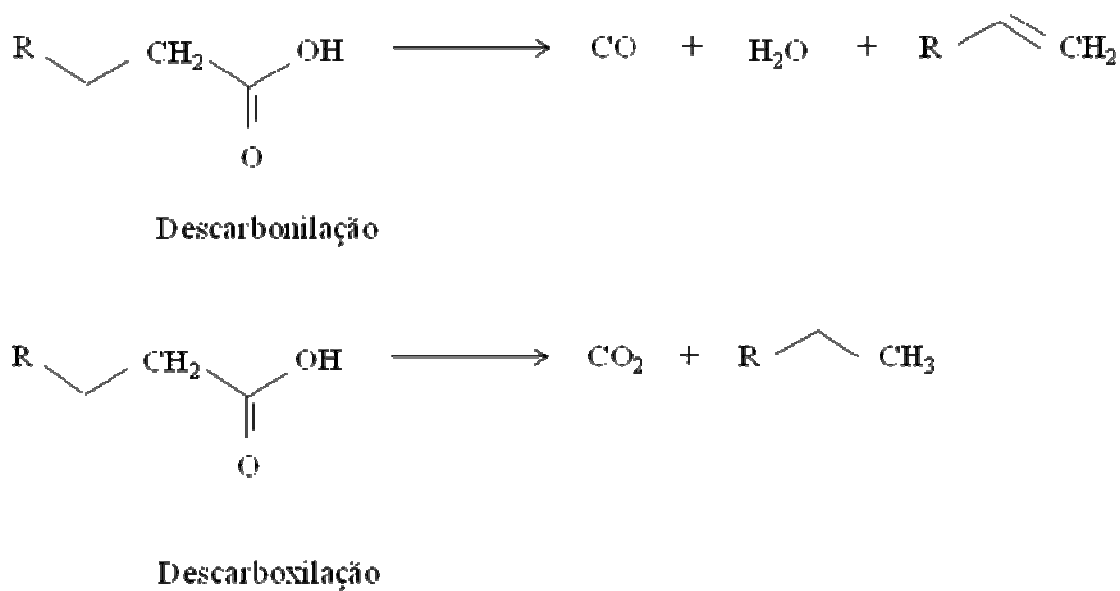


Figura 6.31 – Reações de descarboxilação e descarbonilação em processo de pirólise de lodo residual

Casajus *et al.*, (2009), estudando a pirólise de lodo de esgoto, observaram que o CO_2 , foi o principal componente do gás a baixas temperaturas e, com a elevação da temperatura até 500 °C, essa concentração foi diminuída a cerca de 25% do gás. A concentração desse gás na mistura a 700 °C foi de apenas 5%. Inguanzo *et al.*, (2002) observaram essas mesmas tendências quando estudaram a pirólise de um lodo digerido anaerobicamente em reator do tipo leito fixo.

As características químicas da fase gasosa obtida na pirólise são definidas pela liberação dos grupos funcionais presentes na biomassa. A Figura 6.32 mostra um comportamento semelhante para os volumes de CO_2 nas temperaturas de 520 e 560 °C (27,3 %), no entanto, o valor obtido para esse gás a 600 °C foi superior aos demais (30,3 %). Segundo Shen e Zhang (2003) o grupo carboxílico sofre degradação térmica entre 160 e 600 °C, com intensificação em temperaturas acima de 550 °C, e isso pode justificar os altos resultados de CO_2 obtidos na fração gasosa da pirólise do lodo residual a 600 °C. Com relação ao gás CO, a Figura 6.32 mostra um crescimento no conteúdo desse constituinte quando se elevou a temperatura de 520 até 560 °C, e em seguida, ocorreu uma diminuição na concentração quando sistema pirolítico foi operado a 600 °C.

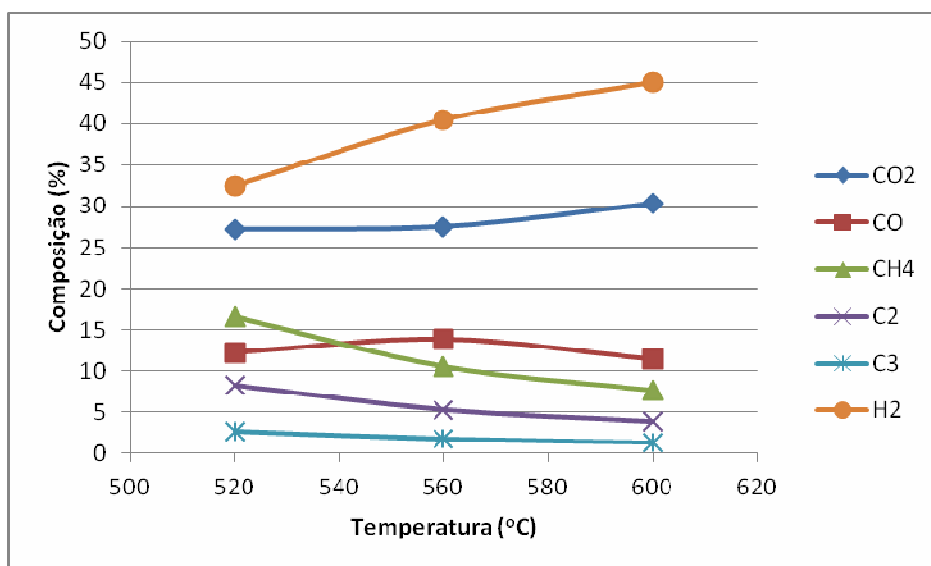


Figura 6.32 – Composição da fase gasosa originada do processo de pirólise de lodo anaeróbico em função da temperatura

As Tabelas 6.21 e 6.22 mostram os valores calculados para a análise de variância (ANOVA) para os gases CO₂ e CO, respectivamente. Tais resultados foram obtidos do planejamento fatorial 2³ com ponto central. O cálculo da ANOVA foi feito através dos resultados apresentados na Tabela 6.18.

Os valores de coeficientes de determinação dos modelos (R²), para os gases CO₂ e CO, foram de 0,89 e 0,78, respectivamente. Esses baixos valores de R² estão relacionados com os altos valores observados nos resíduos. Os valores de F_{calculado} foram inferiores aos de F_{tabelado} para os dois modelos. Tais resultados indicam que os modelos encontrados para os gases CO₂ e CO, diferentemente do observado para o H₂, apresentam falta de ajuste dos dados, nas condições empregadas nesse planejamento experimental.

Os diagramas de Pareto (Figuras 6.33 e 6.34) mostram que para o CO₂ a temperatura e a combinação temperatura e frequência de rotação foram significativos com 95% de confiança. Os efeitos significativos para o CO foram a frequência de rotação e as interações temperatura-vazão de inerte e temperatura-frequência de rotação.

Tabela 6.21 - ANOVA para a produção de gás CO₂ em processo de pirólise de lodo de esgoto em cilindro rotativo

Fonte de variação	Soma Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F _{calculado}	p-valor
Regressão	44,79	6	7,46	5,56	0,0005
Erro	5,36	4	1,34		
Total SS	50,16	10			

$$R^2 = 0,89306; F_{\text{tabelado}}(6; 4; 0,05) = 6,16.$$

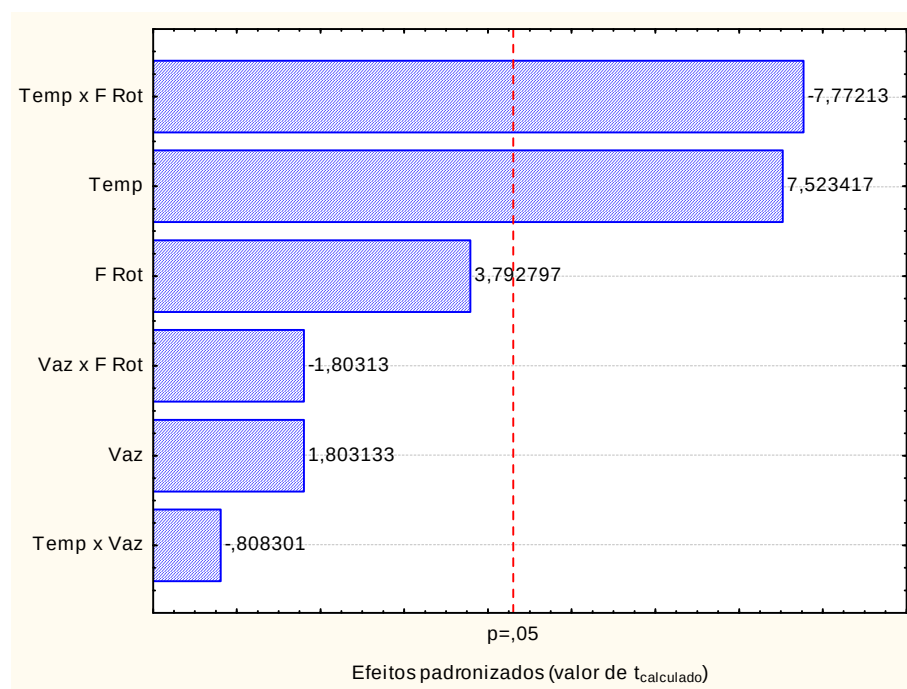


Figura 6.33 – Representação do Diagrama de Pareto para a obtenção de gás CO_2 a partir da pirólise de lodo residual

Tabela 6.22 - ANOVA para a produção de gás CO em processo de pirólise de lodo de esgoto em cilindro rotativo

Fonte de variação	Soma Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	$F_{\text{calculado}}$	p-valor
Regressão	34,62	6	5,77	2,36	0,0005
Erro	9,75	4	2,43		
Total SS	44,38	10			

$R^2 = 0,78$; $F_{\text{tabelado}} (6; 4; 0,05) = 6,16$.

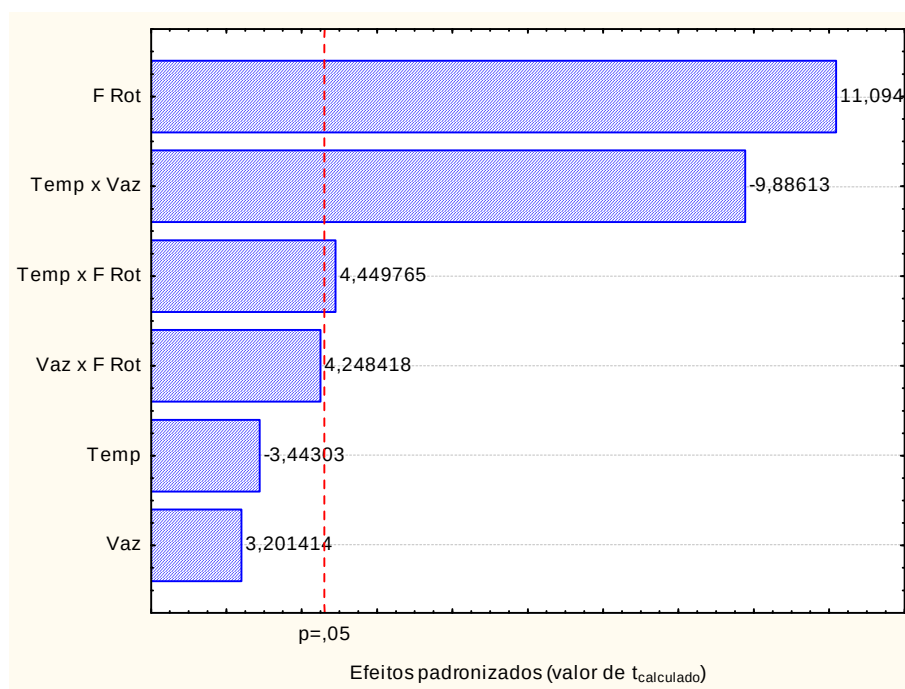


Figura 6.34 – Representação do Diagrama de Pareto para a obtenção de gás CO a partir da pirólise de lodo residual

Os principais hidrocarbonetos obtidos na fração gasosa da pirólise do lodo residual foram: CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_3H_8 . Foram detectados em alguns experimentos C_4 , C_5 e C_6 . O metano foi encontrado em maior quantidade, sendo detectado o valor médio de 16,6 % para as condições de temperatura 520 °C e de 7,7 % a 600 °C. Essa diminuição no teor de hidrocarbonetos com o aumento da temperatura foi observada para C_2 e C_3 , conforme Figura 6.32. Esse fenômeno tem sido observado em estudos anteriores, onde a concentração de hidrocarbonetos C_3 começa a diminuir com o aumento da temperatura de pirólise e o tempo de residência (Zhang *et al.*, 2011).

Cajasus *et al.*, (2009) estudaram a fração gasosa da pirólise de lodo e descobriram que os hidrocarbonetos leves, CH_4 e C_2 , apareciam no gás em quantidades significativas entre 350 e 600 °C, com um máximo na composição em 500 °C, sendo o metano o mais importante. Dentre os hidrocarbonetos com 2 carbonos, o etano foi o mais importante, seguido de C_2H_2 e C_2H_4 . Domínguez *et al.*, (2006) estudaram a pirólise de lodo anaeróbio em dois tipos de sistema: (1) pirólise convencional em forno grafite e (2) pirólise em forno microondas, a temperaturas superiores a 500 °C. Segundo os pesquisadores, os volumes dos hidrocarbonetos na fração gasosa

da pirólise convencional foi de 24,7% e de 7-11% na pirólise em microondas e que a composição do gás, em especial a de hidrocarbonetos, pode não ser exclusivamente o resultado da quebra do alcatrão e da gaseificação parcial do carvão mas, devido às interações de produtos em reações secundárias.

O poder calorífico dos gases foi influenciado pela evolução dos hidrocarbonetos durante a pirólise do lodo residual, conforme Tabela 6.23. Inguanzo *et al.*, (2002) afirmam que existe uma relação direta entre a composição de hidrocarbonetos e o poder calorífico da mistura gasosa. Os autores pesquisaram a pirólise de lodo anaeróbio em um intervalo de temperatura de 400 a 900 °C e determinaram que a 455 °C e com uma taxa de aquecimento do reator em batelada de 5 °C/min os gases possuíam o maior poder calorífico (17000 kJ/m³), efeito causado pela liberação dos constituintes C₂H₄ e C₂H₆ nessa condições experimentais. O maior poder calorífico foi obtido durante o experimento 1 (14380 kJ/m³), quando o sistema pirolítico foi operado a 520 °C, com frequência de rotação de 20 Hz e vazão de gás inerte de 50 mL/min.

Tabela 6.23 – Poder calorífico da fração gasosa obtida na pirólise de lodo de esgoto

Ensaio	Fatores			Poder Calorífico Superior (kJ/m ³)		
	Temp (°C)	Vaz (mL/min)	F Rot (Hz)	Cilindro rotativo	Leito fixo	Leito fixo
2	600	50	20	10230		
3	520	100	20	13760		
7	520	100	26	10940		
10	560	75	23	10470		
5	520	50	26	14140	13000	12000
4	600	100	20	9740		
9	560	75	23	10920	Pokorna <i>et al.</i> , (2009) ⁽¹⁾	Inguanzo <i>et al.</i> , (2002) ⁽²⁾
6	600	50	26	7890		
1	520	50	20	14380		
8	600	100	26	9480		
11	560	75	23	10280		

⁽¹⁾Pirólise de lodo digerido a 500 °C, em reator semi-contínuo

⁽²⁾ Pirólise de lodo digerido a 600 °C, em reator de leito fixo

6.5 Estudo Cinético da pirólise do lodo de esgoto LD – 1

O cálculo da energia de ativação no estado não estacionário, levando em conta a variação de massa de biomassa por análise termogravimétrica foi efetuado através do modelo matemático "Model-free kinetics". Foram efetuados testes cinéticos com e sem a presença do catalisador USY.

6.5.1 Cálculo da energia de ativação da pirólise do lodo de esgoto LD – 1

O “Model-free kinetics” requer pelo menos três curvas dinâmicas com diferentes razões de aquecimento. As Figuras 6.35 e 6.36 ilustram as curvas TG para a amostra de lodo LD – 1 nas três taxas de aquecimento empregadas (5, 10 e 20 °C/min) nos experimentos com e sem catalisador, respectivamente. Observa-se que até uma temperatura de 400 °C, todas as curvas TG apresentam comportamentos semelhantes com relação a perda de massa das amostras, com e sem catalisador.

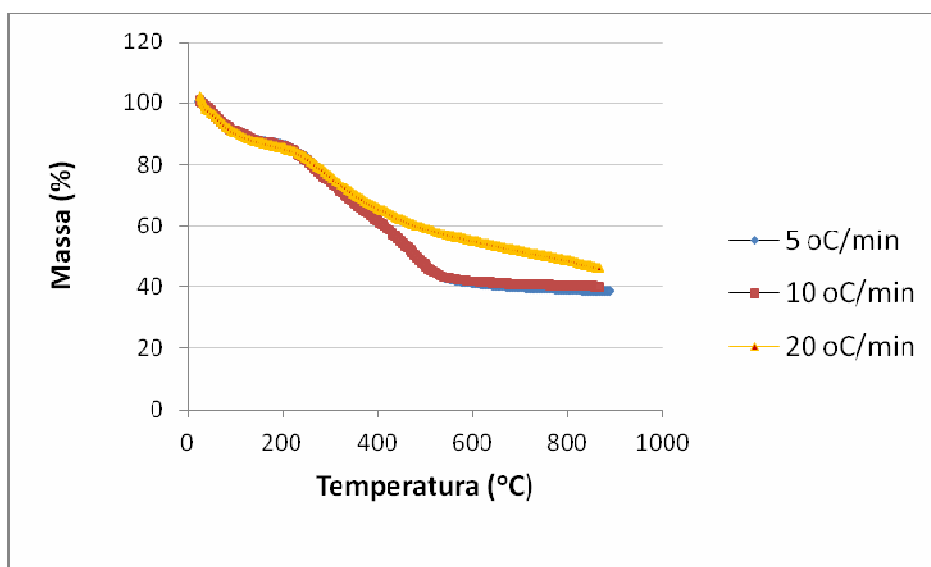


Figura 6.35 – Curva TG do lodo residual, LD-1, com diferentes razões de aquecimento, com o agente catalítico USY

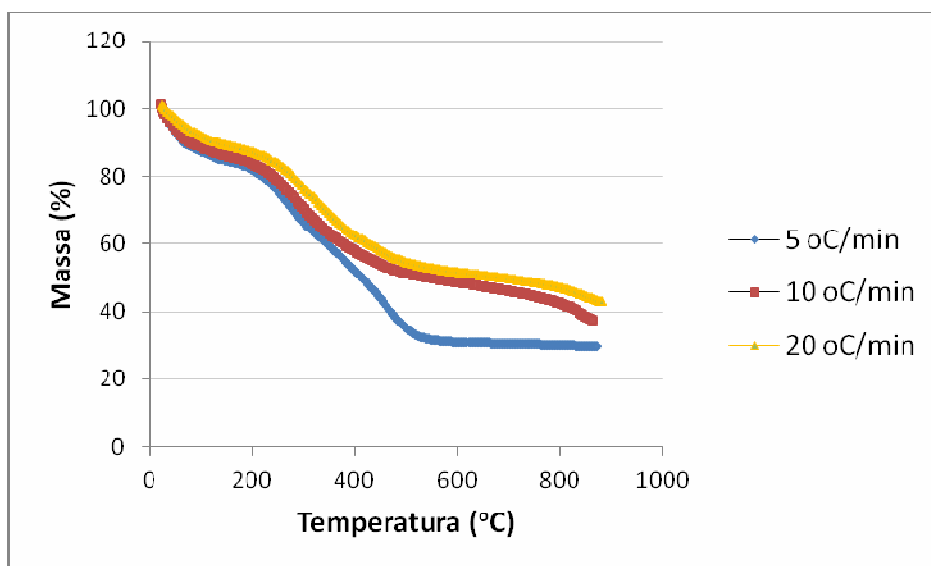


Figura 6.36 – Curva TG do lodo residual, LD-1, com diferentes razões de aquecimento, sem catalisador

As Figuras 6.37 e 6.38 ilustram as curvas DTG para a amostra de lodo LD – 1 nas três taxas de aquecimento empregadas (5, 10 e 20 °C/min) nos experimentos com e sem catalisador, respectivamente. A razão de aquecimento de 5 °C/min, foi a que proporcionou a maior perda de massa, nos dois tratamentos (com e sem catálise). O lodo de esgoto é um material heterogêneo e que possui em sua constituição um teor alto de material inorgânico, e segundo Gómez (2002), isso se deve ao fato que materiais com alto teor de cinzas na sua composição química têm o máximo desprendimento de voláteis a temperaturas mais elevadas. O material orgânico pode estar diluído com o material inorgânico, provocando então um retardamento da transferência de calor no interior das partículas e conseqüentemente a difusão dos voláteis para fora da partícula, efeito percebido nas taxas de aquecimento de 10 e 20 °C/min. Foi verificado, no presente trabalho, que a taxa de aquecimento de 10 °C/min, em temperaturas superiores a 400 °C, a eficiência do catalisador foi maior comparado ao tratamento termoquímico, proporcionando assim, uma maior perda de amostra durante a pirólise.

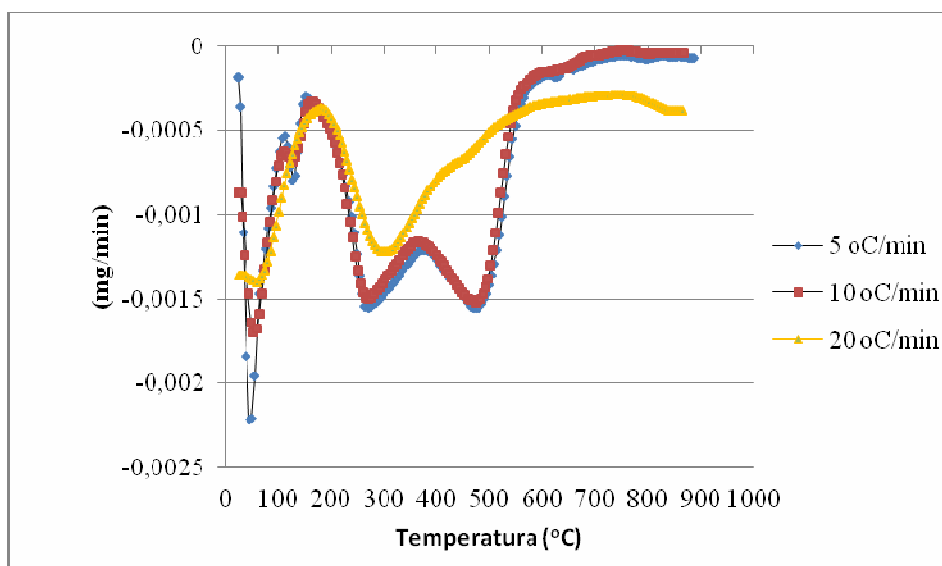


Figura 6.37 – Curva DTG do lodo residual, LD-1, com razões de aquecimento 5, 10 e 20 °C/min, com catalisador

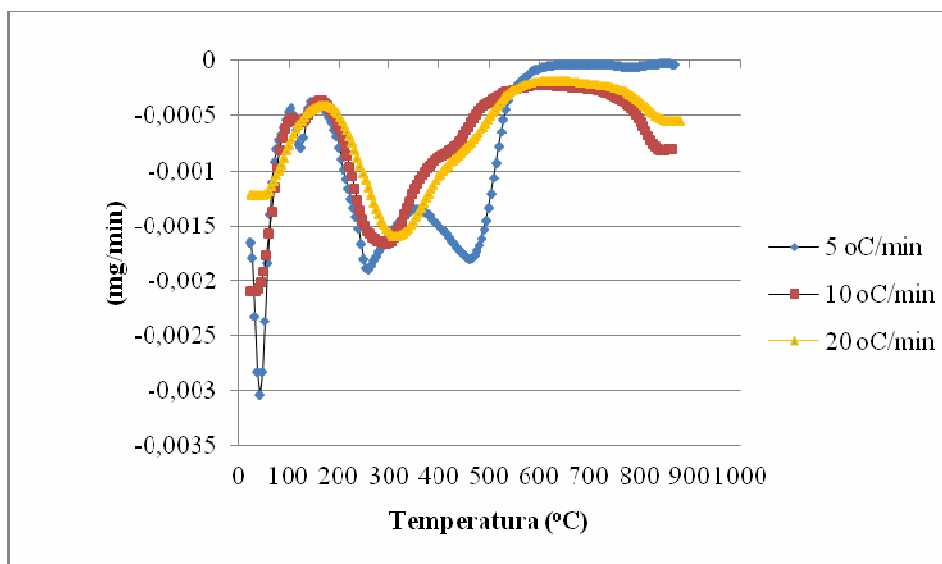


Figura 6.38 – Curva DTG do lodo residual, LD-1, com razões de aquecimento 5, 10 e 20 °C/min, sem catalisador

Para a determinação da energia de ativação, foram avaliados os graus de conversão da região de pirólise do lodo de esgoto referente ao intervalo de temperatura entre 200 e 600 °C, selecionados a partir da curva TG considerando a faixa de temperatura não isotérmica, referente as taxas de aquecimento de 5, 10 e 20 °C/min. As conversões (α) foram calculadas a partir da diferença entre a massa inicial, no instante “t” e final da amostra (Equação 12, Capítulo 4), do evento termogravimétrico escolhido, na curva DTG. No cálculo da conversão da reação química do regime catalítico foi desprezada a massa do catalisador empregada no teste.

O modelo cinético “Model-free kinetics” empregado consiste em determinar a energia de ativação através do coeficiente angular da reta, para cada conversão α , cujos eixos coordenados, y e x, respectivamente, representados por $\ln\left(\frac{\beta}{T_\alpha^2}\right)$ e $\frac{1000}{T_\alpha}$ (Tabela 6.24), conforme Equação 17 (Capítulo 4). A inclinação da reta é representada pela expressão, $-E_a/R$.

Observa-se que para a mesma conversão química, todos os valores de energia de ativação observados durante o processo termocatalítico foram menores que os ensaios realizados termoquimicamente (Conforme Tabela 6.25 e Figura 6.39), indicando que a ação do catalisador possibilita um novo caminho para a reação e um aumento da velocidade do processo. De acordo com Barsi (2005) as zeólitas do tipo USY se destacam nas aplicações catalíticas devido às seguintes propriedades: alta área superficial, elevada capacidade de adsorção e troca iônica e uma estrutura com centros ativos dentro de canais e cavidades. Chen e Jeyaseelan (2001) empregaram $ZnCl_2$ como agente catalisador durante a pirólise de lodo de esgoto e observaram também uma diminuição da energia de ativação do processo com a ação do cloreto de zinco.

Analisando a Figura 6.39, durante o tratamento termoquímico e termocatalítico percebe-se que a curva da energia de ativação passa por um máximo decaindo em seguida para conversões superiores a 60 %. Este valor máximo é antecipado para a degradação realizada com catalisador. Foi observado que em cada conversão (α), as temperaturas registradas no tratamento catalítico foram ligeiramente superiores às do tratamento sem catálise, provavelmente devido às trocas térmicas entre o sólido catalítico e a biomassa, fazendo com que a reação necessite de menor energia de ativação para a sua realização.

Tabela 6.24 - Valores de alfa para diferentes taxas de aquecimento, com e sem catalisador, para fins da estimativa do cálculo da energia de ativação

			5 °C/min	10 °C/min	20 °C/min
Tratamento Termoquímico	$\alpha = 0,4$	$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\alpha 1}^2}\right)$	-10,98	-10,28	-9,68
		$\frac{1000}{T_{\alpha 1}}$	1,84	1,85	1,77
	$\alpha = 0,5$	$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\alpha 2}^2}\right)$	-11,12	-10,42	-9,80
		$\frac{1000}{T_{\alpha 2}}$	1,72	1,73	1,66
	$\alpha = 0,6$	$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\alpha 3}^2}\right)$	-11,29	-10,57	-9,93
		$\frac{1000}{T_{\alpha 3}}$	1,59	1,60	1,56
	$\alpha = 0,7$	$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\alpha 4}^2}\right)$	-11,44	-10,77	-10,11
		$\frac{1000}{T_{\alpha 4}}$	1,47	1,45	1,42
	$\alpha = 0,8$	$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\alpha 5}^2}\right)$	-11,52	-10,91	-10,34
		$\frac{1000}{T_{\alpha 5}}$	1,38	1,34	1,26
Tratamento Termocatalítico	$\alpha = 0,4$	$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\alpha 1}^2}\right)$	-11,07	-10,35	-9,70
		$\frac{1000}{T_{\alpha 1}}$	1,76	1,79	1,75
	$\alpha = 0,5$	$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\alpha 2}^2}\right)$	-11,22	-10,50	-9,90
		$\frac{1000}{T_{\alpha 2}}$	1,63	1,66	1,58
	$\alpha = 0,6$	$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\alpha 3}^2}\right)$	-11,39	-10,66	-10,04
		$\frac{1000}{T_{\alpha 3}}$	1,51	1,53	1,47
	$\alpha = 0,7$	$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\alpha 4}^2}\right)$	-11,52	-10,80	-10,16
		$\frac{1000}{T_{\alpha 4}}$	1,40	1,42	1,39
	$\alpha = 0,8$	$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\alpha 5}^2}\right)$	-11,64	-10,91	-10,39
		$\frac{1000}{T_{\alpha 5}}$	1,33	1,35	1,24

Os resultados encontrados na Tabela 6.25 estão de acordo com Virmond (2007) onde comenta que, em ensaios realizados por Análise Térmica Gravimétrica (ATG) a degradação do

lodo é lenta no intervalo de temperatura entre 160 à 450 °C. Baseado nessa afirmação, podendo afirmar que, provavelmente, a partir de 450 °C (taxa de aquecimento de 5 °C/min) o processo de degradação torna-se acentuado, favorecendo as reações intramoleculares necessitando assim, de menor energia de ativação para a reação. A conversão está diretamente relacionada à temperatura. Pode também imaginar que na temperatura de 406,4 °C ($E = 218,1$ kJ/mol) o processo encontra-se em regime de difusão necessitando de maior energia de ativação. No processo termocatalítico, o regime químico é antecipado (a energia de ativação cai do máximo 134,4 para 108,9 kJ/mol, uma vez que a temperatura do processo é maior em relação ao termoquímico).

Tabela 6.25 - Energia de ativação do lodo de esgoto para intervalos de valores do grau de expansão da conversão (α) para os processos termoquímico e termocatalítico

α	$T_{\alpha 1}$ (°C) [5°C/min]	$T_{\alpha 2}$ (°C) [10°C/min]	$T_{\alpha 2}$ (°C) [20°C/min]	E_a (kJ/mol)
Tratamento Termoquímico				
0,80	450,69	468,00	516,34	78,5
0,70	406,42	414,61	427,64	218,1
0,60	357,25	350,69	368,01	189,3
0,50	308,11	306,26	327,98	111,8
0,40	268,62	266,75	292,87	96,3
Tratamento Termocatalítico				
0,80	479,34	468,09	534,58	62,6
0,70	441,30	428,75	446,40	108,9
0,60	389,98	379,62	407,30	134,4
0,50	340,03	330,55	359,9	78,3
0,40	294,84	286,02	298,42	57,9

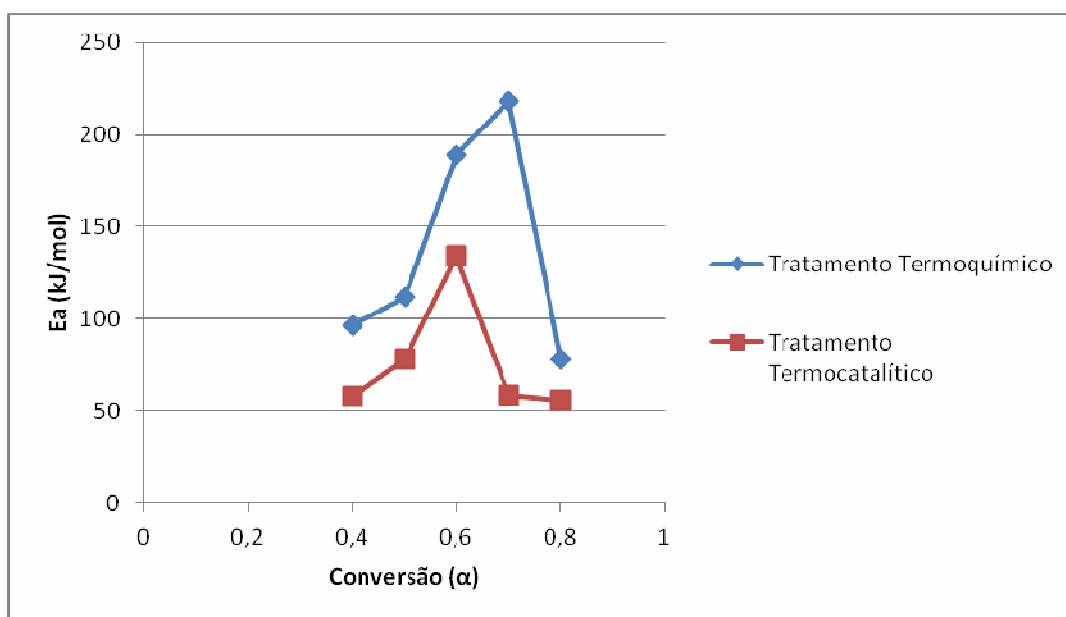


Figura 6.39 – Energia de Ativação da reação de pirólise termoquímica e termocatalítica de lodo de esgoto

6.6 Balanço energético da pirólise de lodo de esgoto

O objetivo dessa etapa deste trabalho consiste em apresentar um balanço energético da pirólise em cilindro rotativo do lodo de esgoto LD-1, mostrando a energia gasta e a capacidade térmica da fração líquida orgânica obtida. Além dos resultados experimentais obtidos nesta pesquisa, foram pesquisados na literatura, dados de outros autores [Inguanzo *et al.*, (2002), Karayildirim *et al.*, (2006) e Shen e Zhang (2004)], com o objetivo de se efetuar uma comparação de diversos sistemas pirolíticos utilizados no tratamento de lodos de esgotos.

O lodo estudado por Inguanzo *et al.*, (2002) no artigo “*On the pyrolysis of sewage of sludge: the influence of pyrolysis conditions on solid, liquid and gas fractions*” foi submetido a pirólise em reator horizontal de quartzo, do tipo forno elétrico. Foram utilizados 20 gramas de amostra de diâmetro médio da partícula de 2 mm em cada corrida. O sistema foi alimentado com

gás hélio a uma vazão de 100 mL/min. A pirólise foi realizada a 450 °C em taxa de aquecimento de 60°C/min.

Karayildirim *et al.*, (2006) efetuou o experimento de pirólise do lodo residual em reator a pressão atmosférica e a uma vazão de nitrogênio gasoso de 25 mL/min. O reator foi aquecido a uma taxa de 7 °C/min até atingir 500 °C, sendo mantida essa temperatura por 1 hora. Os dados experimentais foram reportados em “*Characterisation of products from pyrolysis of waste sludges*”.

Shen e Zhang (2004) apresentou no artigo “*Low-temperature pyrolysis of sewage sludge and putrescible garbage for fuel oil production*”, os dados experimentais da pirólise de uma mistura de lodo de esgoto a 20% com 80% de lixo urbano, realizada a 500°C, com tempo de retenção variando entre 20 a 60 minutos. Nesse experimento, o autor empregou cinzas de outros processos pirolíticos de lodo de esgoto com o objetivo de verificar o poder de catálise do material citado.

As características físico-químicas dos lodos utilizados para essa avaliação de balanço energético estão apresentadas na Tabela 6.26.

Tabela 6.26 – Características físico-químicas dos lodos estudados

Pesquisadores	Material volátil (%)	Cinzas (%)	Umidade (%)
Pesquisa atual	58,7	32,0	5,7
Inguanzo <i>et al.</i> , (2002)	60,7	29,5	5,2
Karayildirim <i>et al.</i> , (2006)	55,0	20,7	2,4
Shen e Zhang (2004)	68,9	15,2	5

Fonte: Adaptado de Inguanzo *et al.*, (2002), Karayildirim *et al.*, (2006) e Shen e Zhang (2004)

Com relação à concentração de material volátil, dos lodos pesquisados, Shen e Zhang (2004) apresentou a maior concentração (68,9%) e a menor delas foi observada por Karayildirim *et al.*, (2006) (55,0%). O lodo residual usado nessa pesquisa apresentou o maior teor de umidade (5,7 %), valor bem inferior ao informado para o lodo *in natura* (12,0 %) (Tabela 6.1), uma vez que a biomassa passava por secagem antes de cada experimento de pirólise. Segundo Shie *et al.*, (2003), nesse processo de pirólise, a secagem do lodo, talvez seja a etapa mais expressiva em termos de consumo energético. Assim sendo, para a desidratação do lodo usado nesse trabalho, o gasto de energia foi maior que os demais. Alguns tipos de lodos apresentam teores de umidade bem elevados. Menedez *et al.*, (2004) relata lodos de esgotos com teores de umidade em torno de 70%. Nesse caso, Chiang *et al.*, (2000) e Chen *et al.*, (2003) recomendam a desidratação de parte da massa aquosa através de meios naturais como lagoas de lodos ou leitos de secagem antes mesmo da tentativa de aproveitamento dessa biomassa para geração de bio-óleo em processos pirolíticos.

As frações obtidas durante o processo de pirólise dos lodos estudados estão apresentadas na Tabela 6.27. Em relação ao rendimento de bio-óleo obtido nessa pesquisa, 10,1 %, este foi avaliado utilizando a metodologia sugerida por Sánchez *et al.*, (2009) e Zang *et al.*, (2011) utilizando o diclorometano para a separação das duas frações (aquosa e bio-óleo). O rendimento da fração aquosa foi de 10,2%. O lodo pesquisado por Inganzo *et al.*, (2002) apresentou o maior rendimento para a fração orgânica líquida (30 %).

Tabela 6.27 – Rendimentos dos produtos obtidos durante o processo de pirólise

Pesquisadores	Rendimento (%)			
	Bio-óleo	Carvão	Água	Gás
Pesquisa atual ⁽¹⁾	10,1	60,0	10,2	19,7
Inganzo <i>et al.</i> , (2002)	30,0	48,0	10,0	12,0
Karayildirim <i>et al.</i> , (2006)	13,2	39,9	26	20,9
Shen e Zhang (2004)	17,8	47,3	12,3	22,6

⁽¹⁾ valores normalizados

A fração gasosa obtida apresentou alto poder calorífico (14380 kJ/m^3). A maior concentração gasosa foi obtida durante a pirólise do lodo residual estudado por Shen e Zhang (2004) (22,6 %). Segundo Inguanzo *et al.*, (2002) esse material gasoso tem poder calorífico médio de 12500 kJ/m^3 . Um maior rendimento para essa fração foi obtido por Dominguez *et al.*, (2006) durante a pirólise de lodo de esgoto aeróbio. Os autores determinaram um valor de 55 % sendo esse processo realizado em reator cilíndrico de quartzo, com hélio como gás de arraste a uma vazão de 60 mL/min , com taxa de aquecimento de $109 \text{ }^\circ\text{C/min}$ e temperatura final do processo de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Não se usou, no entanto, o poder calorífico dos gases obtidos na pirólise, pois o objetivo principal desse trabalho foi apresentar apenas a energia produzida através do bio-óleo.

6.6.1 Consumo de Energia para Pirólise

A energia necessária para a secagem do lodo calculada pela Equação 27, teve como valor 293 kJ/kg lodo. Os calores de desidratação dos lodos residuais pesquisados por Inguanzo *et al.*, (2002), Karayildirim *et al.*, (2006) e Shen e Zhang (2004) foram de, respectivamente, 274, 210 e 269 kJ/kg lodo.

Kim & Parker (2008) relataram valores de energia de secagem em torno de 1857 e 2220 kJ/kg para lodos com umidade de, respectivamente, 75 e 91%, e de acordo Shie *et al.*, (2003), o teor de água tem um impacto importante sobre o consumo de energia para a secagem da biomassa.

O $Q_{temperatura}$, segunda parcela de energia do processo, foi de 770 kJ/kg lodo, sendo determinado usando a Equação 28. Nesta equação, o termo ΔT correspondente à diferença entre a temperatura do processo de pirólise e a temperatura do lodo seco ($105 \text{ }^\circ\text{C}$). Inguanzo *et al.*, (2002) empregaram uma temperatura de processo menor ($450 \text{ }^\circ\text{C}$), e conseqüentemente, um menor valor do termo $Q_{temperatura}$ (673 kJ/kg lodo).

O último termo da Equação 26, corresponde ao calor necessário para as reações endotérmicas da pirólise. Segundo Caballero *et al.*, (1997) pode-se adotar um valor de 300 kJ/kg para reatores com gradientes de temperatura variando entre 100 e 500°C.

O calor total necessário para o processo de pirólise, calculado pela Equação 26, o qual corresponde à soma dos calores de desidratação e pirólise, do lodo pirolisado no reator de cilindro rotativo teve como valor 1363 kJ/kg de lodo, bem superior aos calores observados pelos outros autores, devido ao maior conteúdo de água no lodo empregado nessa pesquisa.

O custo energético total (CET) pode ser calculado através da Equação 47 descrita por Kim & Parker, (2008), e adaptada para as condições da moeda brasileira (R\$), considerando a seguinte equivalência de moedas em 05/11/2011: 1 Dólar canadense = 1,71 Real Brasil (<http://www4.bcb.gov.br/pec/conversao/conversao.asp>). O CET pode ser calculado também a partir do valor do custo de eletricidade no Brasil.

$$\text{CET} = Q_{\text{total}} * 0,074/3600 \quad (\text{Eq.47})$$

Onde, Q_{total} é o calor total utilizado no processo (kJ/kg lodo), 0,074 é o custo operacional em escala de laboratório (R\$/kWhr). Esse valor foi proposto por Kim & Parker, (2008) e segundo os autores a eletricidade representou o principal custo do processo. O fator 3600 na equação representa a conversão de kJ em kWh.

O CET para o processamento do lodo estudado nessa pesquisa foi de R\$ 0,02 / kg lodo. O custo energético total para o processamento dos lodos pesquisados por Inguanzo *et al.*, (2002), Karayildirim *et al.*, (2006), Shen e Zhang (2004) foram 0,01, 0,02 e R\$ 0,03 /kg de lodo, respectivamente, Tabela 6.28.

Tabela 6.28 – Valor econômico líquido do bio-óleo obtido em processo de pirólise de lodo de esgoto

Pesquisadores	VEB (R\$/kg)	CET (R\$/kg)	Valor líquido (R\$/kg)
Pesquisa atual	0,06	0,02	0,04
Inguanzo <i>et al.</i> , (2002)	0,17	0,01	0,16
Karayildirim <i>et al.</i> , (2006)	0,07	0,02	0,05
Shen e Zhang (2004)	0,10	0,03	0,07

6.6.2 Energia obtida do Bio-óleo

O valor energético do bio-óleo (VEB) pode ser determinado através da Equação 48. Essa equação foi proposta por Kim & Parker, (2008), e adaptada para a condição monetária brasileira.

$$\text{VEB} = \text{FB} (\text{kg bio-óleo/kg lodo}) * (\text{R\$ } 0,55 / \text{kg bio-óleo}) / 100 .. \quad (\text{Eq.48})$$

Onde, FB é a fração de bio-óleo obtida no processo (%), 0,55 é o valor comercial do bio-óleo, convertido para a moeda brasileira. De acordo com Kim & Parker (2008), o valor econômico do bio-óleo foi avaliado como 70% do preço do petróleo (EUA \$ 65/barril-oil, CDN \$ 72/barril-oil), e adotado o 32 ¢ / kg bio-óleo (R\$ 0,55 / kg bio-óleo).

O bio-óleo obtido nessa pesquisa apresentou um VEB de R\$ 0,06 / kg lodo. Os valores energéticos dos bio-óleos estudados por Inguanzo *et al.*, (2002), Karayildirim *et al.*, (2006) e Shen e Zhang (2004) foram de 0,17; 0,07 e R\$ 0,10 / kg lodo , respectivamente, de acordo com a Tabela 6.28. Observa-se que os rendimentos das frações de bio-óleo obtidos pelos outros pesquisadores foram superiores ao obtido nessa pesquisa, pois esses autores utilizaram em seus experimentos reatores em batelada e o regime utilizado na presente pesquisa foi do tipo contínuo. Vieira *et al.*, (2009) observou que, quando se emprega o regime batelada, o porcentual de

recuperação do bio-óleo é bem superior ao regime contínuo. Esses pesquisadores pirolisaram lodo de indústria petroquímica, nos regimes batelada e contínuo, e obtiveram rendimento em bio-óleo de 40 e 17% de bio-óleo, respectivamente. A Figura 6.40 mostra o balanço energético da pirólise do lodo LD-1 estudado no presente trabalho e comparação do valor com outros da literatura. O balanço energético da pirólise do lodo LD-1 foi positivo, apresentando o valor líquido de R\$ 0,04 / kg lodo. Dentre os lodos aqui comparados, o resíduo estudado por Inguanzo *et al.*, (2002) apresentou o maior valor líquido R\$ 0,16 /kg lodo, seguido por RS 0,07 /kg lodo (Shen e Zhang, 2004).

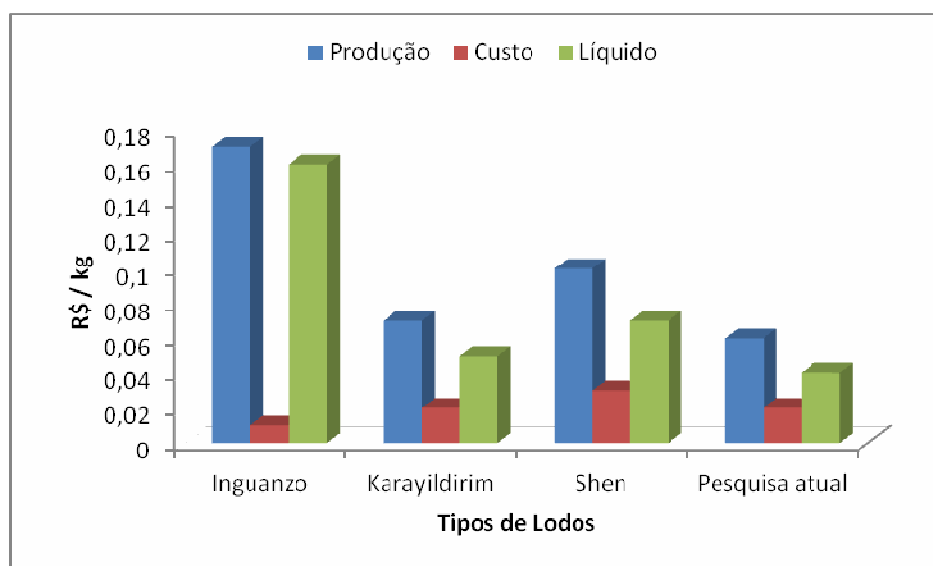


Figura 6.40 – Balanço de energia da pirólise de lodo de esgoto

Capítulo 7

Conclusões e Recomendações

7. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

As conclusões obtidas após essa investigação experimental são relacionadas com as diversas etapas desenvolvidas durante esse trabalho (características da Biomassa, planejamento experimental, estudo cinético, balanço energético, características dos produtos de pirólise, Reator Cilindro Rotativo):

Características da Biomassa:

As características químicas da biomassa, poder calorífico superior (21,07 MJ/kg) e teor de carbono (26,97%), apontam para utilização do resíduo como precursor para a produção de biocombustíveis.

Estudo Cinético:

Apesar do processo de pirólise ser tipicamente endotérmico, o perfil calorimétrico mostra eventos de liberação e absorção de energia. Essa liberação de energia pode estar associada com reações intramoleculares de reorganização da estrutura molecular dos compostos orgânicos que compõem a matéria orgânica da amostra estudada.

Prevendo-se, em trabalhos futuros, o tratamento catalítico dos vapores pirolíticos visando obtenção de um bio-óleo com maior estabilidade química, o agente catalítico USY se mostrou atrativo nas reações de degradação térmica do lodo de esgoto reduzindo a energia de ativação e favorecendo as trocas térmicas com a biomassa a ser degradada.

Balanço Energético:

O tratamento térmico por pirólise é uma alternativa ambientalmente correta para ser empregada no reaproveitamento de lodos residuais. As frações líquida e gasosa obtidas durante o processo apresentam elevados poderes caloríficos.

As variáveis usadas na pirólise do lodo de esgoto, tais como a temperatura e a taxa de aquecimento (TGA/DTG), têm uma grande influência sobre o rendimento e composição dos produtos da reação.

Planejamento Experimental:

A temperatura teve efeito negativo para frações líquida e sólida e positiva para a fase gasosa. Observa-se que temperaturas maiores, maior frequência de rotação da centrífuga e menor vazão de gás inerte, promovem uma maior degradação dos vapores da pirólise em cadeias carbônicas menores, aumentando a produção de gases originados do processo de pirólise.

A vazão mássica 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 um menor tempo de reação química e uma redução no gasto energético do processo.

Caracterização dos Produtos de Pirólise:

As amostras de bio-óleo apresentaram um valor do pH em torno da neutralidade e com baixos valores de viscosidade, o que pode ser um atrativo visando aplicação industrial do líquido. O bio-óleo possui alto poder calorífico (17,85 MJ/Kg), e um teor significativo de hidrocarbonetos alifáticos (o que talvez justifique a baixa viscosidade do bio-óleo) e alifáticos oxigenados, além da ausência de compostos sulfurados, o que aponta para a possibilidade de aplicação deste produto como biocombustível ou ainda usado como insumo na indústria química.

As características químicas do bio-óleo relacionam-se com as características físico-químicas do lodo. Parte dos grupos funcionais presentes na biomassa estão presentes na forma de outros compostos no líquido pirolítico. A lignina e os ácidos húmicos presentes no lodo contribuíram para a formação de compostos aromáticos no bio-óleo.

O percentual de recuperação do ferro, na pirólise do lodo a 500 °C, foi de 80,75%, sendo o metal retido em quase sua totalidade no carvão pirolítico (80,53 %). A recuperação do ferro no bio-óleo foi de 0,22 %. Isto mostra que parte do percentual de 19,25 % do ferro pode encontrar-se nas perdas dos produtos fixado nas paredes da planta de pirólise ou parte ter sido sublimado para a fase gasosa, havendo portanto, a necessidade, caso isto seja comprovado, do tratamento desta fase para recuperar esse metal e assim, realizar com segurança as análises cromatográficas bem como a possibilidade de destiná-la a uma aplicação industrial. Imaginando uma aplicação do carvão, as amostras com elevado teor de ferro (40000 mg/kg), pode ser utilizada em processos aplicados no tratamento de efluentes (coagulação química e processos fotoquímicos). O ferro presente no carvão também pode ser usado como precursor de nanopartícula a base do metal em seu estágio elementar, durante a recuperação de solos degradados com compostos orgânicos clorados.

A fase gasosa do processo de pirólise de lodo de esgoto em cilindro rotativo é constituída de hidrogênio (H₂), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) e outros hidrocarbonetos (o-C₂, C₃, C₄, C₅ e C₆). O hidrogênio foi o gás mais abundante a temperaturas elevadas. A mistura H₂ + CO (gás de síntese), com concentração 53,8 %, foi obtida nas condições de processo: temperatura (600 °C), vazão de gás inerte (100 mL/min) e frequência de rotação da centrífuga (20 Hz). O gás de síntese pode ser usado na fabricação de gás natural sintético e de outros compostos (como o amoníaco e o metanol). É igualmente aplicado na produção de petróleo sintético para combustão ou lubrificação por intermédio do processo *Fischer-Tropsch*. Dentre os hidrocarbonetos, o metano foi encontrado em maior quantidade, sendo detectado o valor médio de 16,6 %vol para as condições de temperatura 520 °C. Outra alternativa consiste em utilizar os gases produzidos para fornecer energia ao próprio processo de pirólise. A fração gasosa obtida apresentou alto poder calorífico (14380 kJ/m³).

Reator Cilindro Rotativo:

O sistema pirolítico utilizado nessa pesquisa apresenta como vantagens: (a) fluxo contínuo para pequenas capacidades de alimentação de biomassa, (b) dispensa a princípio o emprego de carga térmica inerte como areia ou sílica, (c) baixo tempo de residência da biomassa e (d) auto-limpeza do reator bem como a condução e desagregação da biomassa pela mola helicoidal minimizando prováveis entupimentos.

Os parâmetros de operação (vazão de gás e de biomassa, temperatura, velocidade de rotação do reator e do sistema de centrifugação) do processo de pirólise do lodo são facilmente ajustados e controlados. Os rendimentos de bio-óleo e biogás, obtidos no reator cilindro rotativo, são semelhantes aos resultados empregando-se outros tipos de reatores (leito fixo, leito fluidizado).

O bio-óleo oriundo do cilindro rotativo apresentou um teor elevado de hidrocarbonetos alifáticos, (valor duas vezes maior ao obtido em reator de leito fluidizado), o que pode vir a justificar o reator de cilindro rotativo adequado para realizar reações termoquímicas de biomassas. A presença de compostos parafínicos e olefínicos aponta o bio-óleo para uma aplicação mais nobre como líquido combustível.

A partir dos resultados e conclusões obtidas nessa pesquisa, recomenda-se:

- Efetuar a alimentação da biomassa diretamente no reator sem passar pelo alimentador secundário;
- Utilizar um forno com um sistema de 03 zonas de aquecimento a fim de uniformizar o perfil de temperatura no reator;
- Reduzir o número de separadores de finos de carvão, diminuindo o tempo de residência dos vapores pirolíticos no sistema a fim de minimizar prováveis reações secundárias no processo;

- Isolar e aquecer o sistema de separadores de finos de carvão para que seja mantida a mesma temperatura de saída dos vapores do reator;
- Avaliar o tempo de residência dos vapores produzidos no processo, empregando traçadores inertes;
- Melhorar e aperfeiçoar o sistema de condensação dos vapores pirolíticos a fim de reduzir as perdas de líquidos no sistema e conseqüentemente recuperar em sua totalidade o bio-óleo produzido, contribuindo para o aumento do rendimento;
- Fazer um estudo aprofundado da influência de outros parâmetros operacionais no processo pirolítico, tais como tempo de residência dos vapores e velocidade de rotação do reator, e verificar as características de qualidade e o rendimento do bicomcombustível obtido;
- Melhorar a qualidade do bio-óleo obtido no processo da pirólise, reduzindo a quantidade de compostos oxigenados, através da degradação termocatalítica dos vapores;
- Estudar a aplicação dos produtos pirolíticos obtidos no processo: (a) aplicação do carvão (impregnado com metais) em processo de degradação fotoquímica de poluentes fenólicos, visto o mesmo possuir um alto teor de ferro e (b) recuperação do gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$) presente na fase gasosa originada do processo da pirólise do lodo e posterior tratamento catalítico em reações de Fischer – Tropsch ou para síntese do metanol;
- Desenvolver uma metodologia de fracionamento e análise do bio-óleo visando posterior análise por cromatografia;
- Efetuar um estudo cinético, em condições isotérmicas, da degradação termoquímica e termocatalítica do lodo de esgoto usando curvas termogravimétricas, avaliando a evolução dos gases gerados na degradação térmica por CG-EM;

- Desde que sejam realizadas as modificações necessárias no sistema visando minimizar problemas de entupimento desde alimentação da biomassa e durante a reação, recomenda-se estudar o processo de pirólise do lodo estendendo-se o tempo de reação em período superior a 30 min;

- Analisar on-line os gases não condensáveis oriundos do processo da pirólise;

- Efetuar uma extrapolação de escala na planta pirolítica de modo a atender a quantidade de resíduos produzidos na ETE Vila União, levando em consideração modelos matemáticos empíricos otimizados para as situações operacionais práticas da planta usada nessa pesquisa;

- Estudar o melhor tipo de regime em função da velocidade de rotação a ser adotado no reator de cilindro rotativo e averiguar a influencia deste no rendimento do bio-óleo obtido a partir da reação de pirólise;

- Desde que seja possível ampliar o tempo de reação, sugere-se quantificar a massa de bio-óleo, finos de carvão e fase gasosa não condensável no tempo, a fim de desenvolver um modelo cinético macroscópico.

- Fazer avaliação econômica do processo considerando todos os produtos obtidos durante a degradação termoquímica do lodo residual.

Referências

REFERÊNCIAS

ADÃO, D. C. **Avaliação físico-química de bio-óleo e biocombustível como aditivo para combustíveis fósseis.** 2006. 110p. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2006.

ALEM SOBRINHO, P. Tratamento de esgoto e produção de lodo. In: **Biossólidos na agricultura.** São Paulo, SABESP, 2001. 7 - 40p.

ALMEIDA, M. B. B. **Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e o seu co-processamento com gasóleo em craqueamento catalítico.** 2008. 149p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

ANDRADE, C. A. **Nitratos e metais pesados no solo e em plantas de *Eucalyptus grandis* após aplicação de biossólido da ETE de Barueri.** 1999. 65p. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

ANDREOLI, C. V. **A gestão de biossólidos no Paraná.** In: ANAIS DO CONGRESSO BRASILEIRO DE ESPECIALIDADES EM MEDICINA VETERINÁRIA. Curitiba, AMEVE , 2002. 43 - 46 p.

ANDREOLI, C. V., TAMANIN, C. R., HOLSBACH, B., PEGORINI, E. S., NEVES, P. S. Uso de lodo de esgoto na produção de substrato vegetal. In: **BIOSSÓLIDOS - ALTERNATIVAS DE USO DE RESÍDUOS DO SANEAMENTO.** Rio de Janeiro, Editora ABES, 2006. 398 p.

ANDREOLI, C. V., VON SPERLING, M., FERNANDES, F. **Lodo de esgoto: Tratamento e disposição final.** Rio de Janeiro, Editora ABES, 2001. 483 p.

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

- ANNADURAI, G., JUANG, R. S., YEN, Y. S., LEE, D. J. Use of thermal treated waste biological sludge as dye adsorbent. **Adv. Env. Res**, 7, p.739-744, 2003.
- BANCO CENTRAL DO BRASIL. Conversão de Moedas. Disponível em: <http://www4.bcb.gov.br/pec/conversao/conversao.asp>. Acesso em: 05/11/2011.
- BARNETO, A. G., CARMONA, J. A., ALFONSO, J. E. M., BLANCO, J. D. Kinetic models based in biomass components for the combustion and pyrolysis of sewage sludge and its compost. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 86, p.108-114, 2009.
- BARSI, F. V. **Isomerização de n-hexano sobre Pt-Ni/USY empregando zeólita com alto teor de alumínio**. 2005. 144p. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Carlos, São Carlos, 2005.
- BIAGINI, E., LIPPI, F., PETARCA, L., TOGNOTTI, L. Devolatilization rate of biomass and coal-biomass blends: an experimental investigation. **Fuel**, 81, p.1041-1050, 2002.
- BITTON, G. **Wastewater microbiology**. New York , Ed. Wiley, 2001. 381 p.
- BLACK, J. G. **Microbiologia – Fundamentos e perspectivas**. Rio de Janeiro, Editora Guanabara Koogan, 4 ed., 2002. 829p.
- BORGES, F., SELLIN, N., MEDEIROS, S. H. W. Caracterização e avaliação de lodos de efluentes sanitário e industrial como biomassa na geração de energia. **Ciência & Engenharia**, 17, p.27 – 32, 2008.
- BRASIL. Resolução CONAMA 375, de 29 de agosto de 2006. Critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados. Brasília, DF, 2006.

- BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Energy**, p.1 – 27, 2001.
- BROCK, T. D. e MADIGAN, M. T. **Biology of microorganisms**. New Jersey, Prentice-Hall, 1991. 991 p.
- BRUM, M. C. **Remoção de ácido húmico da água por precipitação e flotação com a utilização de surfatantes catiônicos**. 2005. 61p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.
- BUBEROGLU, B., DUGUAY, L. **Biosolids management program**. Twentieth Conference of Canadian Association on Water Quality, Ottawa, 2004.
- CANELLAS, L. P., BERNER, P. G., SILVA, S. G., BARROS E SILVA, M., SANTOS, G. A. Reações da matéria orgânica. In: **Fundamentos da Matéria Orgânica do Solo: Ecossistemas Tropicais e Subtropicais**. Porto Alegre, Gênese, 1999. 69 –90 p.
- CANELLAS, L. P., SANTOS, G. A., MORAES, A. A., RUMJANEK, V. M., OLIVARES, F. L. Avaliação de características de ácidos húmicos de resíduos de origem urbana: Métodos espectroscópicos (UV-VIS, IV, RMN) e microscopia eletrônica de varredura. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, vol. 24, p.741-750, 2000.
- CAPUTO, A. C., PELAGAGGE, P. M. RDF production plants: I Design and costs. **Applied Thermal Engineering**, 22, p.423 – 437, 2002.
- CASAJUS, C., ABREGO, J., MARIAS, F., VAXELAIRE, J., SÁNCHEZ, J. L., GONZALO, A. Product distribution and kinetic scheme for the fixed bed thermal decomposition of sewage sludge. **Chemical Engineering Journal**, 145, p.412–419, 2009.
- CASSINI, S. T. **Digestão de resíduos orgânicos e aproveitamento do biogás**. Rio de Janeiro, EDITORA ABES, 2003. 210 p.

CETESB. **Aplicação de biossólidos em áreas agrícolas – critérios para projeto e operação**. Norma Técnica P4230, 1999.

CHANG, C., SHIE, J., LIN, J., LIN, J., WU, C., LEE, D., CHANG, C. Major products obtained from the pyrolysis of oil sludge. **Energy & Fuels**, 14, p.1176-1183, 2000.

CHEN, G., ANDRIES, J., SPLIETHOFF, H. Catalytic pyrolysis of biomass for hydrogen rich fuel gas production. **Energy Conversion and Management**, 44, p.2289 – 2296, 2003.

CHEN, X., JEYASEELAN, S. Study of sewage sludge pyrolysis mechanism and mathematical modelling. **J. Environ. Eng**, 127, p.585–593, 2001.

CHEN, X. G., JEYASEELAN, S., GRAHAM, N. Physical and chemical properties study of the activated carbon made from sewage sludge. **Waste Management**, 22, p.755–760, 2002.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores anaeróbios**. Rio de Janeiro, ABES, 1997. 221p.

CHIANG, H. L., CHEN, T. C., TSAI, J.J, HSU, Y. C. Pollutant characteristics of the pyrolysis of the petrochemical wastewater sludge by an electric furnace. **Wat. Sci. Tech**, 42, p.37-41, 2000.

CHIARAMONTI, D., OASMAA, A., SOLANTAUSTA, Y. Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 11, n. 6, p.1056-1086, 2007.

CHIBA, M. K. **Uso de lodo de esgoto na cana-de-açúcar como fonte de nitrogênio e fósforo: Parâmetros de fertilidade do solo, nutrição da planta e rendimentos da cultura**. 2005. 142p. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

CLARKE, B., PORTER, N., SYMONS, R., BLACKBEARD, J., ADES, P., MARRIOTT, P. Dioxin-like compounds in Australian sewage sludge – Review and national survey. **Chemosphere**, 72, p.1215–1228, 2008.

CONESA, J.A., FONT, R., FULLANA, A., MARTIN-GULLON, I., ARACIL, I., GALVEZ, A., MOLTO, J., GOMEZ-RICO, M. F. Comparison between emissions from the pyrolysis and combustion of different wastes. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, 84, p.95–102, 2009.

CORRÊA, R.S. Efficiency of five biosolids to supply nitrogen and phosphorus to ryegrass. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, 39, p.1133 – 1139, 2004.

CORTEZ, L. A. B., LORA, E. E. S., GÓMEZ, E. O. **Biomassa para energia**. Campinas, Editora Unicamp, 2008. 736p.

CZERNIK, S., BRIDGWATER, A. V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. **Energy and Fuels**, 18, p.590-598, 2004.

DIEBOLD, J. P. **A review of the chemical and physical mechanisms of the storage stability of fast pyrolysis bio-oils**. Nacional Renewable Energy Laboratory, 2000. 51p.

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

DOMÍNGUEZ, A., MENÉNDEZ, J. A., PIS, P.P. Hydrogen rich fuel gas production from the pyrolysis of wet sewage sludge at high temperature. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 77, p.127-132, 2006.

DOSHI, V. A., VUTHALURU, H. B., BASTOW, T. Investigations into the control of odour and viscosity of biomass oil derived from pyrolysis of sewage sludge. **Fuel Processing Technology**, 86, p.885 – 897, 2003.

ECKENFELDER, W.W. **Industrial Water Pollution Control**. Boston, McGraw-Hill, 2000.

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

EPA. **Office of water regulation and standards**. Report to Congress on the Discharge of Hazardous Wastes to Publicly Owned Treatment Works – The Domestic Sewage Survey. EPA-530, SW 86 004, Washington, 1986.

EPE – Empresa de Pesquisa Energética. Plano decenal de expansão de energia – PDE 2020. Disponível em: < http://www.epe.gov.br/imprensa/PressReleases/20110606_1.pdf > Acesso em: 21 set. 2011.

EUROPEAN COMMISSION. **HEAVY METALS IN WASTE**. DG ENV. E3, Project ENV. E3/ETU/2000/0058. 2002.

FARIA, L. C. **Uso do lodo de esgoto (biossólido) como fertilizante em eucaliptos: demanda potencial, produção e crescimento das árvores e viabilidade econômica**. 2007. 105p. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

FIGUEIREDO, A. L. **Pirólise termoquímica de pós de coco seco em um reator de cilindro rotativo para produção de bio-óleo**. 2011. 100p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

FILGUEIRAS, M. G. T. **A política de preços para o gás natural no Brasil e seu impacto sobre a competitividade e o desenvolvimento do mercado gasífero**. 2009. 163p. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

FONTES, F. A. O. **Protótipo de reator de cilindro rotativo para obtenção de Nbc: Cinética e desempenho da redução e carbonetação**. 2003. 178p. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2003.

- FONTES, L. A. O. **Desenvolvimento de uma unidade de pirólise com reator de cilindro rotativo**. 2011. 100p. Tese de Doutorado, 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 sludge. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, 85, p.184–191, 2009.
- FONTS, I., KUOPPALA, E., OASMAA, A. Physicochemical properties of product liquid from pyrolysis of sewage sludge. **Energy & Fuels**, 23, p.4121–4128, 2009.
- FROSTA, A. L. e KETCHUM JÚNIOR, L. H. Trace metal concentration in durum wheat from application of sewage sludge and commercial fertilizer. **Advances in Environmental Research**, v.4, p.347 – 355, 2000.
- FUENTES, A., LLORENS, M., SAEZ, J., AGUILAR, M. R., ORTUNO, J. F., MESEGUER, V. F. Phytotoxicity and heavy metals speciation of stabilised sewage sludge. **Journal of Hazardous Materials**, 108, p.161-169, 2004.
- FULLANA., A., CONTRERAS, J. A, STRIEBICH, R. C., SIDHU, S. S. Multidimensional GC/MS analysis of pyrolytic oils. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 74, p.315-326, 2005.
- GARCIA-PEREZ, M., CHAALA, A., PAKDEL, H., KRETSCHMER, D., ROY, C. Characterization of bio-oils in chemical families. **Biomass and Bioenergy**, 31, p.222 – 242, 2007.
- GARY, J. H., HANDWERK, G. E. **Petroleum refining technology and economics**. New York, Marcel Dekker Inc., 1984.
- GASCÓ, G., MÉNDEZ, A., GASCÓ J. M. Preparation of carbon- based adsorbents from sewage sludge pyrolysis to remove metals from water. **Desalination**, 180, p.245-251, 2005.

GOMEZ, E. O. **Estudo da pirólise rápida de capim elefante em leito fluidizado borbulhante mediante caracterização dos finos de carvão**. 2002. 369p. Tese de Doutorado, Unicamp, Campinas, 2002.

HALLEY, E.; MILLER, G. A. Backward approach to sludge management. **Water Engineering & Management**, 9, p.36-39, 1991.

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

HWANG, I. H., OUCHI, Y., MATSUTO, T. Characteristics of leachate from pyrolysis residue of sewage sludge. **Chemosphere**, 68, p.1913–1919, 2007.

INGUANZO, M., DOMINGUEZ, A., MENENDEZ, 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. **J Anal Appl Pyrol**, 63, p.209–222, 2001.

INGUANZO, M; DOMINGUEZ, 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 gases fractions. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 63, p.209-222, 2002.

JANSE, A. M. C., WESTERHOUT, R. W. J., PRINS, W. MODELLING OF FLASH PYROLYSIS OF A SINGLE WOOD PARTICLE. **Chemical Engineering and Processing**, 39, p.239-252, 2000.

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

- KHAI, N. M. **Effects of using wastewater and biosolids as nutrient sources on accumulation and behaviour of trace metals in Vietnamese soils.** 2007. 71p. Tese de doutorado, Universidade Sueca de Ciências Agrícolas, Uppsala, 2007.
- KHIARI, B., MARIAS, F., ZAGROUBA, F., VAXELAIRE, J. Analytical study of the pyrolysis process in a wastewater treatment pilot station. **Desalination**, p.167, 39-47, 2004.
- KIM, Y., PARKER, W. (2008). A technical and economic evaluation of the pyrolysis of sewage sludge for the production of bio-oil. *Bioresource Technology*, 99, 1409-1416p.
- KUNII, D., CHISAKI, TATSU. (2008). Movement of Solids in Rotary Cylinder. In: *Rotary Reactor Engineering*. Elsevier Science & Technology digital. 11-25p.
- 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. 110p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2010.
- LEIVA, C. R. M., CRNKOVIC, P. M., SANTOS, A. M. O emprego da termogravimetria para determinar a energia de ativação do processo de combustão de óleos combustíveis. **Química Nova**, 29, p.1-15, 2006.
- LEROY, J., CHOPLIN, L., KALLAGUIME, S. Rheological characterization of pyrolytic wood derived oils: Existence of a compensation effect. **Chem. Eng. Comm**, 71, p.157-176, 1988.
- LIMA, L. M. Q. **Lixo – tratamento e biorremediação.** São Paulo, Hemus Editora Ltda, 1991.
- LOPES, E. B. M. **Diversidade metabólica em solo tratado com biossólidos.** 2001. 65p. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.
- LUDUVICE, M. Processos de estabilização de lodos. In: **Lodos de Esgotos – Tratamento e Disposição Final.** Rio de Janeiro, ABES, 2001. 484p.

LUNDIN, M., OLOFSSON, M., PETTERSSON, G. F., ZETTERLUND, H. Environmental and economic assessment of sewage sludge handling options. **Resources Conservation**, 41, p.255-278, 2004.

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

MARAIS, G. V. R. e EKAMA, G. A. The activated sludge process: Steady state behaviour. **Water S. A.**, 2, (4), p.163-200, 1976.

MATOS, E. S. **Sintetização, caracterização e aplicação do ferro metálico nanoparticulado na redução de compostos organoclorados para a recuperação ambiental**. 2010. 82p. Dissertação de Mestrado, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2010.

MATTHEWS, P. J. Sewage sludge disposal in the UK: A new challenge for the next twenty years. **Journal of the Institution of Water Environmental Management**, 6, p.551-559, 1992.

McKENDRY, P. Energy production from biomass - Part 2 – Conversion technologies. **Bioresource Technology**, 83, p.47-54, 2002.

MELLMANN, J. The transverse motion of solids in rotating cylinders - forms of motion and transition behavior. **Powder Technology**, 118, p.251 – 270, 2001.

MELO, L. C. A., SILVA, C. A. Influência de métodos de digestão e massa de amostra na recuperação de nutrientes em resíduos orgânicos. **Química Nova**, Vol. 31, No. 3, p.556-561, 2008.

- MENEDEZ, J.A., INGUANZO, M., DOMINGUEZ, A., PIS, P.P. Microwave pyrolysis of sewage sludge: analysis of the gas fraction. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 71, p.657-667, 2004.
- METCALF & EDDY, INC. **Wastewater engineering: Treatment, disposal and reuse**. New York, Ed. McGraw-Hill, 2002. 1334 p.
- MIKI, M. K., ALEM SOBRINHO, P., VAN HAANDEL, A. C. Tratamento da fase sólida em estações de tratamento de esgotos – condicionamento, desaguamento mecanizado e secagem térmica do lodo. In: **Biossólidos: Alternativas de Uso de Resíduos do Saneamento**. Rio de Janeiro, ABES, 2006..
- MILHOME, M. A. L. **Emprego de quitina e quitosana para a adsorção de fenol de efluente de refinaria de petróleo**. 2006. 100p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.
- MOCELIN, C. **Pirólise de lodo de esgoto sanitário: Produção de adsorvente e óleos combustíveis**. 2007. 112p. Dissertação de Mestrado, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2007.
- MOLLOY, R., MCLAUGHLIN, M., WARNE, M., HAMON, R., KOOKANA, R. & SAISON, C. **Background and scope for establishing a list of prohibited substances and guideline limits for levels of contaminants in fertilizers**. CSIRO Land and Water, Centre for Environmental Contaminants Research, Final scoping report. 2005.
- MONDALA, A., LIANG, K., TOGHIANI, H., HERNANDEZ, R., FRENCH, T. Biodiesel production by in situ transesterification of municipal primary and secondary sludges. **Bioresource Technology**, 100, p.1203–1210, 2009.
- MOUSQUES, P., DIRION, J. L., GROUSET, D. Modeling of solids particles pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 58-59, p.733-745, 2001.

MUCHOVEJ, R.M. e OBREZA, T. A. **Biosolids: Are these residuals all the same?** SS-AGR-167. Series of the Agronomy Department. Florida Cooperative Extension Service, Institute of Food and Agricultural Sciences, University of Florida, 2004. 3p.

MUNOZ, E. F. P. **Utilização da biomassa pela agricultura camponesa na perspectiva da produção consorciada de alimento e energia: O caso da COOPERBIO, RS.** 2007. 172p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

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

OASMAA, A., CZERNIK, S. Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils. In: **Biomass. A growth opportunity in green energy and value-added products**, 2, p.1277-1252, 1999.

OASMAA, A., KYTOË, M., SIPILÄ, K. Pyrolysis Oil Combustion Tests in an Industrial Boiler. In: **Progress in Thermochemical Biomass Conversion**. Blackwell Science, p.1468-1481, 2001.

OASMAA, A., MEIER, D. Norms and standards for fast pyrolysis liquids. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 73, p.323-334, 2005.

OASMAA, A., PEACOCKE, C. **A guide to physical property characterisation of biomass-derived fast pyrolysis liquids.** Technical Research Centre of Finland, 65p, 2001.

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

PARANÁ. Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Resolução SEMA 021/09 - Dispõe sobre licenciamento ambiental, estabelece condições e padrões ambientais e dá

outras providências, para empreendimentos de saneamento. Diário Oficial do Estado do Paraná, Curitiba, n. 7962, p.13-16, 2009.

PARK, Y. J., HEO, J. Vitrification of fly ash from municipal solid waste incinerator. **Journal of Hazardous Materials**, 91, p.83-93, 2002.

PEDROZA, M. M., VIEIRA, G. E. G., SOUSA, J. F., PICKLER, A. C., LEAL, E. R. M., MILHOMEN, C. C. Produção e tratamento de lodo de esgoto – uma revisão. **Revista Liberato**, 11, p.147-157, 2010.

PEDROZA, M. M., VIEIRA, G. E. G., SOUSA, J. F. Características químicas de lodos de esgotos produzidos no Brasil. **Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales: Investigación, Desarrollo y Práctica**, 4, p.1-13, 2011.

PEGORINI, E.S., ANDREOLI, C.V., SOUZA, M.L.P., FERNANDES, F., DOETZER, B., FERREIRA, A. C. **Produção e disposição final de lodo de esgoto na reciclagem agrícola da região metropolitana de Curitiba – PR**. III Simpósio sobre bio sólidos no âmbito do Mercosul. São Paulo, 2003.

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

PETROBRAS. Relatório Anual da Petrobras: 2006, 2007, 2008, 2009. Rio de Janeiro, RJ, 2009.

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

PISKORZ, J., SCOTT, D.S., WESTERBERG, I.B. Flash pyrolysis of sewage sludge. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.** 25, p.265–270, 1986.

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**, 88, p.1344-1350, 2009.

QIANG, L., XU-LAI, Y., XI-FENG, Z. Analysis on chemical and physical properties of bio-oil pyrolyzed from rice husk. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 82, p.191 – 198, 2008.

RIBEIRO, R. S. **Investigação experimental e integração de um sistema de geração de energia elétrica por gaseificação de biomassa para comunidades isoladas**. 2007. 92p. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

RODRIGUES, K. A. **Uso de reatores biológicos com fungos para remoção de fenol de água residuária sintética**. 2006. 125p. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

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

RODRIGUEZ, C. J. C. **Análise técnica-econômica de um gaseificador de biomassa de 100 kg/h para acionamento de um motor de combustão interna**. 2007. 195p. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2007.

SABESP. **Biossólidos na agricultura**. São Paulo: Sabesp, 2001. 468p.

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**, 33, p.933-940, 2009.

SANTOS, A. L. F. **Produção de bio-óleo a partir do craqueamento térmico de gorduras residuais derivadas de biomassa animal e vegetal**. 2007. 99p. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

SANTOS, D. S. **Viabilidade do aproveitamento do lixo urbano da cidade de Maceió como alternativa energética**. 2009. 111p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2009.

SAYEG, C., MIKI, M. K., ALEM SOBRINHO, P., OLIVEIRA, M. A. S. **Parâmetros operacionais de prensa parafuso no desaguamento de lodo de ETE**. Campo Grande, Mato Grosso do Sul, 2005.

SCOTT, S. A., DENNIS, J. S., DAVIDSON, J. F., HAYHURST, A. N. Thermogravimetric measurements of the kinetics of pyrolysis of dried sewage sludge. **Fuel**, 85, p.1248–1253, 2006.

SHEN, L., ZHANG, D. An experimental study of oil recovery from sewage sludge by low-temperature pyrolysis in a fluidised-bed. **Fuel**, 82, p.465 -476, 2003.

SHEN, L., ZHANG, D. Low-temperature pyrolysis of sewage sludge and putrescible garbage for fuel oil production. **Energy & Fuel**, 84, p.809-815, 2004.

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

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

SILVÉRIO, J. Uso agrícola do lodo de esgoto, da matéria orgânica do lixo urbano e de resíduos industriais. **O Agrônomo**, 1, p.5-8, 2004.

SILVERSTEIN, R. M., FRANCIS, X., DAVID, J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Editora LTC, 7º Ed., 2007. 490p.

- SIMONETI, M. F. **Inativação térmica de ovos de helmintos em água e biossólido digerido**. 2006. 251p. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- SOARES, M. R. **Coeficiente de distribuição (k_d) de metais pesados em solos do estado de São Paulo**. 2004. 202p. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.
- STENGER, A. Experimental valuation of food safety: application to sewage sludge. **Food Policy**, 25, p.211-218, 2000.
- TSUTYA, M. T. Alternativas de disposição final de biossólidos gerados em estações de tratamento de esgotos. In: **Impacto Ambiental do Uso Agrícola de Lodo de Esgoto**. Jaguariúna, SP, Bettiol e Camargo, 2000. 312p.
- TSUTYA, M. T. Características de biossólidos gerados em estações de tratamento de esgotos. In: **Biossólidos na Agricultura**. São Paulo, SABESP, 2001. 89-131p.
- TSUTYA, M. T., COMPARINI, J. B., ALEM SOBRINHO, P., HESPANHOL, I., CARVALHO, P. C. T., MELFI, A. J., MELO, W. J., MARQUES, M. O. **Biossólidos na agricultura**. São Paulo, SP, 2001. 424p.
- VAN HAANDEL, A. C., ALEM SOBRINHO, P. Produção, composição e constituição de esgoto. In: **Biossólidos – Alternativas de Uso de Resíduos de Saneamento**. Rio de Janeiro, ABES, 2006. 417p.
- VAN HAANDEL, A. C., LETINGA, G. **Tratamento anaeróbio de esgotos: um manual para regiões de clima quente**. Campina Grande, Epgraf, 1994.
- VAN HAANDEL, A. C., MARAIS, G. V. R. **O comportamento do sistema de lodo ativado**. Campina Grande, Paraíba, Epgraf, 1999.

VIANA, E. **Resíduos alimentícios de lixo domiciliar: coleta, processamento, caracterização e avaliação da viabilidade como um ingrediente para ração de frangos de corte**. 1999. 164p.

Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

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

VIEIRA, G. E. G. **Fontes alternativas de energia – Processo aperfeiçoado de conversão térmica**. 2004. 181p. Tese de Doutorado, Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, 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**, 12, p.81 – 95, 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**, 100, p.1544–1547, 2009.

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

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Rio de Janeiro, ABES, 2002. 243p.

WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Activated sludge MOP OM-9**. Virginia, Water Environment Federation, 2002.

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

WERLE, S., WILK, R. K. A review of methods for the thermal utilization of sewage sludge: The Polish perspective. **Renewable Energy**, 35, p.1914–1919, 2010.

XAVIER, N. M., AGUDELO, L. M. G., THOMÉO, J. C. **Característica de movimentação e mistura de partículas de um bioreator rotativo para fermentação em estado sólido**. VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Uberlândia (MG), 2009.

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