

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

EDINA RUTH MENDES LEAL

**APLICAÇÃO DO PROCESSO DE PIRÓLISE LENTA AO LODO DE ESGOTO
ADICIONADO DE ÓXIDO DE CÁLCIO E FERRO PARA OBTENÇÃO DE BIOÓLEO
COMBUSTÍVEL**

**PALMAS – TO
2010**

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

EDINA RUTH MENDES LEAL

**APLICAÇÃO DO PROCESSO DE PIRÓLISE LENTA AO LODO DE ESGOTO
ADICIONADO DE ÓXIDO DE CÁLCIO E FERRO PARA OBTENÇÃO DE BIOÓLEO
COMBUSTÍVEL**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Agroenergia, do Programa de Pós-Graduação em Agroenergia, da Universidade Federal do Tocantins, Campus de Palmas.

Orientadora: D.Sc. Glauca Eliza Gama Vieira

**PALMAS – TO
2010**

TERMO DE APROVAÇÃO**EDINA RUTH MENDES LEAL****APLICAÇÃO DO PROCESSO DE PIRÓLISE LENTA AO LODO DE ESGOTO
ADICIONADO DE ÓXIDO DE CÁLCIO E FERRO PARA OBTENÇÃO DE BIOÓLEO
COMBUSTÍVEL**

Esta Dissertação foi julgada para a obtenção do título de mestre em Agroenergia, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Agroenergia.

Palmas-TO, 28 de setembro de 2010

Prof^a. D.Sc. Glaucia Eliza Gama Vieira
Coordenadora de curso

Banca Examinadora

Profa. D.Sc. Glaucia Eliza Gama Vieira
(UFT/ PPG AGROENERGIA)

Prof. D.Sc. José Gerley Díaz Castro
(professor titular UFT)

D.Sc. Arilza De Castilho Pickler
(CENPES/ PETROBRAS)

Prof^a. D.Sc. Flávia Lucila Tonani de Siqueira
(UFT/ PPG AGROENERGIA)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha querida mãe Edimer, exemplo de força, fé e esperança; ao meu pai, ausente, porém sempre presente nas minhas lembranças; e ao meu esposo, presente de Deus na minha vida.

AGRADECIMENTOS

- A Deus, digno de toda honra e toda glória por mais essa vitória e por me amar independente de quem eu seja e do que eu faça.
- A minha mãe que sempre acreditou nas minhas capacidades e na minha vontade de vencer, independente do quão difícil fossem as circunstâncias.
- Aos meu irmãos em Cristo que incessantemente oraram para a concretização desse sonho.
- Ao meu marido, Hudson Mafra pelo apoio e carinho.
- A minha orientadora prof^a. D.Sc. Glaucia Eliza Gama Vieira pela grande dedicação em ensinar, me proporcionando um crescimento inestimável do meu saber.
- Aos professores do Mestrado em Agroenergia, por dividirem com tanto entusiasmo os conhecimentos adquiridos em suas longas jornadas pelas estradas do conhecimento.
- Aos colegas da Pós Graduação pelo companheirismo.
- Aos colegas de trabalho do LEDBIO, Cleide, Sonaira, Radson, Murillo, Marcelo da Mata, Aderlânio, Vicente, Fábio, Wesley, Marcelo Mendes, Marilza e Ailton, pela ajuda não apenas na elaboração deste trabalho, mas também pelo crescimento pessoal.
- A Petrobras pelo fomento a realização deste trabalho.
- Ao CNPq pela bolsa concedida.
- A Companhia de Saneamento do Tocantins pelo fornecimento de amostras, essenciais a este estudo.
- A todos que de alguma forma contribuíram para este sonho.

EPÍGRAFE

*“Mas em todas estas coisas somos
mais do que vencedores, por Aquele
que nos amou”*

Bíblia Sagrada (Romanos 8:37)

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo avaliar o potencial de obtenção de bioóleo, bem como suas características combustíveis, obtido a partir de lodo residual doméstico adicionado de óxido de cálcio, proveniente do tratamento de esgoto doméstico em reator UASB, assim como do lodo residual formado por mistura de lodo doméstico digerido proveniente de reator UASB e de lodo doméstico não digerido, obtido do tratamento físico-químico de esgotos domésticos por flocculação com cloreto férrico, ambos coletados na ETE Vila União, localizada em Palmas-Tocantins. As amostras de lodo foram caracterizadas quimicamente por CG/EM, sendo encontrado em sua composição química: ácidos graxos, éter, compostos sulfurados, nitrogenados e aromáticos, além de lignina, celulose e hemicelulose. O lodo em sequência foi submetido a um processo de pirólise entre 300-600°C por 60 minutos, a vácuo, sendo obtido um rendimento em bioóleo que variou entre 3,45 e 5,74%. O bioóleo foi caracterizado quimicamente por CG/EM, sendo encontrados hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos aromáticos, ácidos graxos, nitrilas aromáticas e esteróides. As características físico-químicas do bioóleo foram determinadas, sendo detectado um alto poder calorífico no mesmo (34,5 MJ Kg⁻¹), o que aponta para a possibilidade de aplicação deste produto como biocombustível para produção de energia, bem como na indústria química a partir da separação de compostos de interesse como ácidos graxos, benzeno, naftaleno e nitrilas aromáticas. A análise de destilação simulada do bioóleo demonstrou que cerca de 33% do mesmo destila abaixo de 170°C. A aplicação do processo de pirólise aos lodos em estudo para obtenção de biocombustíveis mostra-se como uma importante alternativa de aproveitamento e agregação de valor a esses resíduos, transformando-os em matéria prima.

Palavras-chave: lodo de esgoto, pirólise, biocombustível e bioóleo.

ABSTRACT

This work has as objective evaluates the potential of biooil obtaining, as well as your combustible characteristics, obtained starting from sewage sludge added of oxide of calcium, originating from the treatment of wastewater in reactor UASB, as well as of the sewage sludge formed by a mixture of digested sewage sludge originating from reactor UASB and of domestic sewage sludge not undergone digestion, obtained of the physical-chemical treatment of wastewater for flakedecantation with ferric chloride, both collected in ETE Vila União, located in Palmas-Tocantins. The samples of the sewage sludge were characterized chemically by GC/MS, being found in your chemical composition: fatty acids, ether, composed sulfurated, nitrogenated and aromatic, besides lignin, cellulose and hemicellulose. The sewage sludge in sequence was submitted a pyrolysis process among 300-600°C for 60 minutes to vacuum, being obtained a biooil revenue that varied among 3,45-5,74%. The biooil was characterized chemically by GC/MS, being found hydrocarbons aliphatic, aromatic hydrocarbons, fatty acids, aromatic nitriles and steroids. The characteristics physical-chemistries of the biooil were certain, being detected a high calorific power (34,5 MJ Kg⁻¹), what appears for the possibility of application of this product as biofuel for production of energy, as well as in the chemical industry starting from the separation of composed of interest as fatty acids, benzene, naphthaline and aromatic nitriles. The analysis of simulate distillation of the biooil demonstrated that about 33% distils below 170°C. The application of the pyrolysis process to the sewage sludge in study, for obtaining of the biofuel, is an important use alternative and aggregation of value to the residues, transforming them in raw material.

Key words: sewage sludge, pyrolysis, biofuel e biooil.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS.....	xii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xiii
1. INTRODUÇÃO.....	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1 Tratamento anaeróbio de esgotos domésticos	20
2.2 Lodo doméstico	22
2.3 Pirólise de biomassa	23
2.3.1 Pirólise de lodo de esgoto.....	24
2.3.2 Bio-óleo pirolítico	28
3. OBJETIVOS.....	30
3.1 Gerais.....	30
3.2 Específicos.....	30
4. MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1 Caracterização físico-química das amostras de lodo de esgoto	31
4.2 Caracterização físico-química das amostras de lodo de esgoto:	32
4.3 Determinação do teor de hemicelulose, celulose e lignina das amostras de lodo residual	35
4.4 Determinação de metais pesados no lodo.....	36
4.5 Análise morfológica do lodo de esgoto por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	37
4.6 Análise do lodo por Difração de Raio-X (DRX)	37
4.7 Análise elementar do lodo (CHNS).....	37
4.8 Extração seqüencial sólido-líquido do lodo de esgoto	38
4.9 Densidade do lodo de esgoto	39
4.10 Determinação da composição química das amostras de lodo residual por espectrometria do infravermelho (FT-IR).....	40

4.11 Tratamento térmico das amostras de lodo residual	40
4.12 Caracterização química do bioóleo por CG/EM	41
4.13 Caracterização físico-química do bioóleo pirolítico de lodo de esgoto	42
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
5.1 Caracterização físico-química das amostras de lodo de esgoto	44
5.2 Tratamento térmico do lodo de esgoto	80
5.3 Balanço energético do processo pirolítico	84
5.3.1 Estimativa do Consumo de Energia na Pirólise	84
5.3.2 Valor de energia do bioóleo	86
5.4 Caracterização físico-química das amostras de bioóleo	90
5.4.1 Poder calorífico	90
5.4.2 Destilação Simulada por Cromatografia Gasosa	91
5.5 Caracterização química das amostras de bioóleo por CG/EM	91
6. CONCLUSÃO	104
7. TRABALHOS FUTUROS	105
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	106
ANEXO A	115
ANEXO B	129
ANEXO C	210

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Corte transversal de um reator UASB.....	21
Figura 2 - Desenho esquemático da ETE Vila União, localizada em Palmas, TO.	23
Figura 3 - Diagrama esquemático das etapas do trabalho experimental.	31
Figura 4 – Amostras de lodo de esgoto doméstico anaeróbico adicionado de óxido de cálcio (CaO) (Lodo 1 e Lodo 2) coletadas na ETE Vila União, em Palmas/TO.....	32
Figura 5 – Esquema do reator de pirólise em bancada: (1) Entrada do gás N ₂ ; (2) forno; (3) substrato; (4) lâ de vidro; (5) refrigerador; (6) saída de gás; (7) lavagem dos gases; (8) funil de separação; (9) bioóleo; (10) controlador de temperatura.....	41
Figura 6 – Porcentagem de hemicelulose, celulose e lignina na amostra do Lodo 2.....	47
Figura 7 – Imagens do Lodo 2 obtidas por microscopia eletrônica de varredura MEV: a) com magnitude de 200X; b) com magnitude de 500X.	49
Figura 8 - Porcentagem de Carbono, hidrogênio e nitrogênio em diferentes amostras de lodo doméstico anaeróbico.....	51
Figura 9 – a) Cinzas obtidas da combustão a 815°C da amostra do Lodo 1; b) Cinzas obtidas da combustão a 815°C da amostra do Lodo 2.....	53
Figura 10 – Difratoograma da amostra do Lodo 1.....	55
Figura 11 – Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra de lodo de esgoto anaeróbico livre de CaO.	57
Figura 12 – Cromatograma do padrão de ácido hexanóico derivatizado com MSTFA.	59
Figura 13 – Derivatização do ácido hexanóico com MSTFA.	60
Figura 14 – Co-produtos formados na análise por CG/EM do padrão de ácido hexanóico derivatizado com MSTFA.....	62
Figura 15 – Cromatograma do extrato polar do Lodo 1.....	63
Figura 16 – Cromatograma do extrato polar do Lodo 2.....	64
Figura 17 - 1-(3-metilbutil)-2,3,4,6-tetrametilbenzeno, substância identificada no tempo de retenção 5,739 min.	65
Figura 18 – Trimetilsilil éster de ácido dodecanóico, substância identificada no tempo de retenção 10,706 min.	66

Figura 19 - 9-metóxi, 2-Nonanona, substância identificada no tempo de retenção 9,570 min.	67
Figura 20 – Enxofre hexatômico, substância identificada no tempo de retenção 10,084 min.	68
Figura 21 - N,N-dimetil,1-Heptadecanamina, substância identificada no tempo de retenção 11,152 min.	69
Figura 22 – Cromatograma do extrato apolar do Lodo 1.	73
Figura 23 – Cromatograma do extrato apolar do Lodo 2.	74
Figura 24 - 1,(3-Metilbutil)-2,3,4,6-tetrametilbenzeno, substância identificada no tempo de retenção 5,741 min.	75
Figura 25 - n-Butilamina, N,N-bis(trimetilsilil), substância identificada no tempo de retenção 5,796 min.	76
Figura 26 – Bis(trimetilsilil) metil éster de ácido propanodióico, substância identificada no tempo de retenção 6,017 min.	77
Figura 27 - 2-[(trimetilsilil)amino]-, trimetilsilil éster de ácido benzóico, substância identificada no tempo de retenção 10,746 min.	78
Figura 28 – Produtos obtidos na pirólise do Lodo 1: a) Destilado; b) bioóleo; c) fração sólida.	83
Figura 29 – Produtos obtidos na pirólise do Lodo 2: a) Destilado; b) bioóleo; c) fração sólida.	83
Figura 30 – Comparação entre os rendimentos em bioóleo citados no presente trabalho e no estudo de Pedroza <i>et al.</i> (2010).	88
Figura 31 – Cromatograma da amostra de Bioóleo 1.	92
Figura 32 – Cromatograma da amostra de Bioóleo 2.	93
Figura 33 – Formação de hidrocarbonetos alifáticos saturados e insaturados a partir de ácidos graxos.	101
Figura 34 – Formação de nitrilas a partir de ácidos graxos aromáticos e aminas.	102
Figura 35 – Reação química de ácidos graxos com aminas na formação de nitrilas.	102
Figura 36 - Mecanismo completo das reações de pirólise dos triacilglicerídeos.	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Balanço energético entre diferentes processos de disposição do lodo residual. .	28
Tabela 2 – Teor de umidade, cinzas, material volátil e carbono fixo das amostras do lodo em estudo (Lodo 1 e Lodo 2).....	44
Tabela 3 – Teor de material volátil de amostras de lodo doméstico anaeróbico sem a adição de óxido de cálcio.	46
Tabela 4 - Análise elementar CHNS (Lodo 1)	50
Tabela 5 – Teor de cinzas de amostras de lodo doméstico anaeróbico sem a adição de óxido de cálcio.	52
Tabela 6 – Análise química de metais no lodo anaeróbico livre de óxido de cálcio.....	53
Tabela 7 – Características químicas dos minerais encontrados na amostra do Lodo 1.	56
Tabela 8 – Co-produtos formados na análise por CG/EM do padrão de ácido hexanóico derivatizado com MSTFA.....	61
Tabela 9 – Compostos químicos identificados no extrato polar do Lodo 1, seus respectivos tempos de retenção e fragmentos característicos.	70
Tabela 10 – Compostos químicos identificados no extrato polar do Lodo 2, seus respectivos tempos de retenção e fragmentos característicos.	71
Tabela 11 – Compostos químicos identificados no extrato apolar do Lodo 1, seus respectivos tempos de retenção e fragmentos característicos.	79
Tabela 12 – Compostos químicos identificados no extrato apolar do Lodo 2, seus respectivos tempos de retenção e fragmentos característicos.	79
Tabela 13 - Balanço de massa da pirólise lenta em bancada da amostra do Lodo 1 e do Lodo 2.....	80
Tabela 14 – Balanço energético do processo pirolítico do Lodo 1 e do Lodo 2.....	87
Tabela 15 – Valor econômico líquido do bioóleo obtido em processo de pirólise de lodo de esgoto.....	88
Tabela 16 – Poder calorífico de bioóleos de diferentes biomassas.	90
Tabela 17 – Compostos químicos identificados no Bioóleo 1 e seus respectivos tempos de retenção e fragmentos característicos.	95
Tabela 18 – Compostos químicos identificados no Bioóleo 2, seus respectivos tempos de retenção e fragmentos característicos.	98

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

%	percentual
°C	graus celsius
CaO	óxido de cálcio
CG/EM	cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas
ETE	Estação de Tratamento de Esgotos
g	grama
Kg	quilograma
MJ Kg ⁻¹	Megajoule por quilograma
USEPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
m	metros
MSTFA	N-Methyl-N-(trimethylsilyl)trifluoroacetamide)
cm ²	centímetros quadrados
Kgf	Quilograma força
TEP	Tonelada Equivalente de Petróleo
LTC	<i>Low Temperature Conversion</i>
NO _x	Óxidos nitrosos
SO _x	Óxidos sulfurosos
K	Kelvin
SANEPAR	Companhia de Saneamento do Paraná
min	minutos
PAH	<i>Polycyclic aromatic hydrocarbons</i>
UFT	Universidade Federal do Tocantins

PPG	Programa de Pós Graduação
CENPES	Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello
mL	mililitro
L	Litro
mm	milímetro
NBR	Norma Brasileira
FDA	Fibra Detergente Ácido
FDN	Fibra Detergente Neutro
μL	microlitro
ASTM	<i>American Society for Testing and Material</i>
mmHg	miligramas de mercúrio
CaCO ₃	Carbonato de cálcio
FeCl ₃	Cloreto Férrico
ton	Tonelada
SANEATINS	Companhia de Saneamento do Estado do Tocantins
UASB	<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i>
PEI	Ponto Inicial de Ebulição
m/m	massa/massa
CG-EM-IE	Cromatógrafo gasoso acoplado a Espectrômetro de massas com analisador de Impacto de Elétrons
FT- IR	<i>Fourier Transform Infrared Spectrophotometer</i>
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
DRX	Difração de Raios-X

ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
OPEP	Organização dos Países Exportadores de Petróleo
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas

1. INTRODUÇÃO

Lodo é o termo utilizado para os sólidos gerados durante o processo de tratamento de esgotos (MIKI *et al.*, 2002), e seu processamento e disposição pode ser considerado o problema mais complexo com que a engenharia sanitária se depara, sendo o custo para seu tratamento e disposição final da ordem de 20 a 40% do custo operacional de uma Estação de Tratamento de Esgotos (ETE). Recentemente, essa problemática tem se agravado com a ampliação da quantidade de esgotos tratados no Brasil, e embora a tendência seja a aplicação de tecnologias que refletem em menor produção de lodo, não se pode descartar o emprego dos sistemas convencionais, que sabidamente geram quantidades apreciáveis de lodos (TSUTIYA, 2002).

A disposição do lodo em leitos de secagem, embora sendo uma alternativa barata, tem o inconveniente de ter sua capacidade esgotada em um curto espaço de tempo. Desta forma, soluções de mais longo prazo e mais adequadas passam a receber maior atenção. A preocupação com as formas de disposição a serem utilizadas para esse tipo de resíduo sólido se dá em virtude da sua grande problemática ambiental e sanitária, decorrentes das suas características químicas e biológicas (BORANGA, 2002).

Além da preocupação relacionada à destinação dos resíduos sólidos, nos últimos anos o mundo tem se atentando para a problemática energética advinda do crescimento exagerado das demandas de energia no mundo e da considerável escassez de investimentos no setor nos últimos anos. Nesse contexto, o uso do lodo residual para obtenção de energia tem sido alvo de pesquisas nos últimos anos, principalmente através da aplicação direta em fornos e em processos de pirólise.

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

Segundo Goldemberg & Moura (2005), a energia é um ingrediente essencial para o desenvolvimento, onde o consumo de energia per capita pode ser usado como um indicador da importância dos problemas que afetam os países menos desenvolvidos, onde se encontram 70% da população mundial.

Na maioria dos países, nos quais o consumo de energia comercial per capita está abaixo de uma tonelada equivalente de petróleo (TEP) por ano, as taxas de analfabetismo, mortalidade infantil e fertilidade total são altas, enquanto a expectativa de vida é baixa. Sendo assim, ultrapassar a barreira de 1 TEP/capita é essencial para o desenvolvimento, onde se observa que à medida que o consumo de energia comercial *per capita* aumenta para valores acima de 2 TEP (ou mais), como é o caso dos países desenvolvidos, as condições sociais melhoram consideravelmente (GOLDEMBERG & MOURA, 2005).

O petróleo alimentou a maior parte do aumento do consumo global de energia desde a Segunda Guerra Mundial. Em 1950, o petróleo era responsável por menos de um terço do uso de energia mundial e hoje esta parcela já é de quase metade do total. O baixo custo do petróleo e a sua adaptabilidade para diversos usos – de aquecimento, a transporte e produção de energia elétrica - o tornaram a escolha mais adequada para uma economia em expansão (HINRICHS, 2009).

Em dólares com valor constante, o preço real do petróleo diminuiu durante as décadas de 1950 e 1960, estimulando um rápido incremento na sua taxa de uso. Durante a fase inicial desta expansão, a maior parte da produção de petróleo era controlada por grandes companhias multinacionais (HINRICHS, 2009).

Contudo, os países produtores passaram a exercer pressão por um maior controle das operações, e então um cartel de países produtores chamado de Organização dos Países Exportadores de Petróleo (Opep) foi formado em 1960 e sua influência aumentou por causa das mudanças políticas e devido à crescente demanda global por petróleo. Como os países da Opep aumentaram a sua participação no mercado de venda de petróleo no início da década de 1970, eles começaram a estabelecer seus próprios preços para as exportações de petróleo e tomaram o controle das mãos das companhias estrangeiras. Diversos eventos ocorridos na década de 1970 e no início da década de 1980 provocaram uma série

de repentinos aumentos nos preços do petróleo, que tenderam a permanecer efetivos mesmo após a mudança do cenário político (HINRICHS, 2009).

Diante do cenário exposto acima, pesquisar outros tipos de alternativas energéticas ao uso do petróleo mostra-se de extrema importância, por proporcionar a um país maior diversificação de sua matriz energética e conseqüentemente maior segurança energética.

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 de longo prazo, econômica e ambientalmente viável, que tem como vantagens o fato de prevenir impactos ambientais futuros, advindos da disposição incorreta do lodo de esgoto no meio ambiente, além de possibilitar a obtenção de um produto de valor econômico, como o bioóleo combustível, transformando assim um resíduo a ser descartado em matéria-prima. Desta forma, este tipo de alternativa resolveria então dois problemas simultâneos: de disposição do lodo de esgoto das ETEs (de ordem ambiental) e de geração de energia (de ordem sócio-econômica) (VIEIRA, 2000).

Na cidade de Palmas - TO, a Estação de Tratamento de Esgotos denominada Vila União, de responsabilidade da Companhia de Saneamento do Tocantins (SANEATINS), gera mensalmente no processo de tratamento anaeróbico dos esgotos domésticos, através de reatores UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor*) entre 33,6 e 50 m³ de lodo digerido. Após o descarte do lodo contido no reator UASB, o mesmo é encaminhado a um leito de secagem, onde permanece até o seu desaguamento e secagem, de onde é retirado e disposto em uma área localizada dentro da ETE, recebendo em seguida a adição de óxido de cálcio (CaO) (SANEATINS, 2008).

Em outro leito de secagem, localizado nessa mesma ETE, são dispostos lodos provenientes da ETE Prata, resultado do tratamento físico-químico por flocodecantação com cloreto férrico (FeCl₃) dos esgotos domésticos da cidade de Palmas-TO. Após processo de desaguamento e secagem, este lodo é removido do leito de secagem, sendo disposto em um local dentro da ETE Vila União, onde recebe a adição de CaO.

Desta forma, o estudo da aplicação do processo de pirólise lenta a esses tipos de resíduos produzidos em Palmas-TO, para obtenção de biocombustíveis, mostra-se como uma importante alternativa de aproveitamento e agregação de valor aos mesmos ao transformá-lo em matéria-prima de processo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Tratamento anaeróbio de esgotos domésticos

A composição e a concentração dos constituintes do esgoto dependem até certo ponto dos hábitos da população contribuinte (VAN HAANDEL, 1994).

Geralmente, o esgoto sanitário é composto de mais de 99,9% de água, sendo o restante (menos de 0,1%) composto de matéria em suspensão e dissolvida (em estado coloidal e em solução), orgânica e inorgânica, bem como microrganismos. Estes materiais conferem ao esgoto qualidade física, química e biológica que são características do esgoto sanitário (SOBRINHO, 2002).

Para que o esgoto não cause problemas ambientais e de saúde pública, é necessário que seja tratado antes do lançamento nos corpos receptores (AISSE *et al.*, 1999). Desta forma, seu tratamento deve incluir a redução de:

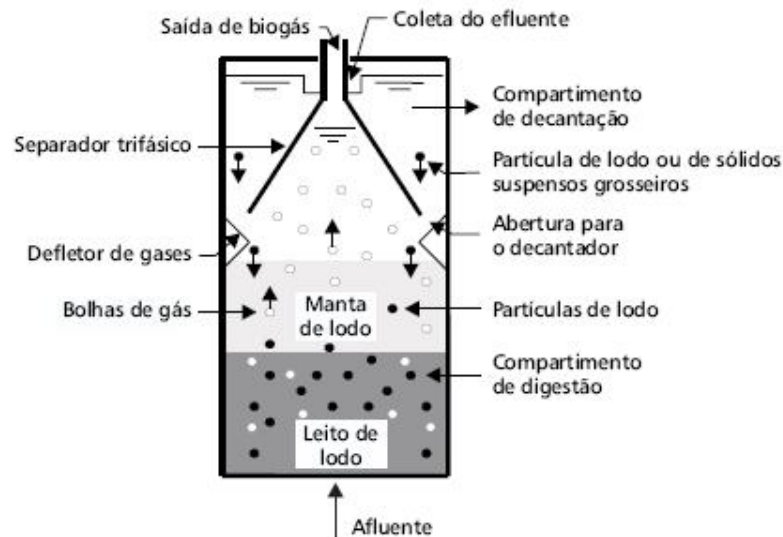
- Sólidos em suspensão:
- material orgânico (biodegradável);
- nutrientes (nitrogênio e fósforo) e
- organismos patogênicos (VAN HAANDEL & LETTINGA, 1994).

A remoção do material orgânico em esgotos domésticos é quase, invariavelmente, realizada por meio de processos biológicos, por serem estes naturais, e, portanto, mais baratos e mais confiáveis do que outros. Nestes sistemas biológicos de tratamento de esgoto, normalmente as bactérias são as responsáveis pela degradação ou estabilização da matéria orgânica, sendo, em sua maioria, heterotróficas, o que significa que usam o material orgânico tanto como fonte material quanto, também, como fonte de energia (VAN HAANDEL & CAVALCANTI, 2001).

Quando o material orgânico é utilizado como fonte de energia, ele é transformado em produtos estáveis num processo chamado catabolismo. No processo denominado anabolismo o material orgânico se transforma, e é incorporado na massa celular. Ambos os processos são interdependentes e sempre ocorrem simultaneamente (VAN HAANDEL & LETTINGA, 1994).

Segundo Chernicharo (1997), todos os compostos orgânicos biodegradáveis presentes no esgoto doméstico podem ser degradados pela via anaeróbia, onde um consórcio de diferentes tipos de microrganismos, na ausência de oxigênio molecular, promove a transformação de compostos orgânicos complexos (carboidratos, proteínas e lipídios) em produtos mais simples como metano (CH_4) e gás carbônico (CO_2) (FORESTI *et al.*, 1999).

O reator UASB pode ser definido com uma unidade de tratamento que possui em sua parte inferior uma câmara de reação, onde se desenvolve um manto de lodo com alta concentração de microrganismos anaeróbios, que é atravessado pelo esgoto, em fluxo ascendente, onde a matéria orgânica é utilizada por esses microrganismos, produzindo gases (CO_2 e CH_4) e novos microrganismos, resultando em uma mistura de sólidos suspensos, líquido e gás, que sobe pelo reator, onde encontra-se uma zona de decantação, separada da câmara de reação, e uma câmara de gás, **Figura 1** (SOBRINHO, 2002).



Fonte: CHERNICARO *et al.* (1999).

Figura 1 - Corte transversal de um reator UASB.

2.2 Lodo doméstico

Os sistemas de tratamento de esgotos geram um resíduo sólido, denominado genericamente de lodo de esgoto, em quantidade e qualidade variável em função das características intrínsecas do esgoto de origem e do tipo de tratamento dado ao mesmo. As estações de tratamento que recebem o esgoto bruto em decantadores primários geram o “lodo primário”, composto pelos sólidos sedimentáveis do esgoto bruto. Na etapa biológica de tratamento, tem-se o assim denominado “lodo biológico ou lodo secundário”, que é a própria biomassa que cresceu à custa do alimento fornecido pelo esgoto afluyente (ANDREOLI & PINTO, 2001; ANDREOLI *et al.*, 2001).

Todos os sistemas biológicos de tratamento de esgoto produzem lodo de excesso (sólidos que acumulam no sistema de tratamento e que devem ser descarregados com uma determinada frequência). O lodo de excesso é uma mistura de sólidos inorgânicos e orgânicos. O lodo inorgânico se origina da floculação de sólidos inorgânicos em suspensão. O lodo orgânico se compõe de uma fração de massa bacteriana viva e outra de sólidos voláteis suspensos sem atividade biológica, que provêm da floculação de sólidos orgânicos inertes no afluyente e do decaimento das bactérias: o resíduo endógeno (VAN HAANDEL & LETTINGA, 1994).

O lodo doméstico anaeróbio objeto do presente estudo é originado no processo de tratamento dos esgotos domésticos da cidade de Palmas-TO, realizado na ETE – Vila União. Nesta estação o tratamento dos esgotos domésticos se dá em três etapas: tratamento primário (grade, caixa de areia e caixa de gordura), tratamento secundário em um reator UASB e tratamento terciário em uma lagoa facultativa. Após essas três etapas de tratamento, o lodo descartado do reator UASB segue para o leito de secagem e o efluente tratado é lançado no Córrego Água Fria, **Figura 2.**

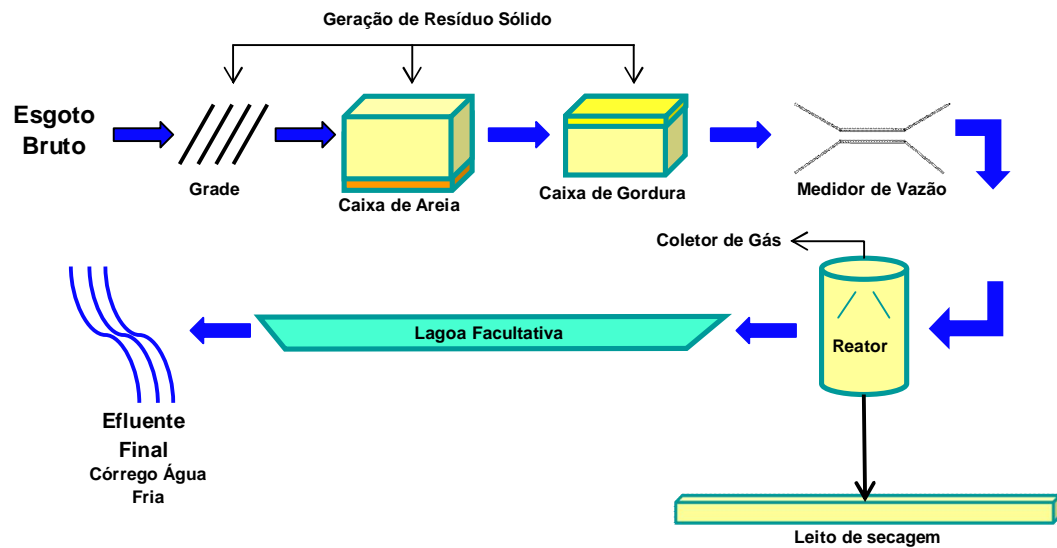


Figura 2 - Desenho esquemático da ETE Vila União, localizada em Palmas, TO.

O outro lodo doméstico, também objeto do presente estudo, é originado na ETE Prata, localizada na cidade de Palmas-TO, como resultado do tratamento físico-químico de esgotos domésticos através de flocculação, utilizando como agente floculante cloreto férrico. Neste processo, tanto os sólidos orgânicos, como os inorgânicos, suspensos e dissolvidos, são removidos do efluente através da formação de flocos que tendem a decantar.

2.3 Pirólise de biomassa

Os principais experimentos envolvendo pirólise com o objetivo de produzir combustível líquido a partir de biomassa ocorreram na Europa em 1970 (BRIDGWATER & PEACOCKE, 2000).

Tal processo consiste na decomposição química de biomassa, pelo calor, na ausência de ar, que provoca ruptura e recombinações de ligações químicas e de interações físicas, fracionando assim a estrutura molecular da biomassa, liberando compostos de carbono na forma líquida, sólida e gasosa, que poderão ser utilizados como combustíveis ou insumos químicos (DINIZ, 2005).

Em síntese, pode-se dizer que qualquer sistema de pirólise está baseado no princípio de fornecer calor à biomassa em ambiente inerte. A temperatura, a taxa de aquecimento, o tempo de permanência, o sistema de resfriamento e o tipo de biomassa utilizada são os principais responsáveis pelos rendimentos e composição dos produtos obtidos (VIEIRA, 2004).

Se o propósito da pirólise é maximizar o rendimento dos produtos líquidos, condições do processo como: baixas temperaturas, altas taxas de aquecimento e curtos tempos de residência, são requeridas. Por outro lado, quando o objetivo é produzir altos rendimentos de produtos gasosos, devem ser aplicadas no processo, altas temperaturas, baixas taxas de aquecimento e longos tempos de residência (DEMIRBAS, 2001).

Na pirólise originam-se fragmentos através de reações de desidrogenação, desidratação, desoxigenação e descarboxilação. Estes fragmentos, uma vez gerados, rearranjam-se em novos compostos através de reações de condensação, ciclicação e polimerização. Aromáticos também podem ser formados por condensação e ciclicação de fragmentos intermediários instáveis (SOLTES, 1983).

Durante a polimerização, ocorrem combinações de um grande número de moléculas de monômeros dando lugar a moléculas maiores. Os compostos mais propensos ao processo de polimerização são os não saturados, sendo as reações exotérmicas (SOLTES, 1983).

Devido ao processo de craqueamento há a formação de gases e líquidos de baixo peso molecular devido à transformação destrutiva de determinados compostos que aparecem nas primeiras fases da pirólise (ROCHA *et al.*, 2004).

Desta forma, grupos gerados pela decomposição de macromoléculas são convertidos através de reações que ocorrem em fase gasosa, em compostos formadores de bioóleo (DEMIRBAS, 2000).

2.3.1 Pirólise de lodo de esgoto

A conversão do lodo de esgoto em óleo combustível através do uso de reações pirolíticas é conhecida desde 1939. Entretanto, somente em 1982 houve um

avanço notável na compreensão dos mecanismos de conversão, devido os esforços dos pesquisadores alemães Bayer e Kuttubudin (TSUTIYA, 2002).

Tais pesquisadores desenvolveram um processo denominado de LTC (*Low Temperature Conversion*) com o objetivo de aproveitar lodo residual doméstico. Trata-se de um processo termoquímico, em atmosfera inerte, com uma faixa de temperatura oscilando entre 380-450°C, o que favorece a formação de produtos líquidos e sólidos ao contrário do que ocorre a altas temperaturas (BAYER *et al.*, 1980; BAYER & KUTUBUDDIN, 1988).

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

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

Temperaturas entre 275°C e 500°C têm sido utilizadas para a produção de bioóleo a partir de lodo de esgoto, pois altas taxas de aquecimento em temperaturas de aproximadamente 500°C favorecem a formação de óleo e minimizam a formação de fração sólida e gases (WERTHER & OGADA, 1999; BRIDGWATER, 1999).

Lutz *et al.*, (2000) estudaram a pirólise de três tipos de lodo de esgoto: digerido, ativado, e proveniente de uma lagoa de esgotos, sob uma temperatura de 380°C, tempo de residência de 3 horas, taxa de aquecimento de 10 K/min, e obtiveram os seguintes rendimentos em óleo pirolítico: 31,4% (lodo ativado); 11% (lodo digerido) e 14,2% (lodo de lagoa).

Vieira *et al.*, (2000) em seus estudos realizados com lodo residual de um indústria de bebidas, utilizando um reator pirolítico de conversão a baixa temperatura (LTC), modo batelada, regulado a 380 °C, e em atmosfera contínua de nitrogênio, obtiveram um rendimento em óleo entre 6 – 7%, carvão entre 40 - 50 %, gás entre

10 – 30% e água entre 20 – 35%. No entanto, ao utilizarem lodo proveniente de um sistema de lodos ativados de uma indústria de borracha obtiveram rendimentos em óleo entre 35-40%, carvão entre 43-55%, fração gasosa entre 3-12% e água entre 7 – 9%, nas mesmas condições de pirólise.

Menéndez *et al.*, (2004) estudaram a pirólise a 800°C, 200°C/min, em forno microondas, de lodo digerido anaerobicamente (38,1% de cinzas e 54,7% de matéria volátil), e alcançaram um rendimento em óleo de 2,5%, 20% de gases não condensáveis, 8,3% de fração sólida e 69,3% de fração aquosa.

Shen *et al.*, (2005) observaram que a pirólise de misturas de lixo decomposto com lodo de esgoto e cinzas em diferentes proporções, debaixo de temperaturas reacionais entre 400-550°C e tempos de retenção que variaram de 20 a 60 minutos, apresentou um máximo rendimento em óleo na mais alta temperatura e no menor tempo de retenção (550°C e 20 min), para a mistura na proporção de 60:40:50 (lixo: lodo: cinzas).

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 de 350-700°C/30-120 minutos, e 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. Tais resultados demonstraram as potencialidades do emprego do lodo de esgoto sanitário na produção de óleo combustível e de adsorventes de baixo custo (MOCELIN, 2007).

Kim & Parker (2008) ao estudarem o uso de zeólitas e de pré-tratamento ácido ou básico no aumento do rendimento em óleo na pirólise de lodo, observaram que a adição de zeólitas ao processo favorece a conversão de sólidos voláteis em gás maximizando o rendimento da fração gasosa.

O uso de pré-tratamento ácido ou básico na pirólise de lodo não provoca um aumento do rendimento em óleo por reduzir substancialmente a quantidade de sólidos voláteis (compostos orgânicos) que devem estar disponíveis para a conversão em óleo durante a pirólise (KIM & PARKER, 2008).

Altas taxas de aquecimento em temperaturas acima de 500°C tendem a favorecer a formação de gases, ao contrário das baixas taxas de aquecimento em baixas temperaturas que maximizam o rendimento da fração sólida (SÁNCHEZ *et al*, 2009).

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

Campbell & Bridle (1986) realizaram um estudo comparativo do percentual de energia recuperada em três tipos de disposição dada ao lodo residual: incineração, agricultura e conversão térmica (LTC), e observaram que o processo de conversão térmica (pirólise) apresenta o maior percentual de energia recuperada, seguido pela utilização agrícola do lodo, enquanto o processo de incineração não permite a recuperação de energia, além do inconveniente de requerer grande quantidade de energia no processo, e proporcionar a formação de combinações orgânicas tóxicas, como as dioxinas, **Tabela 1**.

Tabela 1 - Balanço energético entre diferentes processos de disposição do lodo residual.

Energia	Agricultura	Incineração	Conversão térmica (LTC)
Energia total do lodo			
MJ/h	17072	17072	17072
Energia dos produtos			
MJ/h			
Metano	4230	4230	0
Óleo	0	0	8327
Carvão, gases não condensáveis e água	0	0	5111
Lodo digerido	0	5414	0
Energia requerida			
MJ/h			
Reator			
MJ/h	0	12797	1739
Balanço energético			
MJ/h	4230	-3153	11699
Energia recuperada (%)	24,8	0	68,5

2.3.2 Bioóleo pirolítico

As características físico-químicas do lodo residual utilizado como matéria-prima são determinantes no rendimento e na composição química do bio-óleo produzido através da pirólise, viabilizando ou inviabilizando o reaproveitamento deste tipo de resíduo através deste processo (VIEIRA, 2004).

A pirólise de lodo doméstico ativado foi investigada por Shen & Zhang (2003) sob condições inertes, em reator de leito fluidizado, temperatura variando de 300 a

600°C e tempo de residência dos gases de 1,5 a 3,5 s, a fim de se maximizar o rendimento em óleo, que alcançou o seu máximo (30%) a 525°C, no tempo de residência de 1,5 s.

Diniz (2005) realizou a pirólise de casca de arroz, em atmosfera inerte de N₂, taxa de aquecimento de 15°C min⁻¹, e temperatura final de 420°C, e obteve entre 11,5 e 18% de um bioóleo cuja caracterização química apontou a predominância de compostos oxigenados, principalmente fenóis, tornando possível a sua utilização na produção de resinas, em substituição ao fenol petroquímico.

Santos (2007) alcançou na pirólise a 350°C de sebo bovino e de borra de soja, realizada com apenas uma batelada, rendimentos acima de 50% em biocombustível, constituído de uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, principalmente ácidos carboxílicos.

Rodrigues (2007) estudou três diferentes temperaturas de pirólise de óleo vegetal de soja (390, 405 e 420°C), a fim de verificar a temperatura ótima para a obtenção de um bioóleo cujas características atendessem às especificações para diesel de petróleo segundo a ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis) e verificou-se que o biocombustível produzido a 405°C foi o que melhor atendeu às especificações exigidas, sendo o mesmo constituído de hidrocarbonetos saturados, olefinas e aromáticos pesados, além de compostos oxigenados.

Acikgoz & Kockar (2007) realizaram a pirólise de linhaça (*Linum usitatissimum* L.) em atmosfera inerte de N₂, utilizando no processo uma temperatura entre 400-700°C, e obtiveram um rendimento máximo em bioóleo de 68,8% a 550°C.

Sánchez *et al.* (2009) estudaram o efeito da temperatura na composição do bioóleo pirolítico obtido a 350, 450, 550 e 950°C, em atmosfera inerte, taxa de aquecimento de 30 K min⁻¹, a partir de um lodo doméstico digerido anaerobicamente, e observaram que o máximo rendimento em óleo (13%) foi alcançado a 450°C, e à medida que a temperatura aumentou de 350 a 950°C, houve um aumento na concentração de hidrocarbonetos monoaromáticos, enquanto a concentração de fenóis e seus derivados alquílicos diminuiu.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Avaliar o rendimento e as características físico-químicas e químicas do bioóleo obtido a partir da aplicação do processo de pirólise lenta e baixa, em escala laboratorial, ao lodo residual digerido adicionado de óxido de cálcio, proveniente de reator UASB e ao lodo residual formado por uma mistura de lodo doméstico digerido proveniente de reator UASB e lodo doméstico não digerido contendo cloreto férrico (FeCl_3) e óxido de cálcio (CaO), obtidos na Estação de Tratamento de Esgotos Domésticos Vila União (ETE), localizada em Palmas-Tocantins.

3.2 Específicos

- Realizar a caracterização físico-química e química do lodo residual digerido contendo óxido de cálcio, proveniente de reator UASB e do lodo residual formado por uma mistura de lodo doméstico digerido, proveniente de reator UASB e lodo doméstico não digerido contendo cloreto férrico (FeCl_3) e óxido de cálcio (CaO), ambos coletados na ETE Vila União, localizada em Palmas-TO.
- Aplicar o processo de pirólise lenta, a baixas temperaturas, em escala laboratorial, aos lodos residuais em estudo e avaliar o rendimento e a composição química do bioóleo obtido.
- Caracterizar quimicamente e físico-quimicamente o bioóleo obtido.
- Calcular o balanço energético teórico do processo pirolítico.
- Avaliar o potencial de aplicação do bioóleo como biocombustível.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A **Figura 3** apresenta um diagrama esquemático mostrando as etapas principais do trabalho experimental.

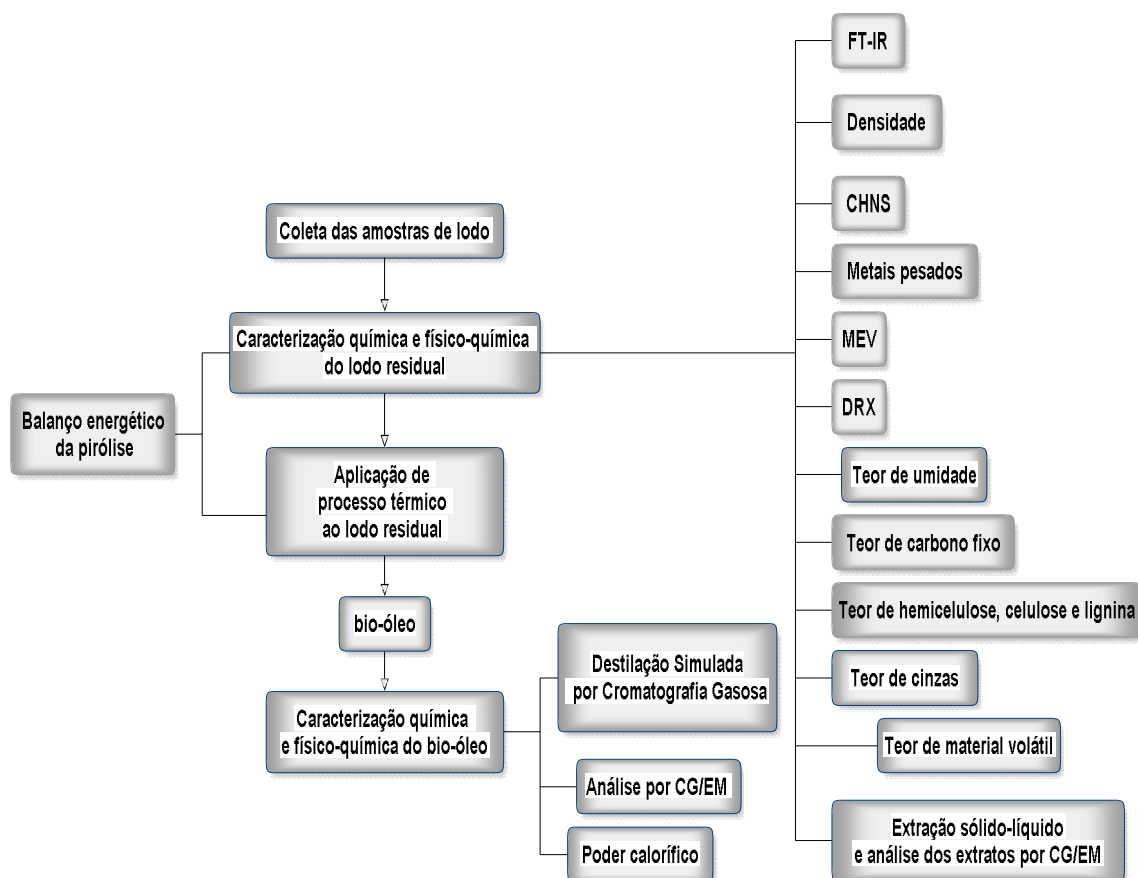


Figura 3 - Diagrama esquemático das etapas do trabalho experimental.

4.1 Coleta das amostras de lodo

A coleta das amostras de lodo da ETE Vila União foi realizada de acordo com a norma técnica **NBR 10007**. A área de coleta, local da ETE Vila União onde são armazenados os lodos retirados do leito de secagem, foi dividida em 6 subáreas iguais, de onde foram retiradas quantidades iguais de lodo, até uma profundidade de 15 cm, que foram então misturadas, formando uma amostra composta. Ambas as amostras de lodo (**Lodo 1** e **Lodo 2**) foram coletadas em meses distintos, sendo a primeira coletada no mês de setembro de 2008 e a segunda em outubro de 2008.

Como pode ser observado na **Figura 4**, o **Lodo 1** possui um aspecto avermelhado com algumas partes esbranquiçadas, devido ao fato da amostra ser formada por uma mistura de lodo doméstico digerido proveniente de reator UASB, lodo doméstico não digerido contendo cloreto férrico (FeCl_3) e óxido de cálcio (CaO).

O lodo doméstico não digerido contendo FeCl_3 é oriundo do tratamento físico-químico de esgotos domésticos através de flocudecantação, na qual se utilizou cloreto férrico (FeCl_3) como agente floculante. Este tipo de tratamento tem o inconveniente de produzir um lodo não digerido, que necessita da etapa de estabilização química com CaO .

O **Lodo 2** possui a característica de ser formado apenas por lodo doméstico anaeróbico, adicionado de CaO , proveniente de reator UASB.



Figura 4 – Amostras de lodo de esgoto doméstico anaeróbico adicionado de óxido de cálcio (CaO) (**Lodo 1** e **Lodo 2**) coletadas na ETE Vila União, em Palmas/TO.

4.2 Caracterização físico-química das amostras de lodo de esgoto:

Todas as análises físico-químicas de caracterização do lodo de esgoto foram realizadas em base úmida, sendo as amostras inicialmente trituradas mecanicamente 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.

- **Determinação do teor de umidade**

A determinação do teor de umidade em amostras de lodo usadas como matéria-prima em processos pirolíticos para a obtenção de bioóleo combustível se mostra importante pelo fato da umidade ter uma grande relação com a quantidade de energia a ser desprendida no processo de secagem da amostra, procedimento este de grande importância em processos termoquímicos e que tende a reduzir o saldo de energia ao final do processo.

Para a quantificação do teor de umidade das amostras de lodo, o método ISO-589-1981 foi utilizado. Sendo assim, 1 g da amostra composta de lodo em quatro repetições foi adicionada a um cadinho de porcelana com peso constante pré-determinado e aquecido em estufa à temperatura de 110°C durante uma hora, sendo em seqüência colocado em um dessecador por 15 minutos. O procedimento foi repetido até que a amostra chegasse a peso constante, sendo o teor de umidade calculado de acordo com a equação descrita abaixo:

$$\text{Umidade (\%)} = (A-B/C) \cdot 100$$

A = peso do cadinho + amostra

B = peso do cadinho + amostra após o aquecimento

C = peso da amostra

- **Determinação do teor de cinzas**

A determinação do teor de cinzas do lodo usado como matéria-prima no processo de pirólise tem como objetivo quantificar a percentagem em massa de

material inorgânico presente nas amostras e indiretamente o teor de matéria orgânica.

Para a realização da análise foi utilizado o método ISO-1171-1976, onde a amostra de lodo com 4 repetições foi aquecida a uma temperatura de 815°C por 30 minutos, e após esfriar em dessecador foi pesada, sendo o procedimento repetido até que a amostra chegasse a peso constante. O teor de cinzas foi calculado segundo a equação descrita abaixo:

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

A = peso do cadinho + cinzas

B = peso do cadinho vazio

C = peso da amostra inicial

- **Determinação do teor de material volátil**

A análise do teor de material volátil tem como objetivo determinar os compostos químicos que volatilizam a 900°C, compreendendo desta forma a matéria orgânica.

A determinação do teor de material volátil foi realizada segundo o método ISO-5623-1974, em que a amostra de lodo em duplicata foi aquecida em mufla a 900°C, na ausência de oxigênio, por 30 minutos, e após esfriar em dessecador, foi pesada, sendo o procedimento repetido até que a amostra chegasse a peso constante.

$$\% \text{ Material volátil} = (A-B/C).100$$

A = peso do cadinho + amostra

B = peso do cadinho + amostra após o aquecimento a 900°C

C = peso da amostra

- **Determinação do teor de carbono fixo**

O teor de carbono fixo mede a quantidade de carbono inorgânico na forma de CaCO_3 presente em uma amostra, sendo calculado por diferença, segundo a equação abaixo:

$$Cf = 100 - (U \% + CZ \% + MV \%)$$

Onde:

Cf = Carbono fixo (%)

U = Umidade (%)

CZ = Teor de cinza (%)

MV = Material volátil (%)

4.3 Determinação do teor de hemicelulose, celulose e lignina das amostras de lodo residual

A análise do teor de hemicelulose, celulose e lignina foi realizada nas amostras de lodo em estudo, tendo em vista a grande quantidade de fibras alimentares que são despejadas nos esgotos juntamente com os dejetos humanos, vindo a fazer parte do lodo ao final do processo de tratamento na ETE. Para a realização das análises foi utilizada a metodologia de Goering & Van Soest (1970).

O teor de hemicelulose das amostras de lodo foi calculado por diferença entre o teor de fibra em detergente ácido (FDA) e o teor de fibra em detergente neutro (FDN).

Para a determinação do teor de fibra em detergente ácido (FDA) e do teor de fibra em detergente neutro (FDN), a amostra de lodo seco ao ar (0,550 g) foi colocada no interior de um saco de TNT (trinitrotolueno), previamente seco em estufa a 105°C por 20 a 30 min. O saco de TNT com a amostra foi selado e levado

ao equipamento ANKOM, ao qual foi adicionada a solução de FDN ou de FDA (dependendo da análise) até a submersão das amostras. Quando a temperatura do aparelho alcançou 100°C marcou-se 1 hora. Decorrido o tempo, as amostras foram lavadas em 3 banhos de água destilada fervida sob agitação, por 5 min cada lavagem. Depois de lavadas, as amostras foram levadas à estufa permanecendo por 4 horas a 105°C. Em seguida os sacos foram colocados em um dessecador por 30 min e depois pesados. O teor de FDA e de FDN foi calculado segundo as equações abaixo:

$$\% \text{ FDA OU } \% \text{ FDN} = \frac{(\text{saco de TNT} + \text{FDA}) - \text{saco de TNT seco}}{\text{Peso da amostra de lodo}} \times 100$$

Para a determinação do teor de lignina, o saco de TNT contendo a amostra de lodo digerida em solução de detergente ácido foi levado à estufa por 3 horas, sendo em seguida colocado de molho em uma solução de Klason (ácido sulfúrico 72%) por 3 horas a 15°C, sendo misturada a cada hora. Em sequência, os sacos foram lavados 3 vezes com água destilada, sendo colocados de molho em acetona por 3 min. Depois de secos ao ar, os sacos foram levados à estufa por 3 horas e deixados no dessecador por 30 min, sendo em seguida pesados. O teor de lignina correspondeu ao material que sobrou após a extração com solução detergente ácido e ácido sulfúrico 72% (solução de Klason).

A celulose pode ser calculada por diferença entre o teor de fibra detergente ácido e o teor de lignina da amostra de lodo.

4.4 Determinação de metais pesados no lodo

A determinação do teor de metais pesados presentes na amostra de lodo de esgoto foi realizada pela técnica ICP - OES (espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado), segundo o método 6010, da *United States Environmental Protection Agency* (U.S.EPA), tendo sido utilizado o espectrômetro ICP-OES, modelo ICAP 6000 da Thermo Scientific.

Para a leitura do teor de metais no espectrômetro, primeiramente a amostra foi digerida, sendo utilizadas 100 e 200 mg de lodo, as quais foram adicionados 6 mL de água régia (HCl:HNO₃, 3:1, v/v), permanecendo em repouso por 16 h, visando a pré-digestão. A seguir, iniciou-se a digestão em bloco com a elevação gradual da temperatura até 180 °C. A amostra foi digerida até restar cerca de 1 mL de ácido.

Em seguida, foi construída uma curva de calibração com soluções de concentração conhecida de cada analito (metal) em estudo. Para cada metal, foram utilizados 6 padrões de concentrações diferentes.

4.5 Análise morfológica do lodo de esgoto por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O aspecto estrutural das amostras de lodo de esgoto foi determinado utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV) de marca Philips, modelo XL30-ESEM.

4.6 Análise do lodo por Difração de Raio-X (DRX)

Com o objetivo de identificar os compostos cristalinos presentes no lodo, o mesmo foi analisado em um Difratorômetro de Raio-X, modelo XRD-6000, da marca SHIMADZU.

4.7 Análise elementar do lodo (CHNS)

A amostra de lodo foi submetida a um processo de análise do conteúdo de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre, através de um Analisador Elementar CHNOS, Modelo EA 1110 CHNS-O, Marca CE Instruments.

4.8 Extração sequencial sólido-líquido do lodo de esgoto

Com o objetivo de caracterizar os compostos orgânicos presentes no lodo bruto, foi realizada uma extração sólido-líquido com soxhlet do mesmo, segundo metodologia proposta por Vieira (2000), sendo obtido um extrato polar e um apolar, de acordo com o solvente utilizado (álcool 99,5% e hexano).

No procedimento, 30 g de amostra de lodo foram pesadas e submetidas a uma extração seqüencial sólido-líquido com soxhlet por 12 h, utilizando como solvente primeiramente etanol 99,5% (190 mL) e logo após hexano P.A (190 mL). Ao final de cada etapa da extração, o solvente foi evaporado em rota-evaporador, sendo obtidos os respectivos extratos polares e apolares.

Em seqüência, os extratos foram caracterizados quimicamente por CG/EM, sendo primeiramente derivatizados com MSTFA (N-Methyl-N-(trimethylsilyl)trifluoroacetamide), segundo metodologia proposta por Little (1999).

No processo de derivatização, às amostras (3 mg) dos extratos apolares do lodo foram adicionados MSTFA (0,5 mL) e diclorometano (0,5 mL), enquanto às amostras (3 mg) dos extratos polares foram adicionados MSTFA (0,5 mL) e hexano (0,5 mL), sendo as misturas mantidas em banho-maria a 60°C por 20 minutos.

Após a derivatização, todas as amostras dos extratos foram imediatamente injetadas em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas por impacto de elétrons e analisador íon trap (CG-EM-IE-Ion trap), equipamento Varian 2200.

Para a realização das análises foi utilizado hélio como gás de arraste, com fluxo na coluna de 1 mL min⁻¹; temperatura do injetor: 250°C, split 1:100; coluna capilar (30 m x 0,25 mm) com fase estacionária VF-5ms (5% fenil, 95% dimetil polisiloxano 0,25 µm). A seguinte programação de temperatura do forno foi utilizada nas análises: isoterma a 60°C por 1 min, de 60 a 210°C (taxa de aquecimento de 15 °C min⁻¹, isoterma por 4 min), de 210 a 260 °C (taxa de aquecimento de 15°C min⁻¹) e de 260 a 300°C (taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹, isoterma final por 2,67 min). No espectrômetro de massas as temperaturas do manifold, íon trap e da linha de

transferência foram de 60, 190 e 200 °C, respectivamente. Para a injeção da amostras foi utilizado injetor automático CP – 8400.

4.9 Densidade do lodo de esgoto

Com o objetivo de determinar a produção mensal em massa (Kg) de lodo anaeróbio proveniente de reator UASB, da ETE Vila União, partindo-se de dados de produção mensal em volume (m³), realizou-se a análise de densidade absoluta ou massa específica do mesmo (Kg/m³).

Os dados de produção mensal em massa (Kg) do lodo anaeróbio da ETE Vila União permitem estimar a futura produção mensal de bioóleo combustível ao se aplicar processo pirolítico ao mesmo, partindo-se dos dados de rendimento médio de bioóleo obtido no presente trabalho.

Para a realização da análise, adaptou-se a metodologia proposta pela Embrapa (1997), utilizada na determinação da densidade real de solos.

Desta forma, pesou-se 20 g de amostra de lodo de esgoto seco, que foram transferidos para um balão volumétrico de 50 mL, adicionando-se em seguida com auxílio de uma bureta, 20 mL de álcool 70%, agitando-se bem para que o álcool penetrasse melhor na amostra de lodo, expulsando assim o ar.

O balão volumétrico contendo a amostra foi mantido em repouso por 15 minutos, sendo submetido à agitação novamente. Finalmente, completou-se o volume do balão volumétrico com álcool.

A densidade do lodo de esgoto pode ser obtida a partir dos cálculos abaixo:

$$D_r = m/(V_b - V_a)$$

Onde:

D_r = Densidade real (g/mL)

m = massa da amostra (g)

V_b = volume do balão volumétrico (mL)

V_a = volume de álcool gasto para completar o balão volumétrico (mL)

4.10 Determinação da composição química das amostras de lodo residual por espectrometria do infravermelho (FT-IR)

A fim de identificar os grupos funcionais dos compostos orgânicos presentes no lodo de esgoto, as amostras foram analisadas por espectrometria do infravermelho (FT-IR).

Os espectros de infravermelho abrangendo a região de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ foram obtidos em Espectrofotômetro FTIR, Thermo Nicolet, modelo Nexus 470, à temperatura ambiente, em pastilhas sólidas, e com resolução de 4 cm^{-1} e 32 scans/min.

4.11 Tratamento térmico das amostras de lodo residual

Para obtenção do bioóleo combustível, as amostras de lodo de esgoto foram submetidas a um processo de pirólise à vácuo em bancada durante 1 hora. Para a realização do procedimento, um manômetro foi conectado a linha de vácuo para que a pressão fosse controlada do decorrer de todo o processo. No início da pirólise, a pressão foi ajustada para $-0,6 \text{ Kgf/cm}^2$ e no decorrer do processo a pressão foi reduzida para $-0,1 \text{ Kgf/cm}^2$ com o objetivo de reduzir a perda de gases. A temperatura inicial do processo pirolítico se deu a 300°C , aumentando gradativamente até 600°C no decorrer do procedimento.

No decorrer do processo pirolítico, coletou-se os destilados (bioóleo, fração aquosa e emulsão água/óleo), e ao final, realizou-se o balanço mássico dos produtos obtidos. Na **Figura 5**, pode-se visualizar o esquema do reator de pirólise usado no presente trabalho.

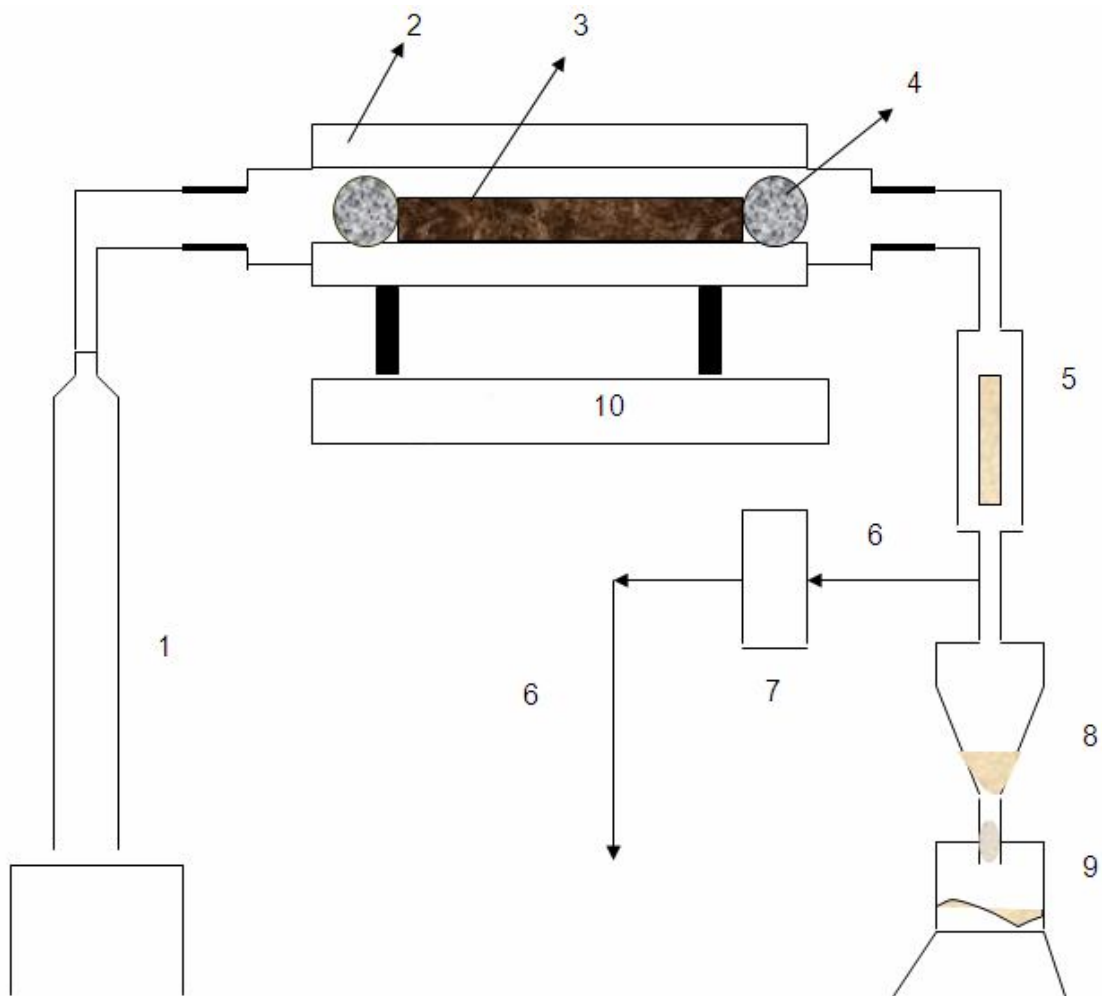


Figura 5 – Esquema do reator de pirólise em bancada: (1) Entrada do gás N_2 ; (2) forno; (3) substrato; (4) lã de vidro; (5) refrigerador; (6) saída de gás; (7) lavagem dos gases; (8) funil de separação; (9) bioóleo; (10) controlador de temperatura.

4.12 Caracterização química do bioóleo por CG/EM

Inicialmente as amostras de bioóleo foram derivatizadas com MSTFA, segundo metodologia proposta por Little (1999).

No processo de derivatização, as amostras de bioóleo (3 mg) foram misturadas em um vial com MSTFA (0,5 mL) e hexano (0,5 mL), sendo então mantidas em banho-maria a 60°C por 20 minutos.

Em seguida foram analisadas através de um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas por impacto de elétrons e analisador íon trap (CG-EM-IE-Ion trap), equipamento Varian 2200.

Para a realização das análises foi utilizado hélio como gás de arraste com fluxo na coluna de 1 mL min⁻¹; temperatura do injetor: 250°C, split 1:100; coluna capilar (30 m x 0,25 mm) com fase estacionária VF-5ms (5% fenil, 95% dimetil polisiloxano 0,25 µm). A seguinte programação de temperatura do forno foi utilizada nas análises: isoterma a 60°C por 1 min, de 60 a 210°C (taxa de aquecimento de 15 °C min⁻¹, isoterma por 4 min), de 210 a 260 °C (taxa de aquecimento de 15°C min⁻¹) e de 260 a 300°C (taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹, isoterma final por 2,67 min).

No espectrômetro de massas as temperaturas do manifold, íon trap e da linha de transferência foram de 60, 190 e 200 °C, respectivamente. Para a injeção da amostras foi utilizado injetor automático CP – 8400.

4.13 Caracterização físico-química do bioóleo pirolítico de lodo de esgoto

- **Poder calorífico**

A energia liberada em um processo de combustão normalmente é quantificada pelo poder calorífico de um combustível, definido como a quantidade de calor desprendido pela combustão completa de uma unidade de volume ou massa do combustível. Sendo assim, o poder calorífico do bioóleo foi determinado de acordo com o método ASTM D 240-09, utilizando o calorímetro Parr, modelo 1241, em atmosfera de oxigênio sob alta pressão.

- **Destilação Simulada por Cromatografia Gasosa**

O principal objetivo da destilação simulada é simular um processo de destilação através da cromatografia gasosa, onde um cromatógrafo a gás funciona como uma unidade de microdestilação altamente eficiente. Tem como premissa básica o fato de que os componentes da amostra analisada eluem da coluna cromatográfica em ordem crescente de pontos de ebulição (ABBOTT, 1983; DURAND et al., 1998).

Desta forma, uma carga de 3654,0 mL de bioóleo foi fracionada em uma unidade de destilação automática, segundo o método ASTM D 2892-95, com razão de refluxo de 5:1, à pressão atmosférica, até que a temperatura atingisse 170°C. O processo continuou à pressão reduzida de 100 mmHg até 370°C, e acima desta temperatura. Em cada faixa de temperatura foi determinado o rendimento em massa de bioóleo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização química e físico-química das amostras de lodo de esgoto

Inicialmente realizou-se os experimentos de caracterização físico-química das amostras de lodo em estudo (**Lodo 1** e **Lodo 2**), sendo observado para a determinação de teor de umidade, cinzas, material volátil e carbono fixo, os percentuais descritos na **Tabela 2**.

Tabela 2 – Teor de umidade, cinzas, material volátil e carbono fixo das amostras do lodo em estudo (**Lodo 1** e **Lodo 2**).

Amostra	Repetição	Umidade (%)	Cinzas (%)	Material volátil (%)	Carbono fixo (%)
Lodo 1	1	11,32	46,41	40,33	1,94
	2	11,34	46,15	40,57	1,94
	3	11,75	45,89	-	-
	4	11,45	46,16	-	-
Media aritmética		11,47	46,15	40,45	1,94
Desvio padrão		0,20	0,21	0,17	0,00
CV (%)		1,73	0,46	0,42	0,00
Amostra	Repetição	Umidade (%)	Cinzas (%)	Material volátil(%)	Carbono fixo (%)
Lodo 2	1	24,01	45,35	25,14	5,5
	2	24,44	44,13	26,18	5,25
	3	23,75	47,23	-	-
	4	24,43	43,33	-	-
Media aritmética		24,16	45,01	25,66	5,37
Desvio padrão		0,34	1,70	0,73	0,18
CV (%)		1,40	3,77	2,87	3,29

CV: Coeficiente de Variação

Na ETE Vila União, o lodo sai do reator UASB com aproximadamente 80% de umidade, sendo direcionado ao leito de secagem onde permanece por meses, até ser removido e armazenado em uma área da ETE ao ar livre. Desta forma, as amostras de lodo (**Lodo 1** e **Lodo 2**) passaram por dois processos de secagem, o primeiro que se deu de forma natural no leito de secagem e o segundo em estufa, anterior a aplicação do processo pirolítico para a obtenção do bioóleo.

Os resultados do teor de umidade das amostras do **Lodo 1** (11,47%) e do **Lodo 2** (24,16%) ratificam a necessidade do procedimento de secagem antes da aplicação do processo pirolítico. Sendo observada uma grande amplitude entre os valores de umidade acima descritos, explicada pelas diferentes condições de temperatura e tempo de secagem a que as mesmas foram submetidas no leito de secagem, além de algumas variáveis que exercem indiretamente influência sobre o processo de perda de umidade, como as diferentes condições climatológicas no decorrer do ano na região (Palmas-TO) onde se encontra a área de coleta.

Segundo Haandel e Lettinga (1994), a taxa de evaporação no leito de secagem depende de vários fatores, tais como: clima, natureza do lodo e a carga de lodo aplicada. Quanto à influência do clima, a evaporação é mais rápida quando a temperatura é alta, a umidade do ar é baixa e há vento suficiente para assegurar uma renovação adequada do ar acima do leito de secagem.

A etapa inicial de secagem da amostra de lodo é o estágio onde se gasta mais energia na pirólise, interferindo diretamente no balanço energético da mesma. E que se mostra indispensável, uma vez que a umidade interfere no deslocamento da amostra em reatores do tipo leito fluidizado ou reatores do tipo cilindro rotativo, impedindo a passagem da amostra (BORGES *et al.*, 2008; SÁNCHEZ, 2009).

A diferença no teor de material volátil entre as duas amostras de lodo analisadas pode ser explicada pela constituição das mesmas, em que o **Lodo 1** é formado por uma mistura de lodo doméstico digerido, proveniente de reator UASB, contendo CaO e lodo doméstico não digerido contendo FeCl₃ e CaO. E o **Lodo 2** é composto apenas por lodo digerido anaeróbico, proveniente de reator UASB, contendo CaO.

O lodo gerado no tratamento físico-químico de águas residuárias através de flocculação, tem a desvantagem de não ser estabilizado biologicamente, necessitando de pós tratamento químico CaO, que provoca o aumento do pH, não permitindo a sobrevivência dos microrganismos responsáveis pela liberação de maus odores decorrente do processo de putrefação do lodo, além de evitar riscos à saúde pela eliminação de patógenos (MIKI *et al.*, 2002).

No tratamento físico-químico de esgotos domésticos, os compostos orgânicos biodegradáveis presentes no efluente não são convertidos em CH₄ e CO₂ (biogás), como ocorre no tratamento anaeróbio de esgotos através de reator UASB, vindo assim a estar disponível em grandes quantidades no lodo formado ao final (MENÉNDEZ *et al.*, 2004).

Desta forma, devido a presença de uma pequena quantidade de lodo resultante do tratamento físico-químico de esgoto com FeCl₃ na amostra do **Lodo 1** (40,45%), a mesma apresentou um maior teor de material volátil que a amostra do **Lodo 2** (25,66%) formada apenas por lodo anaeróbio, adicionado de CaO.

No tratamento anaeróbio de águas residuárias, os componentes orgânicos são convertidos em biogás (CH₄ e CO₂), restando para compor a fração orgânica dos sólidos voláteis do lodo, a massa bacteriana viva e os sólidos voláteis suspensos sem atividade biológica, que provêm da flocculação de sólidos orgânicos inertes (não biodegradáveis) no afluente e do decaimento das bactérias: o resíduo endógeno (VAN HAANDEL & LETTINGA, 1994).

Ao comparar os resultados do teor de material volátil encontrado no **Lodo 1** e no **Lodo 2** com os da literatura (realizado segundo método ISO-5623-1974), para os mesmos tipos de lodo (domésticos anaeróbio), entretanto sem a adição de óxido de cálcio, percebe-se que o **Lodo 2** possui um baixo teor de material volátil, **Tabela 3**.

Tabela 3 – Teor de material volátil de amostras de lodo doméstico anaeróbio sem a adição de óxido de cálcio.

Lodo doméstico anaeróbio	
Autor	Teor de material volátil (%)
Menéndez <i>et al.</i> (2004)	54,7
Fonts <i>et al.</i> (2009)	47,0
Fonts <i>et al.</i> (2009)	38,3
Fonts <i>et al.</i> (2009)	46,6
Sánchez <i>et al.</i> (2009)	59,2
Pokorna <i>et al.</i> (2009)	40,5

Um alto teor de material volátil em lodos usados em processos de pirólise se mostra interessante por proporcionar a obtenção de um alto rendimento em bioóleo

(FONTS *et al.*, 2009). Pois as substâncias orgânicas que constituem a fração de material volátil, sofrem desorção do lodo na primeira etapa da pirólise, e posteriormente sofrem craqueamento e rearranjo químico, formando novos compostos químicos que constituirão o bioóleo ao serem condensados (VIEIRA, 2004).

Dentre os compostos orgânicos que podem ser incluídos na fração de material volátil e que contribuem para a formação do bioóleo, estão os materiais lignocelulósicos (lignina, celulose e hemicelulose), que possuem a característica de volatilizarem entre 200 e 400°C (dentro da faixa de temperatura de análise do teor de material volátil - 900°C) (FREITAS, 2000).

Desta forma, buscou-se quantificar o teor de lignina, celulose e hemicelulose nas amostras do **Lodo 1** e do **Lodo 2**, sendo observado no **Lodo 2** os percentuais descritos na **Figura 6**. Entretanto, por se tratar de um método gravimétrico, e por a amostra do **Lodo 1**, possivelmente, apresentar uma baixa concentração dos analitos a serem quantificados foi impossível realizar as análises pelo método de Klason.

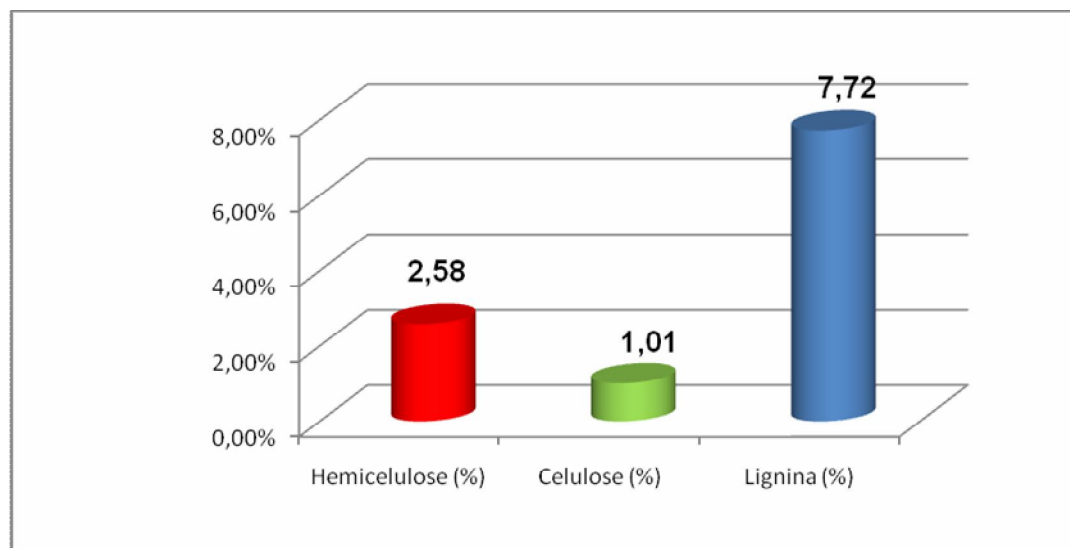


Figura 6 – Teor de hemicelulose, celulose e lignina (Lodo 2).

Como pode-se observar, a lignina apresentou o maior percentual (7,72%) dentre os três compostos analisados na amostra do **Lodo 2**. O teor de lignina, celulose e hemicelulose no lodo estão relacionados à quantidade de fibras alimentares e de papel e seus derivados lançados na rede de esgoto.

As fibras alimentares insolúveis da dieta humana consistem em um conjunto de substâncias derivadas de vegetais resistentes à ação das enzimas digestivas humanas (MATTOS & MARTINS, 2000). Devido a essa característica de indigestibilidade, as fibras alimentares insolúveis tendem a ser despejadas no esgoto doméstico juntamente com os dejetos humanos.

Na etapa de tratamento anaeróbio dos efluentes domésticos, a lignina apresenta-se como o principal obstáculo à digestão microbiana das fibras (FUKUSHIMA & HATFIELD, 2001). É um polímero fenólico formado por 3 ácidos: ácido p-coumárico, ácido ferúlico e ácido sinápico, que se interligam em um malha complexa e resistente à hidrólise ácida e alcalina e a vários complexos enzimáticos, incluindo as enzimas microbianas, exercendo grande influência sobre a taxa de degradação e a degradabilidade efetiva da parede celular dos alimentos fibrosos (FUKUSHIMA & HATFIELD, 2003), o que contribui para a presença dos mesmos no lodo de esgoto doméstico.

Nas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com magnitude de 200X, relativa à amostra do **Lodo 2**, são observadas estruturas fibrosas relacionada a presença de biomassa vegetal composta por lignina, celulose e hemicelulose, enquanto nas imagens obtidas com magnitude de 500X são visualizadas estruturas cristalinas associadas a presença de metais, **Figura 7**.

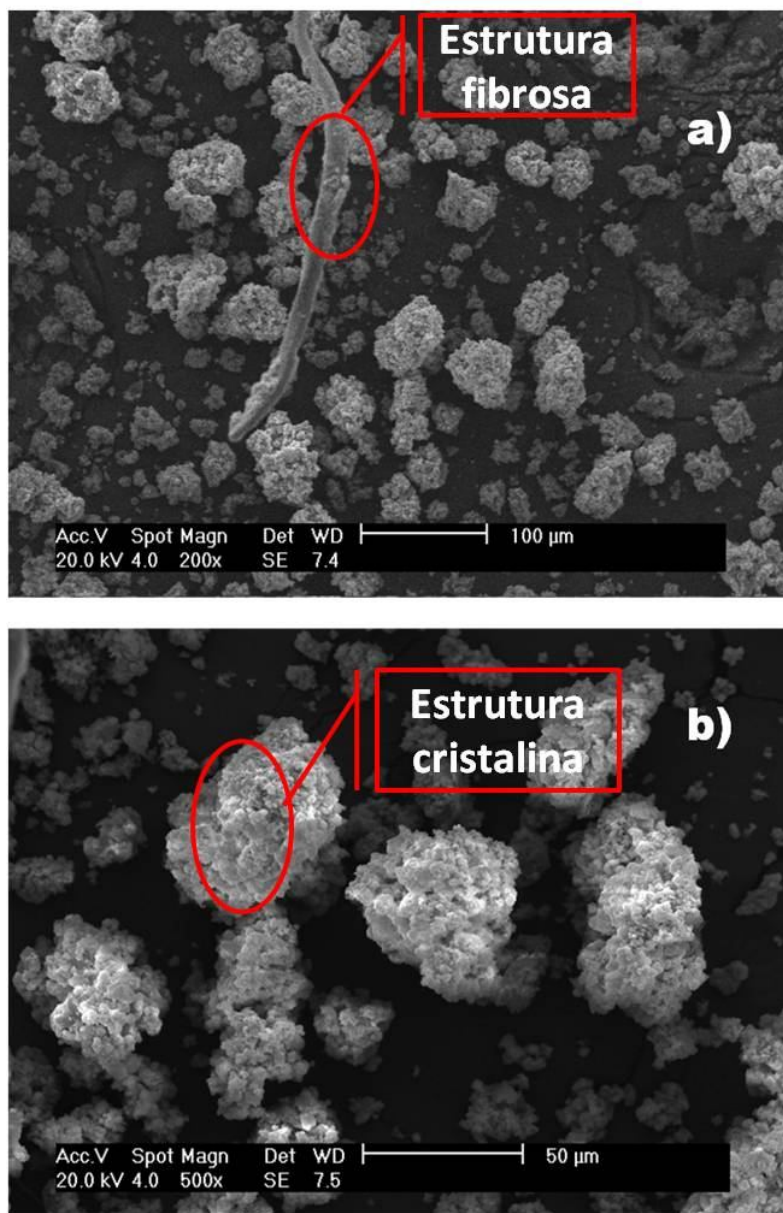


Figura 7 – Imagens do **Lodo 2** obtidas por microscopia eletrônica de varredura MEV: a) com magnitude de 200X; b) com magnitude de 500X. Destacando-se em a) Estrutura fibrosa e em b) Cristalina.

A análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre foram realizadas na amostra do **Lodo 1** e os resultados estão descritos na **Tabela 4**, entretanto tal análise não pode ser realizada no **Lodo 2** devido a grande dificuldade na queima da amostra pela grande quantidade de CaO presente.

Nota-se que o enxofre apresenta-se como o segundo elemento mais abundante no **Lodo 1**, e sua presença em lodos de esgotos está associada às fezes encontradas em águas residuárias domésticas, fonte de compostos de proteínas, como a tiamina, que produz em condições redutoras gás sulfídrico (H₂S), de odor característico. Somando-se a isto, há a contribuição dada pelos detergentes sintéticos biodegradáveis (JORDÃO & PESSOA, 1995; CHAGAS, 2000; BETTIOL & CAMARGO, 2004).

Tabela 4 - Análise elementar CHNS (Lodo 1)

LODO 1			
C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
15,00	3,62	2,68	5,32

O teor de carbono encontrado na amostra do **Lodo 1** (15%) está muito abaixo dos valores encontrados na literatura para o mesmo tipo de lodo, **Figura 8; pág 51**. No geral, espera-se que o lodo de esgoto apresente alta concentração de carbono em sua composição, principalmente devido à matéria orgânica presente no esgoto doméstico que dá origem ao mesmo (VAN HAANDEL & LETTINGA, 1994). Entretanto devido ao baixo teor de material volátil detectado na amostra do **Lodo 1** e que está relacionado ao conteúdo de matéria orgânica, é de se esperar também uma baixa percentagem de carbono.

A presença de nitrogênio no lodo está associada aos resíduos de proteínas e peptídeos dos microrganismos mortos que constituem o lodo de esgoto (MOCELIN, 2007). E devido ao processo de conversão do nitrogênio orgânico em nitrogênio amoniacal (amonificação) e posterior volatilização ocasionada pela adição de cal ao

lodo na ETE Vila União (MIKI et al., 2002), o **Lodo 1** apresentou um teor de nitrogênio abaixo do encontrado por Gascó *et al.* (2005) (3,85 %), como também por Gascó *et al.* (2007) (3,89%) em lodos domésticos digeridos anaerobicamente.

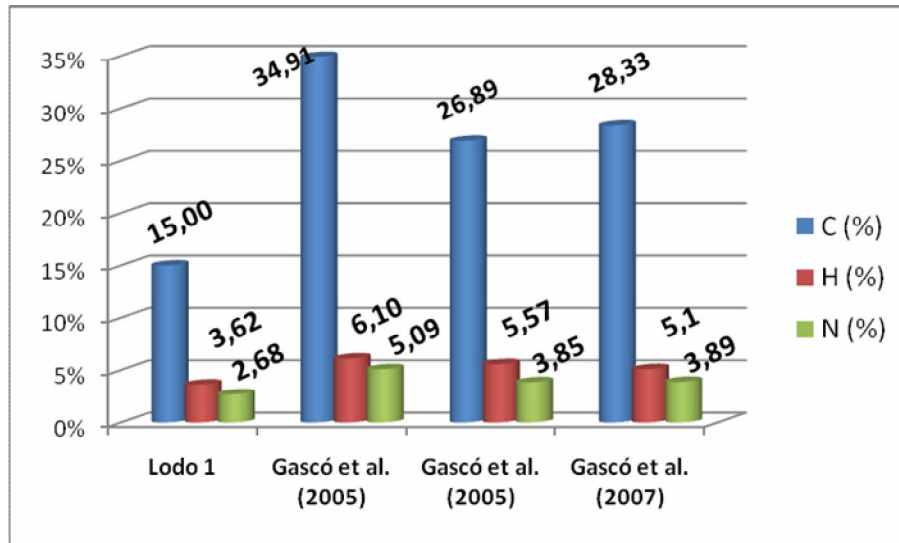


Figura 8 - Porcentagem de Carbono, hidrogênio e nitrogênio em diferentes amostras de lodo doméstico anaeróbico.

A análise do conteúdo de compostos inorgânicos presentes nas amostras em estudo (**Lodo 1** e **Lodo 2**), realizada através dos resultados do teor de cinzas, demonstrou que ambas apresentam quantidades aproximadas de compostos que não volatilizam a 815°C (46,15 e 45,01%, respectivamente) (temperatura do teste de determinação do teor de cinzas), vindo a fazer parte, ao final da pirólise, da fração sólida (YAMAN, 2004).

Na **Tabela 5; pág 52**, pode-se visualizar dados da literatura referente ao teor de cinzas (realizados segundo método ISO-1171-1976) de amostras de lodo doméstico anaeróbico, porém sem a adição de CaO, e percebe-se que há uma grande variação de tal característica físico-química em amostras de lodos semelhantes.

Segundo Tsutiya (2002), em lodos de esgoto não estabilizados quimicamente, o teor de cinzas depende das características químicas do esgoto que o deu origem, estando assim relacionado aos hábitos da população, que tendem a sofrer variação em diferentes regiões do país e do mundo.

Tabela 5 – Teor de cinzas de amostras de lodo doméstico anaeróbio sem a adição de óxido de cálcio.

Lodo doméstico anaeróbio	
Autor	Teor de cinzas (%)
Inguanzo <i>et al</i> (2002)	29,5
Fonts <i>et al</i> (2009)	39,9
Fonts <i>et al</i> (2009)	52,0
Fonts <i>et al</i> (2009)	41,0
Sánchez <i>et al</i> (2009)	32,4

Segundo Fonts *et al* (2009), o teor de cinzas é um variável de grande importância nos estudos de pirólise de lodo de esgoto, por relacionar-se ao rendimento dos produtos sólidos, gasosos e líquidos (bioóleo). Em que à medida que o teor de cinzas do lodo de esgoto aumenta o rendimento da fração sólida diminui, em detrimento do aumento no rendimento da fração gasosa.

Um alto teor de cinzas no lodo usado como matéria prima na pirólise favorece o contato entre os metais das cinzas e a matéria orgânica, fazendo com que reações de desprendimento dos voláteis ocorram em temperaturas mais baixas, favorecendo assim um aumento no rendimento da fração gasosa (MOHAN *et al.*, 2006; RAVEENDRAM *et al.*, 1995; FAHMI *et al.*, 2008). Outro efeito é a redução do rendimento em bioóleo, ocasionado pelo craqueamento dos vapores condensáveis, formadores da fração oleosa, em gases não condensáveis (FONTS *et.*, 2009).

As cinzas produzidas ao final do teste podem ser visualizadas na **Figura 9** e nota-se uma diferença de coloração entre as duas, onde as cinzas do **Lodo 1** apresentaram um aspecto avermelhado, possivelmente devido a uma elevada quantidade de ferro presente no lodo advindo do tratamento físico-químico do esgoto com FeCl_3 . Enquanto as cinzas do **Lodo 2** apresentaram uma coloração acinzentada devido a presença de uma alta quantidade de CaO .

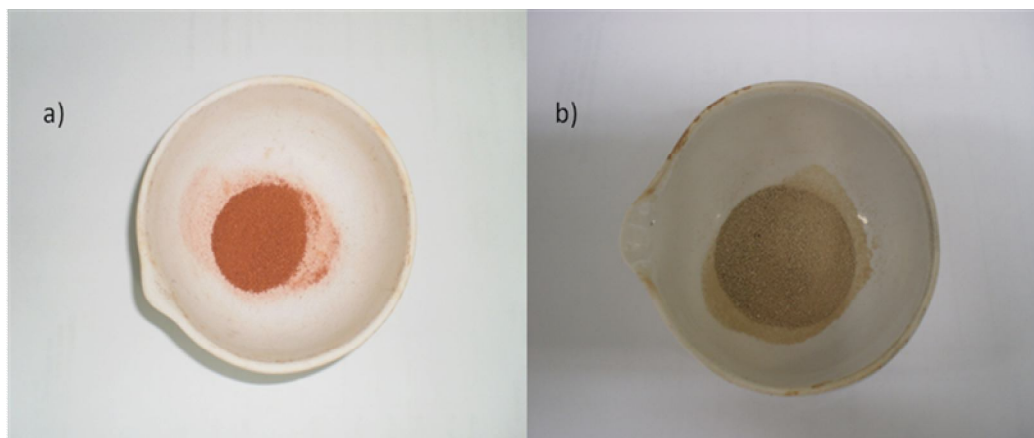


Figura 9 – a) Cinzas obtidas da combustão a 815°C da amostra do **Lodo 1**; b) Cinzas obtidas da combustão a 815°C da amostra do **Lodo 2**.

O teor de cinzas em conjunto com o teor de carbono fixo influencia no rendimento dos produtos sólidos da pirólise, formados por carvão, cinzas e matéria orgânica não degradada (FONTES *et al.*, 2009; YAMAN, 2004).

Como já mencionado anteriormente, quanto ao teor de cinzas, as duas amostras em estudo (**Lodo 1** e **Lodo 2**) são semelhantes, entretanto ao analisar o teor de carbono fixo das mesmas, percebe-se que o **Lodo 2** apresenta um maior conteúdo (5,37%) que o **Lodo 1** (1,94%), o que poderá levar a obtenção de um rendimento maior de fração sólida na pirólise da mesma.

No presente trabalho a presença de metais pesados foi estudada em uma amostra de lodo doméstico anaeróbico, livre de óxido de cálcio, coletado diretamente do reator UASB, na ETE Vila União, e nota-se que entre os metais mais abundantes estão o zinco, o ferro e o cobre, **Tabela 6**.

Tabela 6 – Análise química de metais no lodo anaeróbico livre de óxido de cálcio.

Parâmetro Analisado	Resultado (mg/kg)
Ferro total	28911,2
Zinco	891,9
Manganês	82,0
Chumbo	46,8
Cobre	219,1
Níquel	24,2
Cromo total	39,0

A alta concentração de ferro pode estar relacionada às características dos solos de Cerrado da região de Palmas-TO, que conferem as águas naturais um alto teor deste metal, e conseqüentemente às águas residuárias geradas a partir do uso das mesmas.

A presença dos demais metais pesados pode estar relacionada à introdução de efluentes não domésticos na rede de coleta de esgotos da Saneatins, vindo a se concentrar no lodo ao final do processo de tratamento do esgoto.

A presença de metais pesados no lodo de esgoto ratifica a vantagem do aproveitamento desse tipo de resíduo como matéria-prima nos processos de pirólise, por oferecer à vantagem de concentrar os metais pesados (exceto mercúrio, cádmio e arsênio) na fração sólida (biossólido), resistente a lixiviação natural (CABALLERO *et al.*, 1997; PICKLER *et al.*, 2003; BRIDLE *et al.*, 1990; GASCÓ *et al.*, 2005).

A amostra do **Lodo 1** foi analisada por difração de Raio-X a fim de se conhecer os minerais contidos nas cinzas, sendo identificada a presença de magnetita, albita, quartzo, rutilo, dolomita, caulinita e muscovita, **Figura 10; pág 55**.

Fonts *et al.* (2009) identificou em uma amostra de lodo doméstico digerido anaeróbio, minerais (caulinita, magnetita, muscovita, albita, quartzo e dolomita) semelhantes aos identificados no presente estudo.

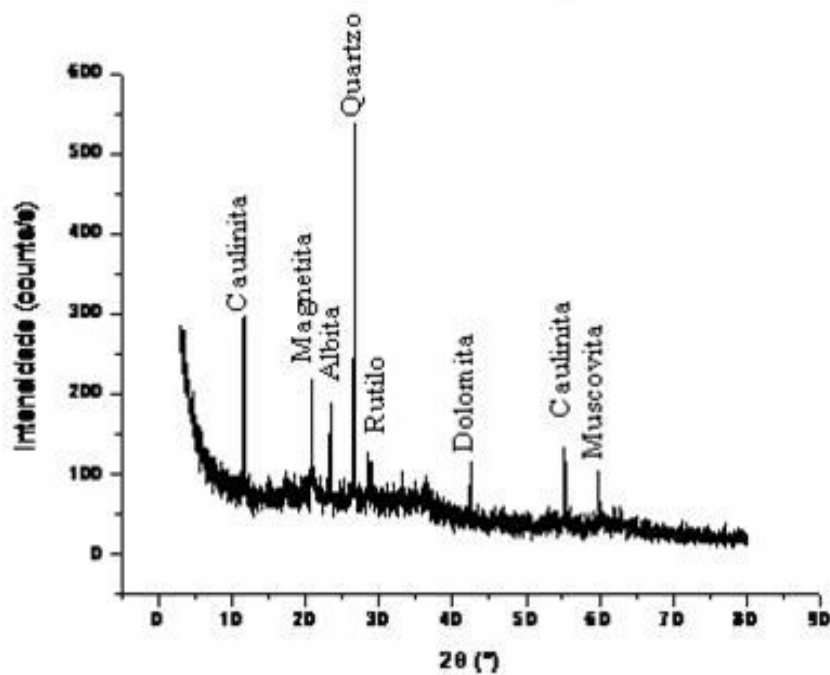


Figura 10 – Difratoograma da amostra do **Lodo 1**.

Como pode-se observar na **Tabela 7**, esses minerais possuem em sua composição alguns metais alcalinos e alcalino-terrosos como o sódio (Na), potássio (K), cálcio (Ca) e magnésio (Mg), que podem agir como catalisadores em reações químicas que ocorrem durante a pirólise, assim como outros elementos como o alumínio (Al), ferro (Fe) e silício (Si) (MOHAN et al., 2006; AGBLEVOR & BESLER, 1996).

Tabela 7 – Características químicas dos minerais encontrados na amostra do Lodo 1.

Mineral	Características
albita	Mineral silicato sódico ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$).
caulinita	Mineral silicato de alumínio hidratado $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$.
dolomita	Mineral carbonato de cálcio e magnésio $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$
muscovita	Mineral alumossilicato de potássio do grupo das micas: $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$.
rutilo	Mineral óxido de titânio: TiO_2 .
quartzo	Mineral de sílica: SiO_2 . O quartzo é um dos minerais mais abundantes que ocorre sobre a face da Terra; muito resistente ao intemperismo ele sobrevive à erosão em grãos que formam a maior parte das areias de praia e de desertos, por exemplo.
magnetita	Mineral óxido de ferro: Fe_3O_4 .

Fonte: WINGE (2010).

Nos esgotos domésticos, esses minerais estão associados a presença de areia, silte e argila, provenientes de águas de lavagem das ruas e de águas de subsolo, que chegam às galerias de modo indevido ou que se infiltram através das juntas das tubulações (JORDÃO, 1995).

Como na ETE Vila União, esse material é removido através do uso de caixa de areia localizada à montante do reator UASB com o objetivo de proteger as unidades de tratamento biológico, é de se esperar que partículas de areia, silte e argila tenham sido carreadas pelo vento para junto do lodo armazenado ao ar livre dentro da estação.

A identificação por espectrometria do infravermelho (FT-IR) dos grupos funcionais presentes no lodo doméstico anaeróbio, proveniente de reator UASB, foi realizada em uma amostra livre de óxido de cálcio, e pode-se observar no espectro (**Figura 11; pág 57**) bandas de absorção entre 3300 e 2600 cm^{-1} referente a deformação axial da ligação OH de dímeros de ácidos carboxílicos, que encontra-se conjugada a banda correspondente a deformação axial da ligação N-H de aminas secundárias em 3500 cm^{-1} . Próxima a essa banda larga e de média intensidade, está a banda de absorção referente à deformação axial da ligação C-H do grupamento CH_3 e CH_2 em 2900 cm^{-1} .

Em 2500 cm^{-1} é encontrada uma banda correspondente a deformação axial da ligação S-H, e em 1760 cm^{-1} e 1450 cm^{-1} podem ser vistas duas bandas correspondentes a deformação axial da ligação C=O de dímeros de ácidos carboxílicos e a deformação axial da ligação C=C de aromáticos, respectivamente. Em 1020 cm^{-1} é encontrada uma banda de absorção indicativa de deformação axial da ligação C-N de aminas secundárias, em 890 cm^{-1} relativa à deformação axial da ligação Si-O de silicatos; e em 700 cm^{-1} correspondente a deformação angular da ligação C-H.

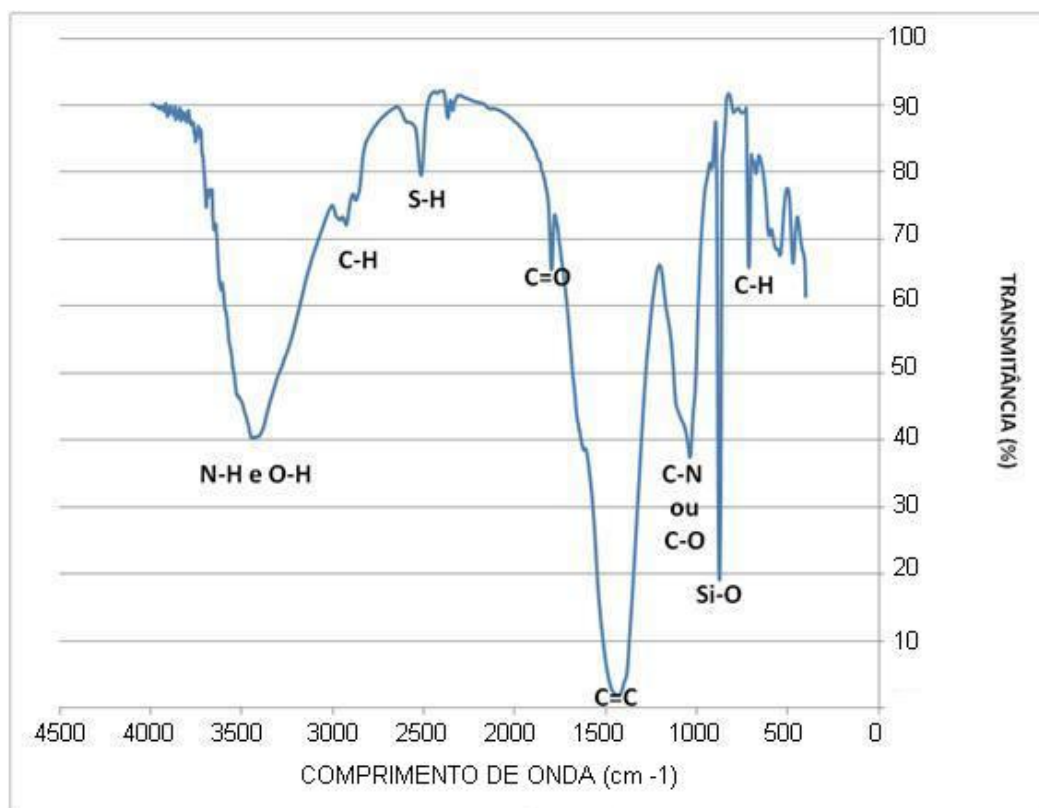


Figura 11 – Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra de lodo de esgoto anaeróbio livre de CaO.

Em etapa subsequente, os compostos orgânicos presentes nos extratos polares e apolares extraídos sequencialmente com sohxlet das amostras de lodo de esgoto (**Lodo 1** e **Lodo 2**), utilizando como solvente primeiramente álcool 99,5% e em sequência hexano, foram caracterizados quimicamente por CG/EM.

Antes da análise no CG/EM, as amostras dos extratos polares e apolares foram submetidas a um processo de derivatização com MSTFA (N-Methyl-N-(trimethylsilyl)trifluoroacetamide) com o objetivo de aumentar a volatilidade e a estabilidade dos compostos orgânicos que possuem hidrogênio ativo em sua composição, preservando assim a idoneidade da coluna cromatográfica.

Desta forma, buscou-se prever o comportamento do processo de derivatização com MSTFA de compostos químicos que possuem hidrogênio ativo, como os ácidos carboxílicos, onde um padrão de ácido hexanóico foi submetido ao mesmo processo de derivatização dos extratos do lodo, sendo em seguida analisado por CG/EM.

Os espectros de massas dos picos cromatográficos da amostra injetada mostraram a presença do trimetilsilil éster de ácido hexanóico, no tempo de retenção de 5,440 minutos, correspondendo ao padrão de ácido hexanóico modificado pelo processo de sililação, em que o radical trimetilsilil substituiu o hidrogênio ativo do grupo hidróxila do ácido, **Figura 12; pág 59 e Figura 13; pág 60.**

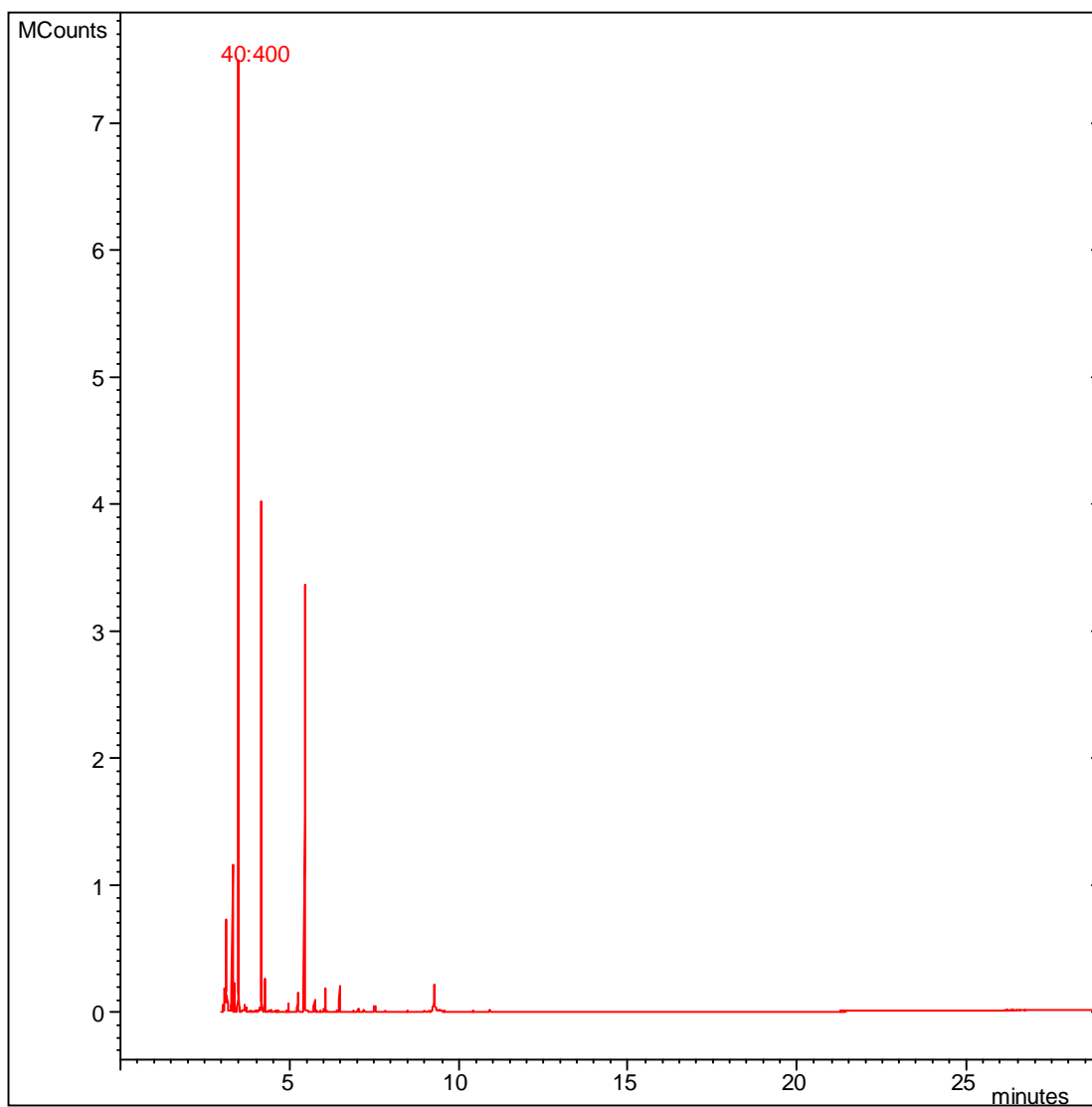


Figura 12 – Cromatograma do padrão de ácido hexanóico derivatizado com MSTFA.

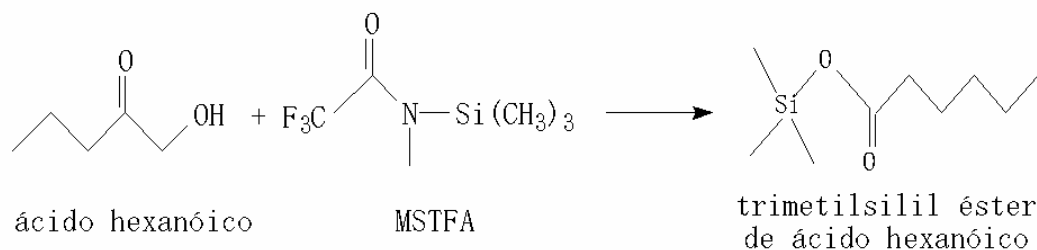
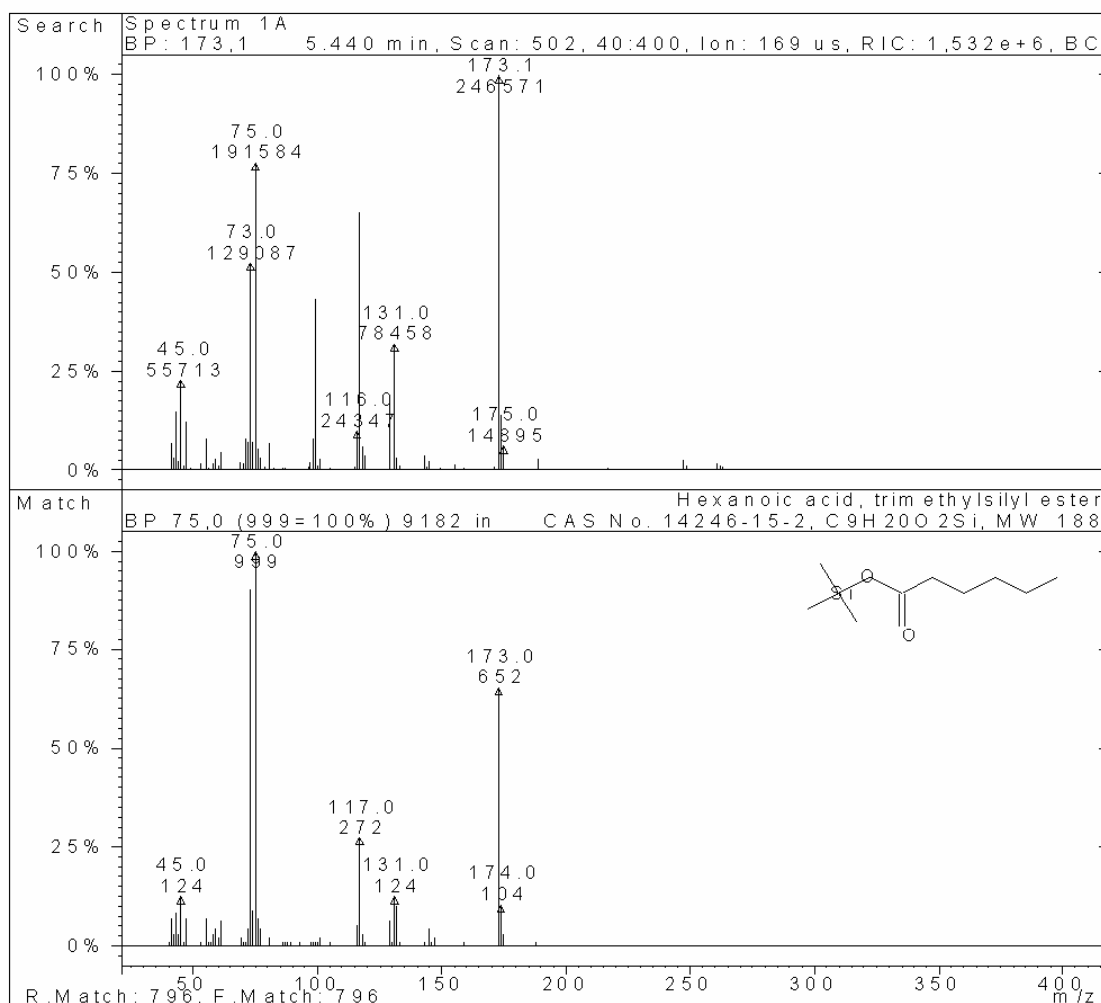


Figura 13 – Derivatização do ácido hexanóico com MSTFA.

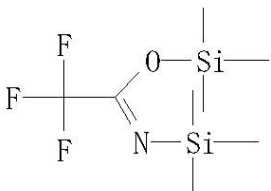
Como pode-se observar, no espectro de massas do trimetilsilil éster de ácido hexanóico são observados picos abundantes em m/z 73 ($(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$), m/z 117, m/z 131 e m/z 173.

No cromatograma do padrão de ácido hexanóico são vistos, além do pico relativo à presença do trimetilsilil éster de ácido hexanóico, picos correspondentes a

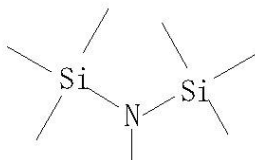
co-produtos formados adicionalmente na análise cromatográfica com MSTFA, **Tabela 8 e Figura 14; pág 62.**

Tabela 8 – Co-produtos formados na análise por CG/EM do padrão de ácido hexanóico derivatizado com MSTFA.

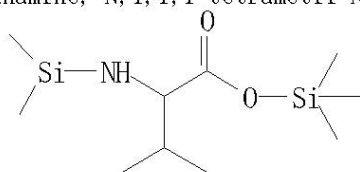
Padrão de ácido hexanóico	
Composto químico	Tempo de retenção (min)
Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida	3,129
N,O-Bis-(trimetilsilil)valine	4,268
Silanamina, 1,1,1-trimetil-N-propil-N-(trimetilsilil)	4,926
Terc-butildimetilsilil éster, N-(terc-butildimetilsilil), glicine	7,509



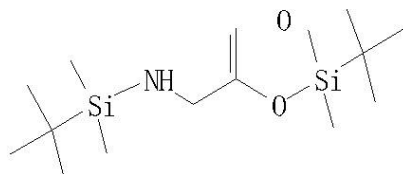
Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida



Silanamine, N, 1, 1, 1-tetrametil-N-(trimetilsilil)



N, O-Bis-(trimetilsilil)valine



Terc-butildimetilsilil éster, N-(terc-butildimetilsilil), glicine

Figura 14 – Co-produtos formados na análise por CG/EM do padrão de ácido hexanóico derivatizado com MSTFA.

Os cromatogramas dos extratos polares do **Lodo 1** e do **Lodo 2** estão demonstradas nas **Figura 15; pág 63** e **Figura 16; pág 64**, e através do estudo dos seus respectivos picos cromatográficos por espectrometria de massas, puderam ser identificados nos mesmos (**Lodo 1** e **Lodo 2**): ácidos graxos, éter, compostos sulfurados, nitrogenados e hidrocarbonetos aromáticos, **Figuras 17-21; pág 65-69**, **Tabela 9 e 10; pág 70-71** e **Figuras 1A-9A, pág 115-123**.

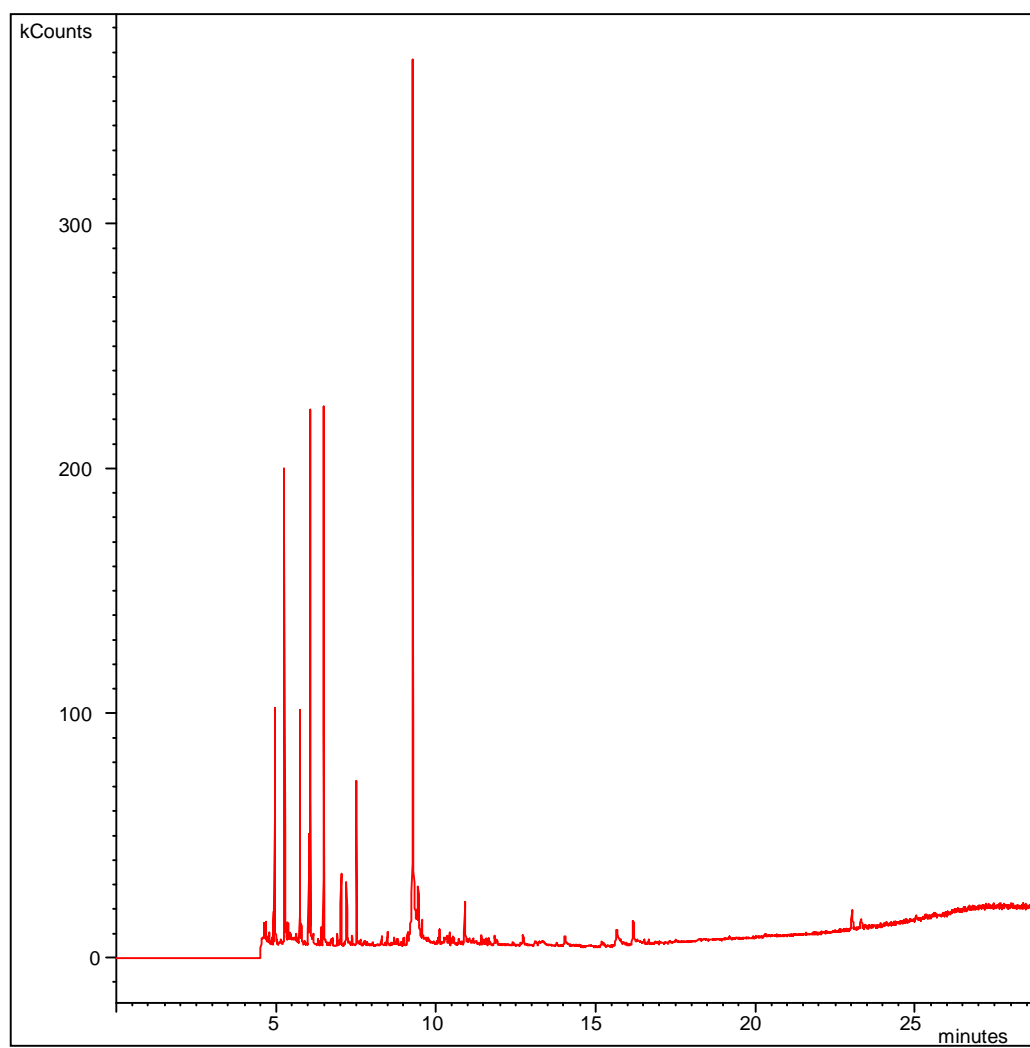


Figura 15 – Cromatograma do extrato polar do **Lodo 1**.

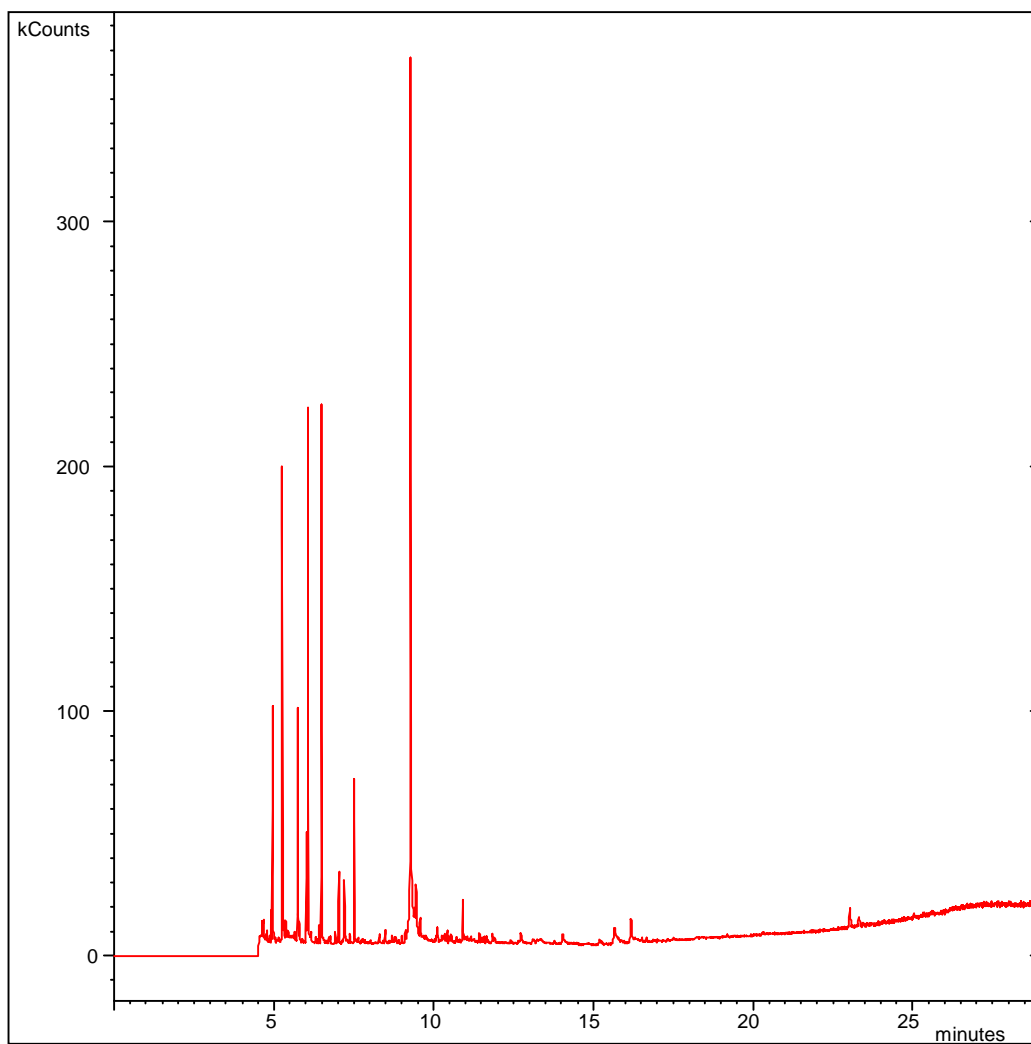


Figura 16 – Cromatograma do extrato polar do **Lodo 2**.

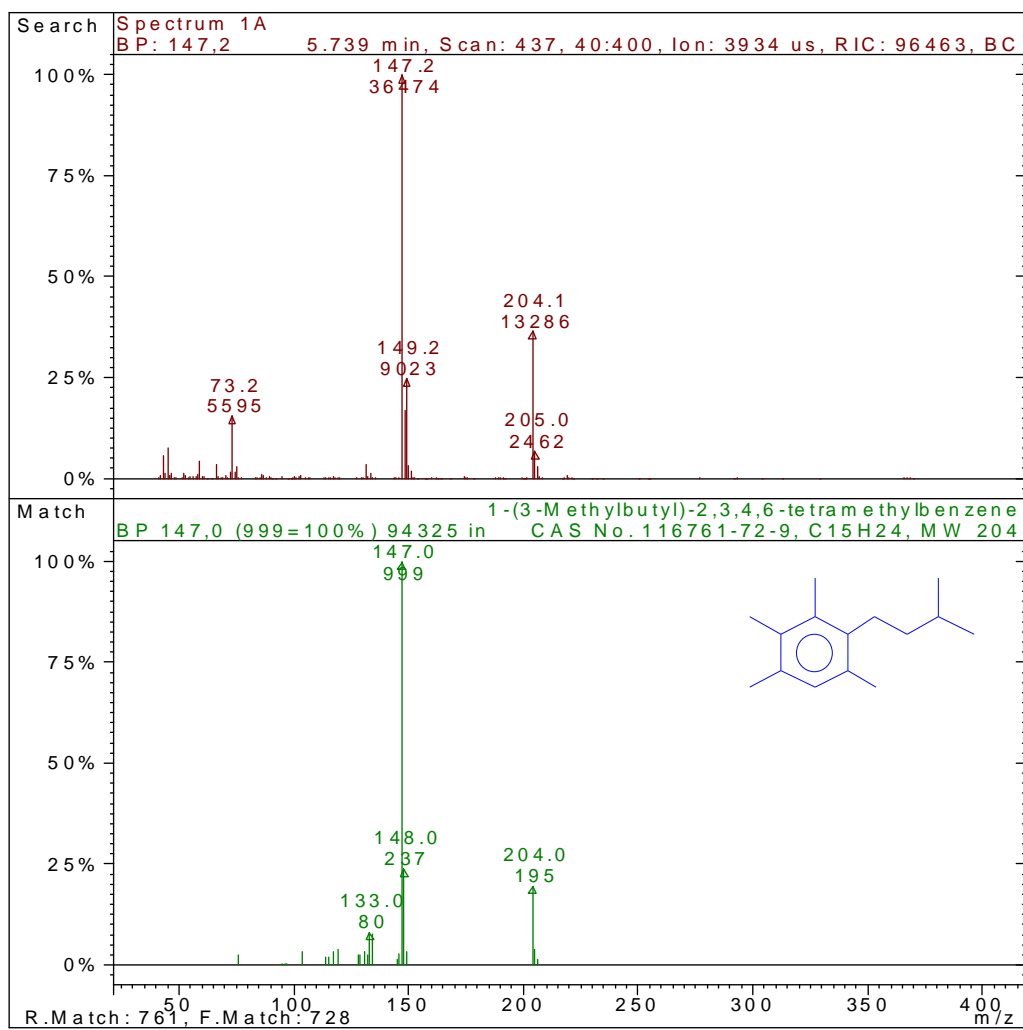


Figura 17 - 1-(3-metilbutil)-2,3,4,6-tetrametilbenzeno, substância identificada no tempo de retenção 5,739 min.

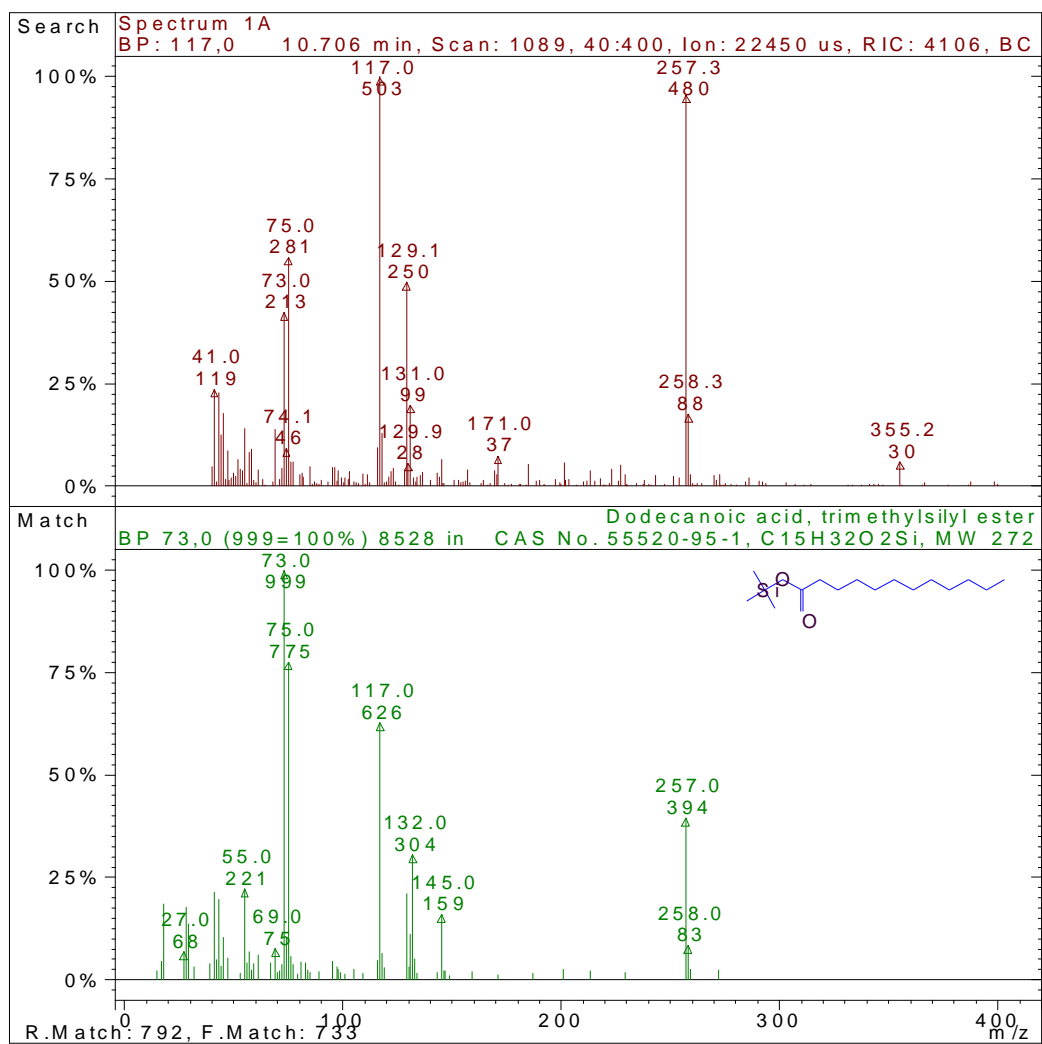


Figura 18 – Trimetilsilil éster de ácido dodecanóico, substância identificada no tempo de retenção 10,706 min.

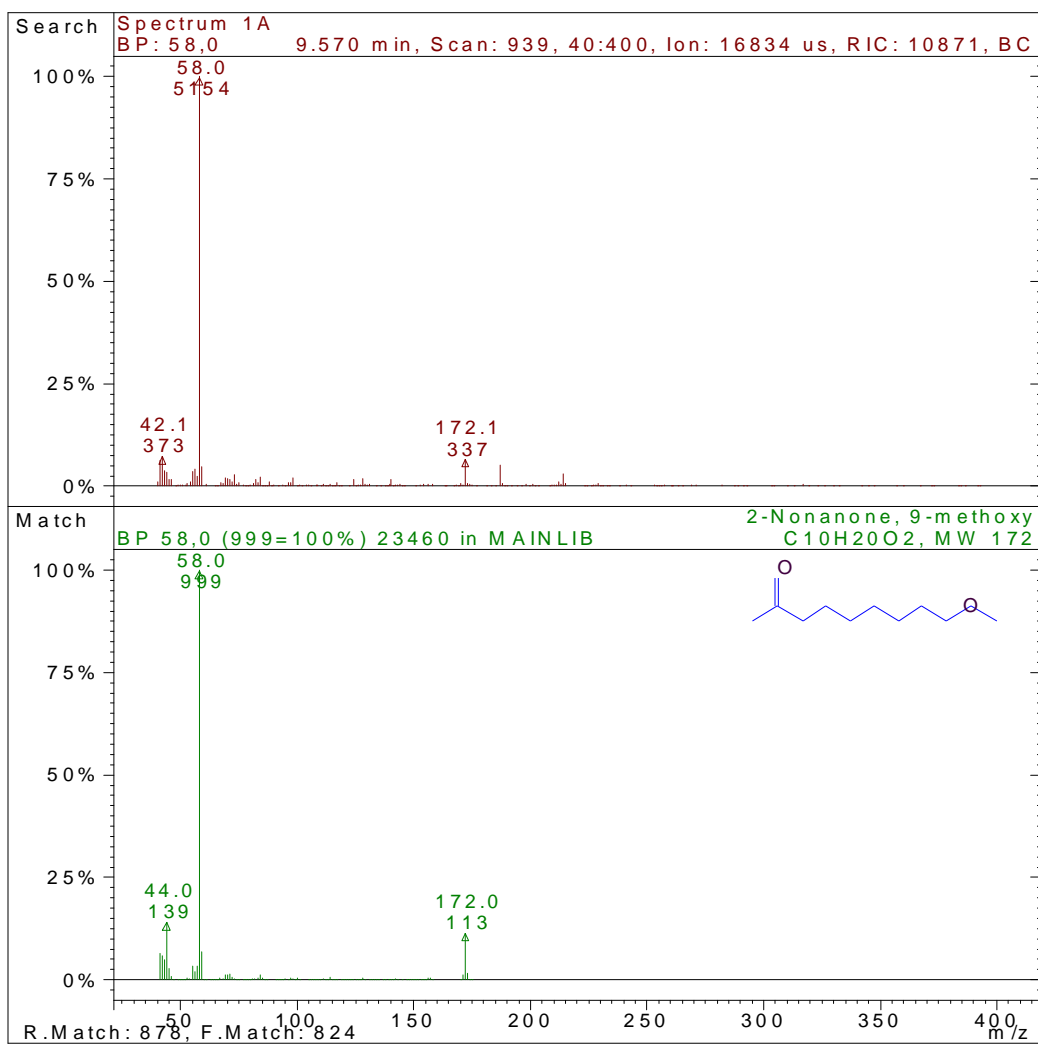


Figura 19 - 9-metóxi, 2-Nonanona, substância identificada no tempo de retenção 9,570 min.

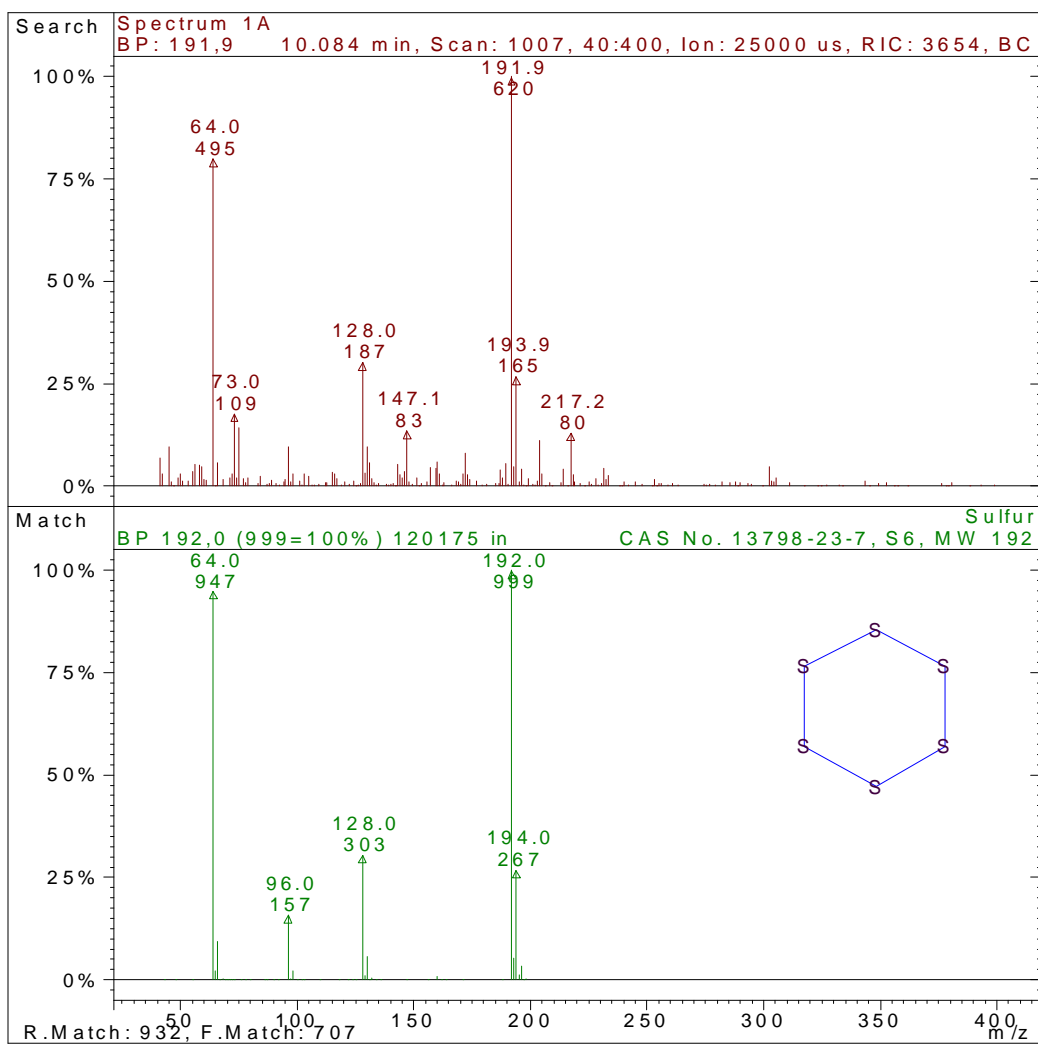


Figura 20 – Enxofre hexatômico, substância identificada no tempo de retenção 10,084 min.

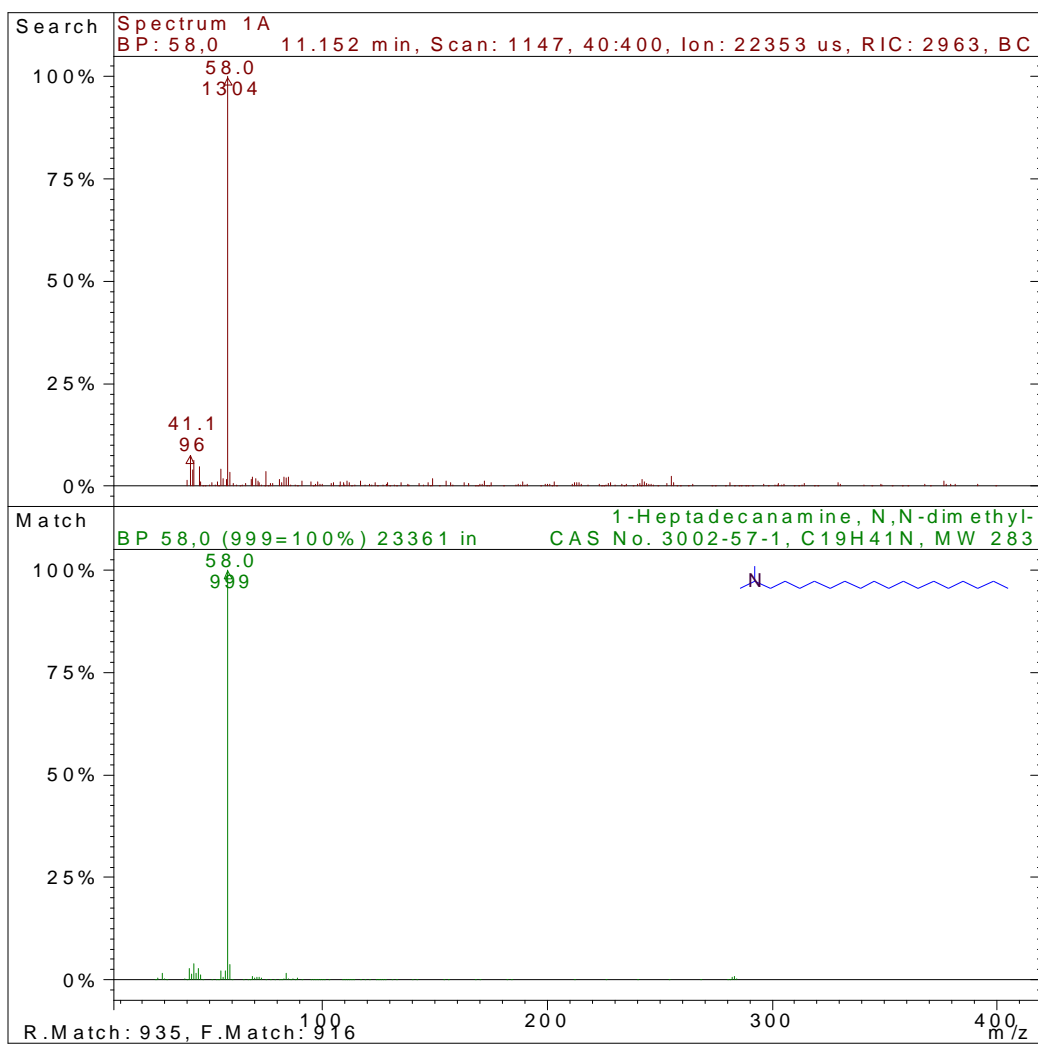


Figura 21 - N,N-dimetil,1-Heptadecanamina, substância identificada no tempo de retenção 11,152 min.

Tabela 9 – Compostos químicos identificados no extrato polar do **Lodo 1**, seus respectivos tempos de retenção e fragmentos característicos.

Extrato polar do Lodo 1				
Substância química	Tempo de retenção (min)	Fragmentos característicos (m/z)	Peso molecular	Concentração (kCounts)
1-(3-metilbutil)-2,3,4,6-tetrametilbenzeno	5,739	147 e 204	204	90
n-Butilamina, N,N-bis(trimetilsilil)	5,792	45, 59, 73, 86, 100, 128 e 174	217	15
Bis(trimetilsilil) Ester de metil ácido propanóico	6,020	45, 59, 73, 86, 100, 147 e 218	262	40
9-metoxi-2-nonanono	9,570	58	172	10
Enxofre cíclico	10,084	64, 96, 128 e 192	192	5
N,N-dimetil-1-heptadecanamina	11,152	58	283	7,5
Enxofre octa atômico cíclico	16,182	64, 96, 128, 160, 192 e 256	256	12

Tabela 10 – Compostos químicos identificados no extrato polar do **Lodo 2**, seus respectivos tempos de retenção e fragmentos característicos.

Extrato polar do Lodo 2				
Substância química	Tempo de retenção (min)	Fragmento característico (m/z)	Peso molecular	Concentração (kCounts)
9-metoxi-2nonanono	9,571	58	172	3
Enxofre	10,088	64, 96, 128 e 192	192	8
Trimetilsilil éster de ácido dodecanóico	10,706	41, 55, 73, 117, 129 e 257	272	8
1-Octadecanamina, N,N-dimetil	11,153	58	297	5
Dimetil(isopropil)silil éster de ácido tetradecanóico	12,424	41, 55, 73, 117, 129 e 285	328	7
Trimetilsilil éster de ácido hexadecanóico	15,202	41, 55, 73, 117, 129 e 313	328	12

A presença dos compostos identificados pode estar relacionada às características intrínsecas de um lodo gerado como resultado do tratamento de um esgoto essencialmente doméstico, composto principalmente de lipídeos, proteínas e carboidratos provenientes dos alimentos, além de fezes e urina. Somando-se a estes, há a contribuição dada pelo resíduo endógeno de bactérias anaeróbias formadoras do lodo, uma importante fonte de aminoácidos, que após processo de desnaturação, liberam aminas (MOCELIN, 2007; JORDÃO & PESSOA, 1995; CHAGAS, 2000; BETTIOL & CAMARGO, 2004).

Os compostos aromáticos e os éteres encontrados no lodo estão associados à presença de substâncias húmicas, resultado do processo de decomposição da matéria orgânica, sendo em geral divididas em: ácidos fúlvicos, formados por anéis aromáticos com um grande número de cadeias laterais, possuem oxigênio na forma

de grupos funcionais (COOH, OH e C=O), ácidos húmicos, compostos químicos de alto peso molecular, que podem formar ligações de hidrogênio, contém oxigênio como componente estrutural (éter e acoplamentos de éster), e humina, fração pobremente definida, insolúvel em ácidos devido à firmeza da sua ligação a fração mineral (IAKIMENKO *et al.*, 1996; STEVENSON, 1994; BUFFLE, 1977; SCHNITZER, 1999).

Segundo Stevenson (1994), Buffle (1977) e Schnitzer (1999), o teor de ácidos fúlvicos tende a ser maior em lodos estabilizados biologicamente, enquanto o teor de ácidos húmicos tende a ser mais elevado em lodos que não passaram por esse processo de estabilização.

Tal informação pode ser observada no trabalho de Gascó *et al.*, (2005), onde foi encontrado em um lodo obtido do tratamento primário de esgotos domésticos sem estabilização biológica, 0,20% de ácidos fúlvicos e 6,04% de ácidos húmicos, em um lodo digerido anaerobicamente, 1,57% de ácidos fúlvicos e 1,35% de ácidos húmicos e em um lodo coletado de uma lagoa natural de tratamento de esgotos domésticos, 0,29% ácidos fúlvicos e 2,46% de ácidos húmicos.

Na análise por CG/EM dos extratos apolares das amostras do **Lodo 1** e do **Lodo 2**, foram identificados ácidos carboxílicos benzênicos, além de alguns grupos de compostos orgânicos, também encontrados nos extratos polares destas mesmas amostras de lodo, como os ácidos carboxílicos alifáticos, aminas e hidrocarbonetos aromáticos, **Figura 22-27; pág 73-78, Tabela 11-12, pág 79 e Figuras 10A-14A, pág 124-128.**

Segundo Stevenson (1994), Buffle (1977) e Schnitzer (1999), os ácidos carboxílicos benzênicos identificados em amostras de lodo estão associados à fração de ácidos fúlvicos formados no processo de decomposição da matéria orgânica, na qual inclui-se a lignina e os ácidos graxos de baixo peso molecular.

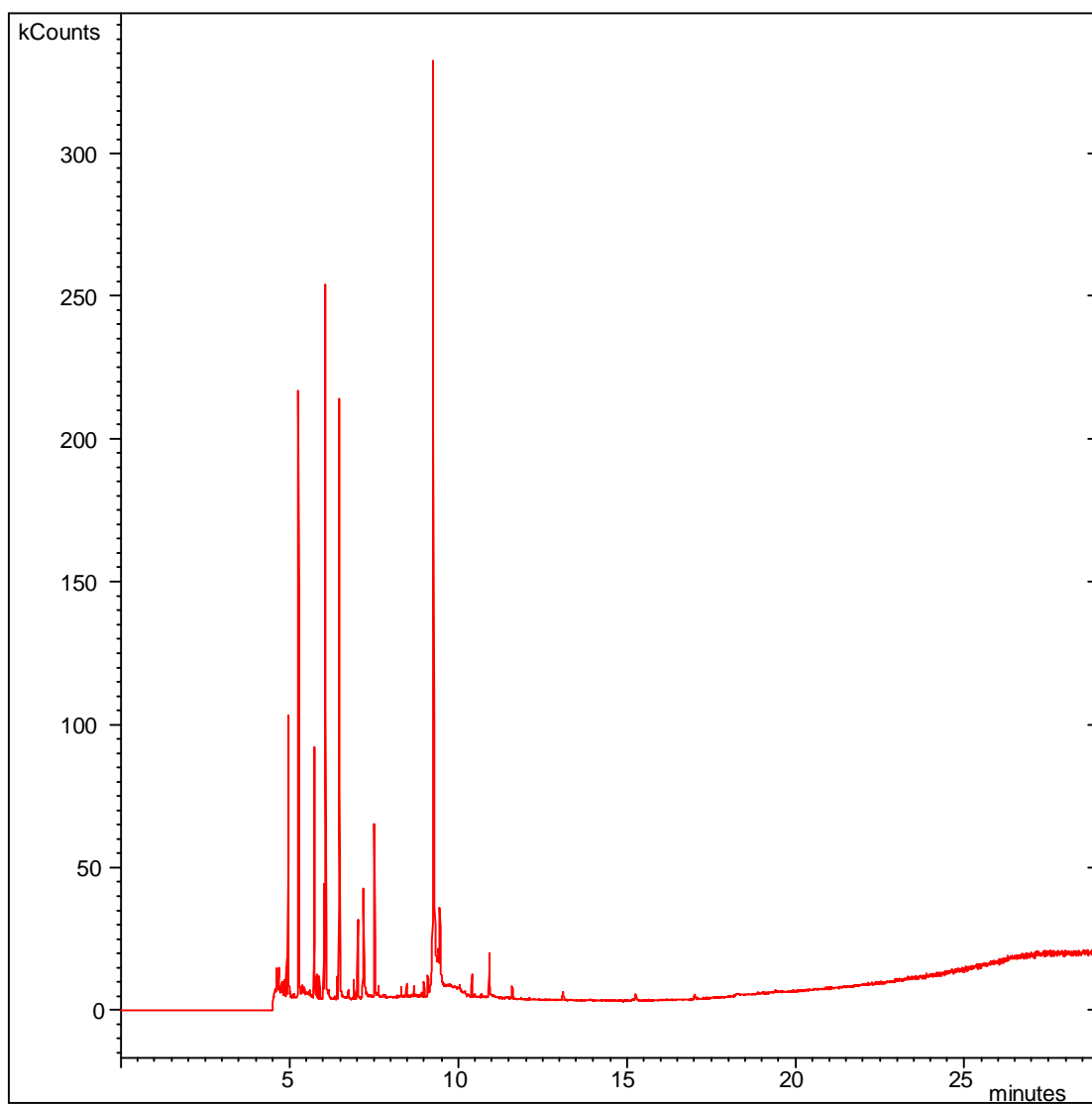


Figura 22 – Cromatograma do extrato apolar do **Lodo 1**.

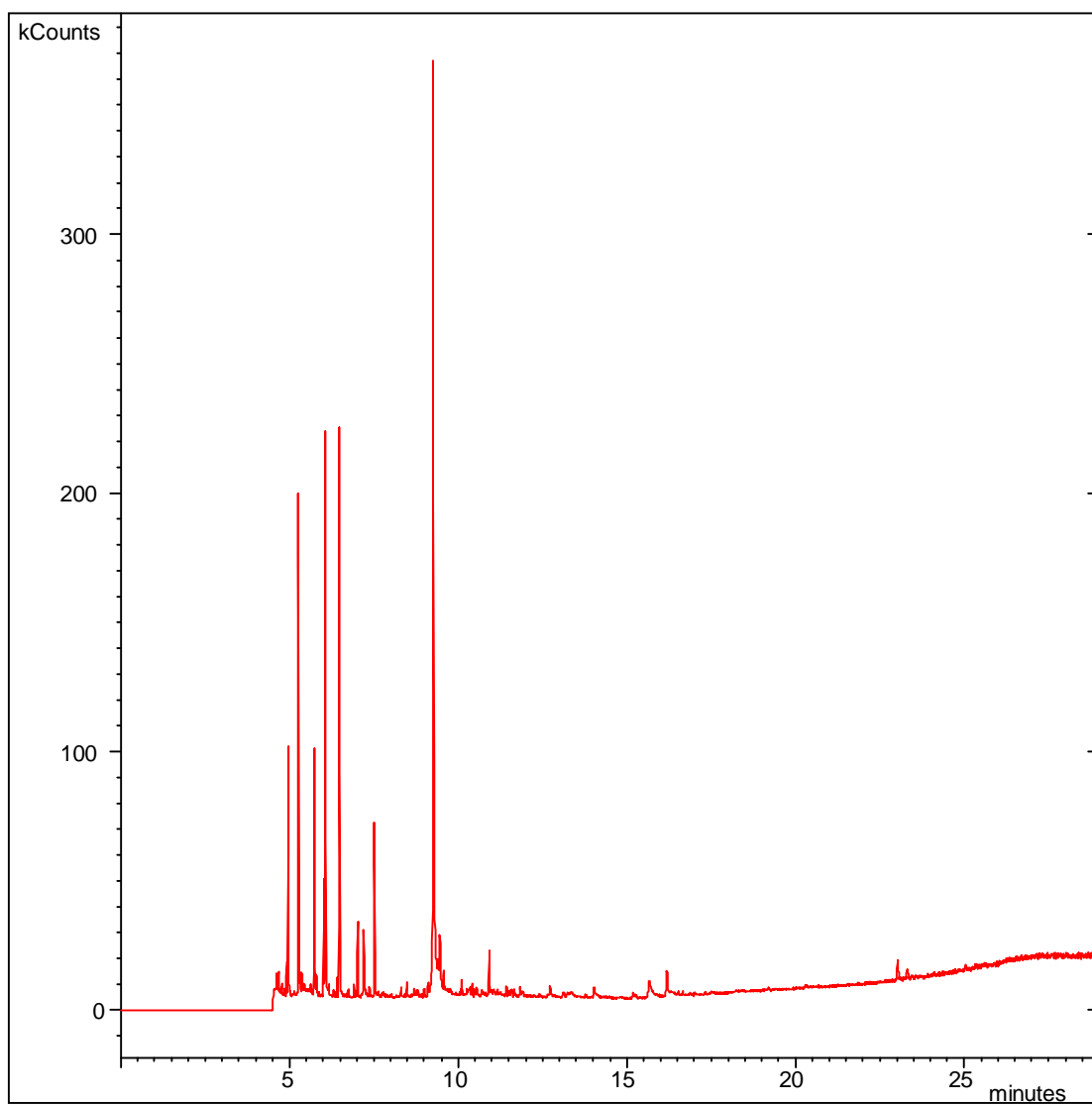


Figura 23 – Cromatograma do extrato apolar do **Lodo 2**.

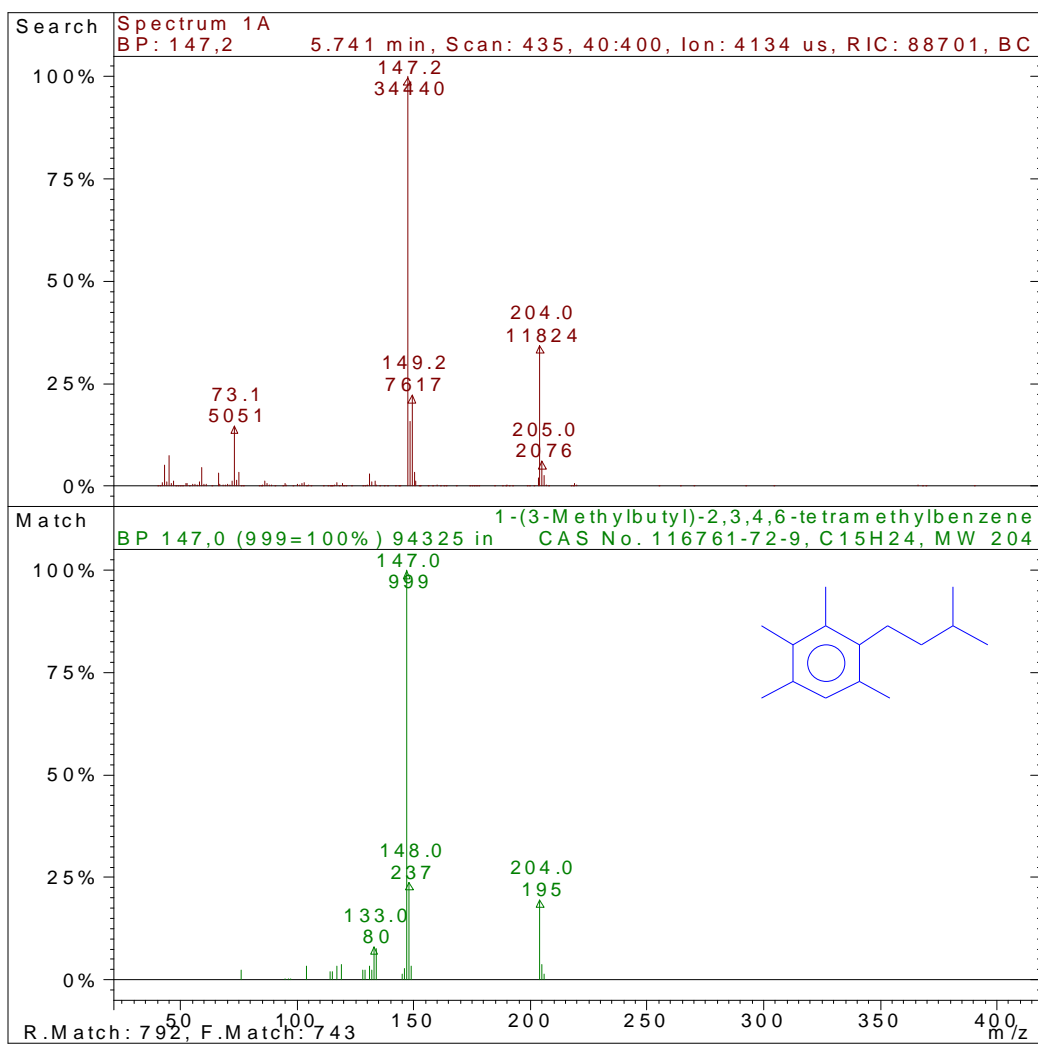


Figura 24 - 1,(3-Metilbutil)-2,3,4,6-tetrametilbenzeno, substância identificada no tempo de retenção 5,741 min.

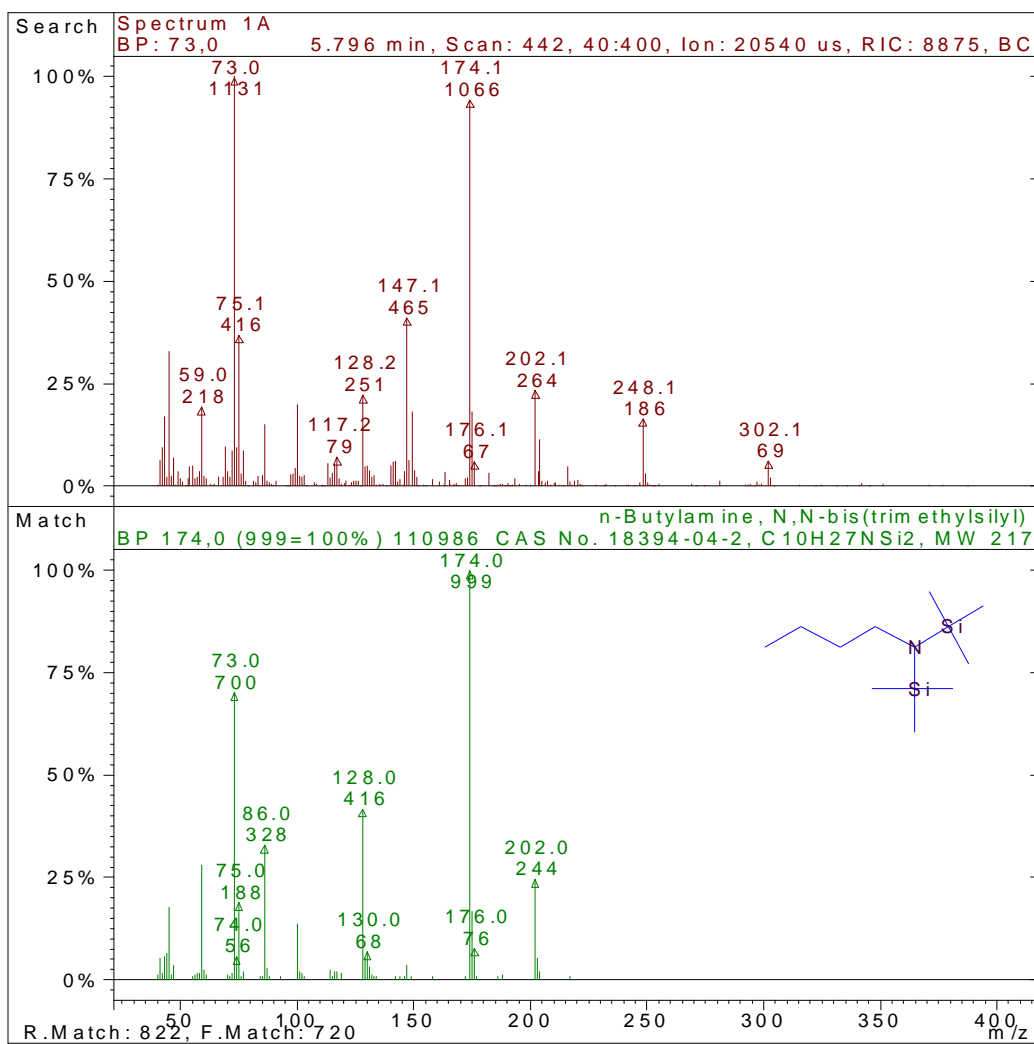


Figura 25 - n-Butilamina, N,N-bis(trimetilsilil), substância identificada no tempo de retenção 5,796 min.

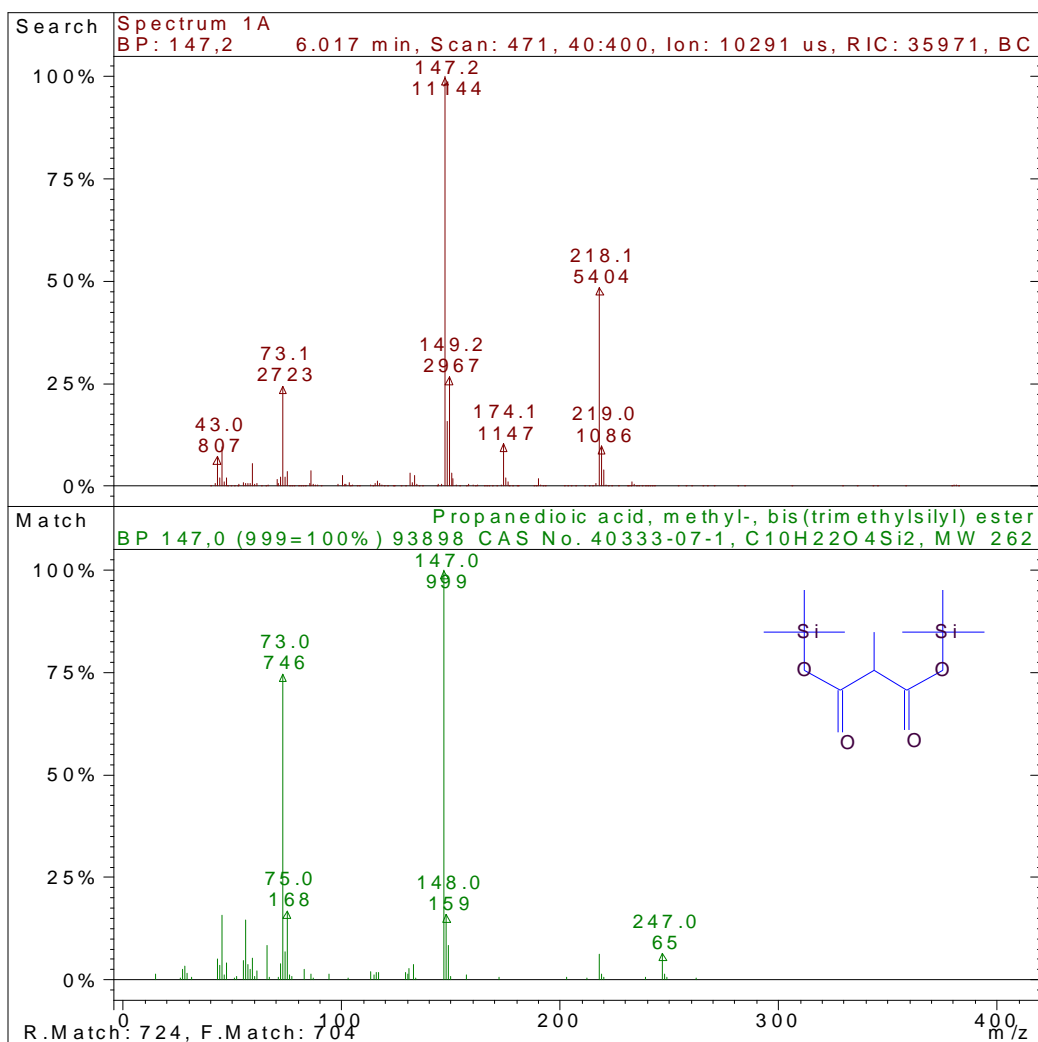


Figura 26 – Bis(trimetilsilil) metil éster de ácido propanodíico, substância identificada no tempo de retenção 6,017 min.

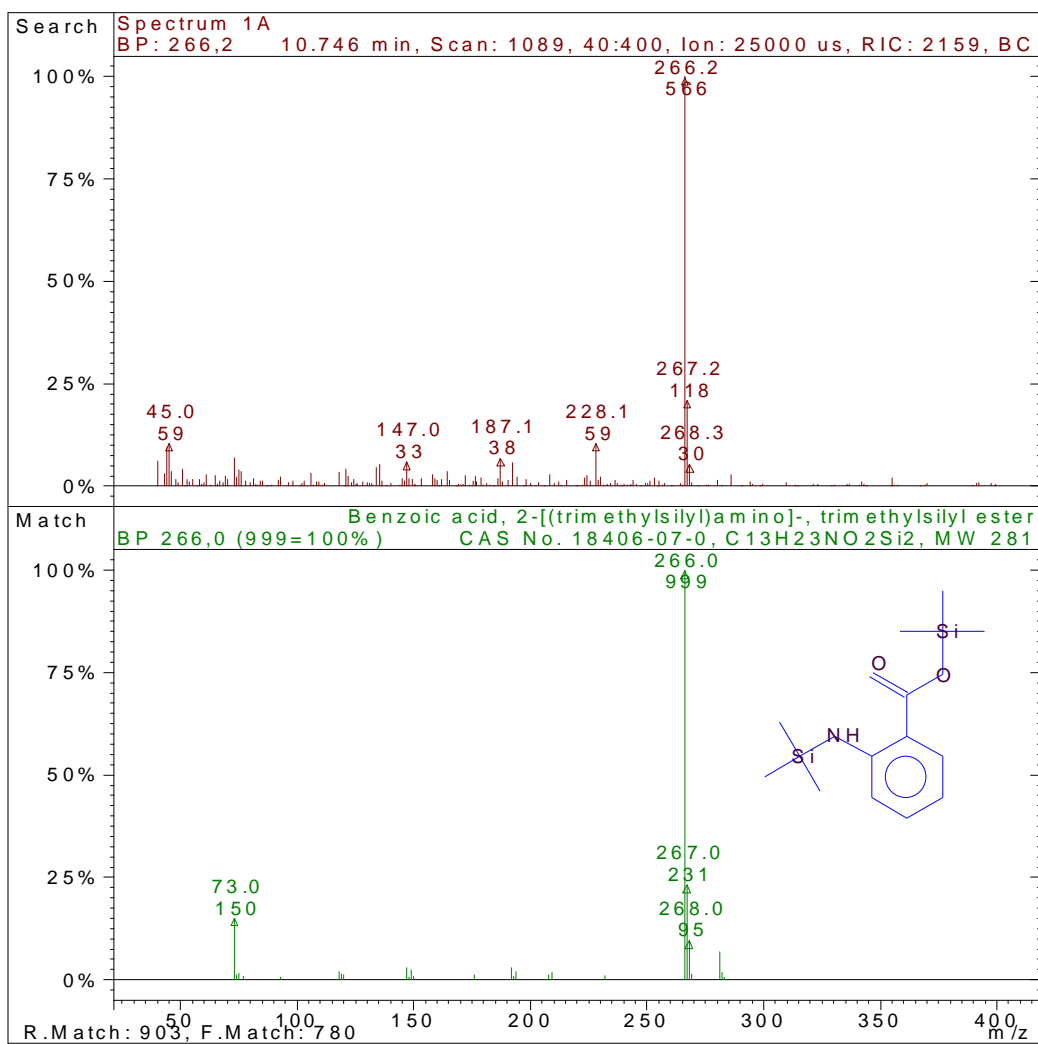


Figura 27 - 2-[(trimetilsilil)amino]-, trimetilsilil éster de ácido benzóico, substância identificada no tempo de retenção 10,746 min.

Tabela 11 – Compostos químicos identificados no extrato apolar do **Lodo 1**, seus respectivos tempos de retenção e fragmentos característicos.

Extrato apolar do Lodo 1				
Substância química	Tempo de retenção (min)	Fragmento característico (m/z)	Peso molecular	Concentração (kCounts)
1,(3-Metilbutil)-2,3,4,6-tetrametilbenzeno	5,741	45, 59, 73, 95, 103, 147 e 204	204	80
N,N-bis(trimetilsilil), n-Butilamina	5,796	45, 59, 73, 86, 100, 147 e 174	217	5

Tabela 12 – Compostos químicos identificados no extrato apolar do **Lodo 2**, seus respectivos tempos de retenção e fragmentos característicos.

Extrato apolar do Lodo 2				
Substância química	Tempo de retenção (min)	Fragmento característico (m/z)	Peso molecular	Concentração (kCounts)
N,N-bis(trimetilsilil), n-Butilamina	5,788	45, 59, 73, 95, 103, 147 e 204	217	13
Bis(trimetilsilil) metil éster de ácido propanodióico	6,017	45, 59, 73, 86, 100, 116, 131, 147, 174, 218	262	39
2-[(trimetilsilil)amino]trimetilsilil éster de ácido benzóico,	10,746	266	281	9

5.2 Tratamento térmico do lodo de esgoto

Após a etapa de caracterização das amostras do **Lodo 1** e do **Lodo 2**, as mesmas foram submetidas a um processo de pirólise lenta à vácuo, sendo obtidos os resultados descritos na **Tabela 13**.

Tabela 13 - Balanço de massa da pirólise lenta em bancada da amostra do **Lodo 1** e do **Lodo 2**

LODO 1			LODO 2		
Parâmetros	Massa (g)	Rendimento (%)	Parâmetros	Massa (g)	Rendimento (%)
Amostra	101,30	100	Amostra	100,21	100
Fração sólida (%)	37,34	36,86	Fração sólida (%)	60,85	60,72
Fração aquosa (emulsão) (%)	44,50	43,93	Fração aquosa (emulsão) (%)	23,67	23,62
Bioóleo (%)	3,49	3,45	Bioóleo (%)	5,27	5,26
Fração gasosa (%)	15,97	15,77	Fração gasosa (%)	10,42	10,40

Como pode-se observar, o processo de pirólise das amostras do **Lodo 1** e do **Lodo 2** resultaram na produção de 3,45 e 5,26% de bioóleo, respectivamente, havendo pouca variação entre os rendimentos alcançados, apesar da grande diferença entre o teor de material volátil das duas amostras de lodo (**Lodo 1**: 40,45%; **Lodo 2**: 25,66%).

Uma vez que o teor de material volátil relaciona-se diretamente a obtenção de bioóleo, era de se esperar um maior rendimento dessa fração na pirólise do **Lodo 1** (FONTES *et al.*, 2009). Entretanto, ao se comparar os rendimentos da fração gasosa das duas amostras de lodo (**Lodo 1**: 15,77%; **Lodo 2**: 10,40%), percebe-se que

reações secundárias poderiam ter ocorrido com maior frequência na pirólise do **Lodo 1** levando a formação de uma maior quantidade de gases não condensáveis que no **Lodo 2**, o que teria proporcionado a obtenção de um menor rendimento de bioóleo.

Como a amostra do **Lodo 1** possui em sua composição além de CaO, cloreto férrico, pode-se supor que esses dois compostos químicos teriam agido intensamente, em conjunto, como catalisadores na pirólise dessa amostra ao intensificar as reações de craqueamento secundário, proporcionando um aumento no rendimento dos gases não condensáveis, com uma conseqüente redução no rendimento do bioóleo (KHAN, 2000).

Quanto à fração sólida, nota-se a obtenção de altos rendimentos na pirólise das duas amostras de lodo (**Lodo 1**: 36,86%; **Lodo 2**: 60,72%), com uma grande amplitude entre os dois resultados encontrados (23,86%), que se deve a diferença entre o teor de carbono fixo das duas amostras de lodo (**Lodo 1**: 1,94%; **Lodo 2**: 5,37%), destacando que as mesmas possuem teor de cinzas aproximado (**Lodo 1**: 46,15%; **Lodo 2**: 45,01%). Pois o teor de carbono fixo da biomassa relaciona-se com a quantidade de carvão formado na pirólise, que juntamente com o teor de cinzas e matéria orgânica não degradada irão compor a fração sólida dos produtos pirolíticos (FONTES *et al.*, 2009; YAMAN, 2004).

Além dos três produtos pirolíticos já mencionados, foi obtida também uma fração aquosa com um aspecto de emulsão, formada a partir da mistura de parcela do bioóleo com a fração aquosa, esta última, composta de uma variedade de compostos orgânicos oxigenados de baixo peso molecular, tais como: água, éter, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos e alcoóis (LIN CHANG & REI, 1986; KARAYILDIRIM *et al.*, 2006).

A presença de compostos oxigenados pode ser resultado da pirólise de materiais lignocelulósicos presentes no lodo de esgoto em estudo, que tende a gerar uma fração aquosa formada essencialmente de compostos polares (DINIZ, 2005).

A fração de bioóleo gerado de lodo doméstico é composta em sua maior parte por compostos apolares de alto peso molecular, entretanto, pode haver também a presença de poucos compostos polares, o que leva a crer que estes últimos tenham

interagido quimicamente com a fração aquosa acima mencionada formando uma emulsão (DINIZ, 2005; SÁNCHEZ, 2009).

Dentre as variáveis que influenciam no rendimento dos produtos obtidos da pirólise de biomassa estão: temperatura da pirólise, taxa de aquecimento, tempo de residência dos vapores e característica da biomassa (teor de cinzas, carbono fixo e material volátil) (VIEIRA, 2004).

Sánchez *et al* (2009) ao estudarem a pirólise de um lodo doméstico anaeróbio (material volátil: 59,2%; cinzas: 32,4%) a diferentes temperaturas (350, 450, 550 e 950°C), observaram que o rendimento máximo em bioóleo (13%) foi alcançado a 450°C, havendo uma redução com o aumento da temperatura para até 9% a 550°C.

Pokorna *et al.*, (2009), em seus estudos de pirólise de lodo anaeróbio (material volátil: 40,5%; cinzas: 47,5%), obtiveram um rendimento em bioóleo de 43,1%, trabalhando a uma temperatura de 500°C e tempo de retenção dos gases de 1,5 min.

Os rendimentos em óleo alcançados neste trabalho levam a deduzir que partindo-se de uma produção mensal de 50 m³ de lodo de esgoto doméstico proveniente de reator UASB na ETE Vila União, ao se aplicar processo de pirólise ao mesmo, pode-se obter uma produção mensal de aproximadamente 3,45 ton de bioóleo.

Os produtos obtidos na pirólise do **Lodo 1** e do **Lodo 2** podem ser visualizados na **Figura 28 e 29**.

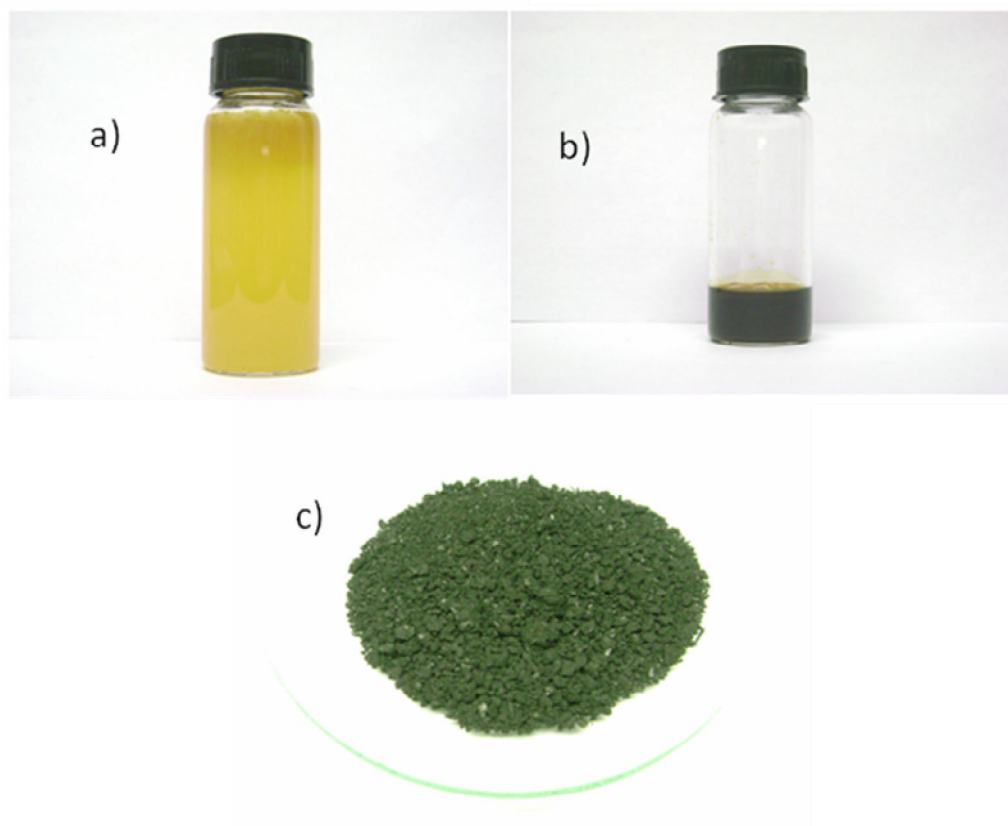


Figura 28 – Produtos obtidos na pirólise do **Lodo 1**: a) Destilado; b) bioóleo; c) fração sólida.

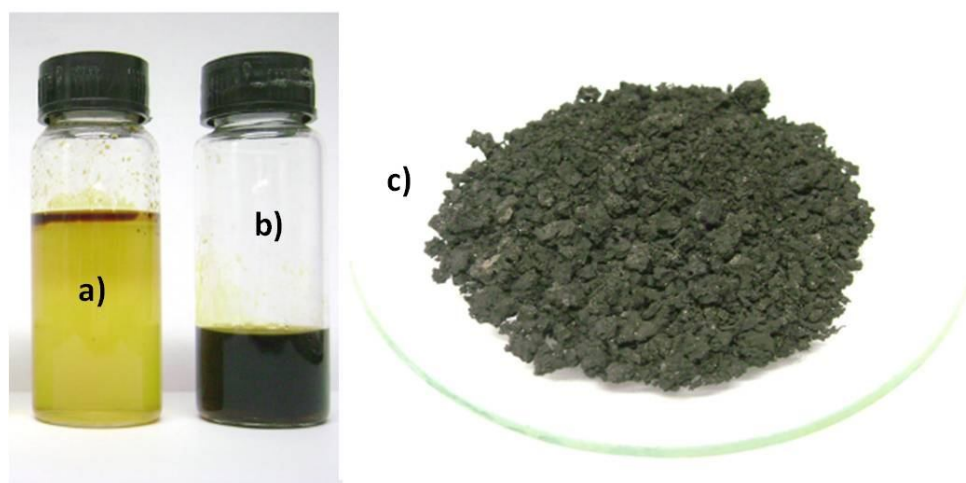


Figura 29 – Produtos obtidos na pirólise do **Lodo 2**: a) Destilado; b) bioóleo; c) fração sólida.

5.3 Balanço energético do processo pirolítico

Para a obtenção do balanço energético teórico dos processos pirolíticos realizados neste trabalho, primeiramente foi realizada uma estimativa do consumo de energia na pirólise do **Lodo 1** e do **Lodo 2**. Em seguida, foi calculado o valor de energia do **Bioóleo 1** e do **Bioóleo 2**, segundo metodologia proposta por Pedroza *et al.*, 2010.

5.3.1 Estimativa do Consumo de Energia na Pirólise

O gasto energético no processo pirolítico se dá em três etapas: Desidratação do lodo (Q_{secagem}), Energia para elevação de temperatura ($Q_{\text{temperatura}}$) e Energia para quebras moleculares ($Q_{\text{pirólise}}$), conforme **Equação 1**.

$$Q_{\text{Total}} = Q_{\text{secagem}} + Q_{\text{temperatura}} + Q_{\text{pirólise}} \quad (1)$$

O calor necessário para a secagem do lodo (Q_{secagem}) foi calculado através da **Equação 2**.

$$Q_{\text{secagem}} = M_{\text{lodo}} * W * [(C_{p\text{água}} * \Delta T) + \Delta H_{\text{vap}}] + [M_{\text{lodo}} * (1 - W)] * C_{p\text{lodo}} * \Delta T \quad (2)$$

Lodo 1:

$$Q_{\text{secagem (Lodo1)}} = 1\text{kg} * 0,1147 * [(4,18 \text{ kJ/kg}^\circ\text{C} * 80^\circ\text{C}) + 2090 \text{ KJ/Kg}] + [1\text{kg} * (1 - 0,1147)] * 1,95 \text{ kJ/kg}^\circ\text{C} * 80^\circ\text{C}$$

$$Q_{\text{secagem (Lodo 1)}} = 278,1 + 138,1 = 416,2 \text{ KJ/Kg}$$

Lodo 2:

$$Q_{\text{secagem (Lodo 2)}} = 1\text{kg} * 0,2416 * [(4,18 \text{ kJ/kg}^\circ\text{C} * 80^\circ\text{C}) + 2090 \text{ KJ/Kg}] + [1\text{kg} * (1 - 0,2416)] * 1,95 \text{ kJ/kg}^\circ\text{C} * 80^\circ\text{C}$$

$$Q_{\text{secagem (Lodo 2)}} = 597,71 + 118,31 = 716,02 \text{ KJ/Kg}$$

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”).

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, foi adotado um único valor para a capacidade calorífica das duas amostras de lodo (**Lodo 1** e **Lodo 2**) (1,95 kJ/kg°C), recomendado por Annadurai *et al.*, 2003.

Na segunda parcela da **Equação 1**, o calor necessário para elevação de temperatura de pirólise, foi calculado através da **Equação 3**.

$$Q_{\text{temperatura}} = M_{\text{Is}} * Cp_{\text{lodo}} * \Delta T_{\text{temperatura}} \quad (3)$$

Lodo 1:

$$Q_{\text{temperatura (Lodo 1)}} = 1\text{kg} * 1,95 \text{ kJ/kg}^\circ\text{C} * 495 \text{ }^\circ\text{C} = 965,3 \text{ KJ/Kg}$$

Lodo 2:

$$Q_{\text{temperatura (Lodo 2)}} = 1\text{kg} * 1,95 \text{ kJ/kg}^\circ\text{C} * 495 \text{ }^\circ\text{C} = 965,3 \text{ KJ/Kg}$$

Onde, M_{Is} é a massa de lodo seco (kg), Cp_{lodo} é a capacidade calorífica dos sólidos no lodo e $\Delta T_{\text{temperatura}}$ é a diferença de temperatura (temperatura do processo pirolítico e temperatura do sólido seco “105 °C”). Como o processo pirolítico do presente trabalho se deu entre 300 e 600°C, foi escolhida a temperatura de 600°C como base de cálculo da diferença de temperatura ($\Delta T_{\text{temperatura}}$).

O calor necessário para a pirólise, $Q_{\text{pirólise}}$, 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 desse trabalho. Caballero *et al.*, (1997) reporta um valor de 300 kJ/kg cedido para o sistema durante a pirólise de lodo de esgoto.

Lodo 1:

$$Q_{\text{Total (Lodo 1)}} = Q_{\text{secagem}} + Q_{\text{temperatura}} + Q_{\text{pirólise}} = 416,2 + 965,3 + 300 = 1681,5 \text{ kJ/kg}$$

Lodo 2:

$$Q_{\text{Total (Lodo 2)}} = Q_{\text{secagem}} + Q_{\text{temperatura}} + Q_{\text{pirólise}} = 716,02 + 965,3 + 300 = 1981,3 \text{ kJ/kg}$$

Kim & Parker (2008) afirmam que é necessário um custo operacional de 4,3¢/kWh, para um sistema de desidratação e reação de pirólise de lodo em escala de laboratório. O custo energético total (Q_{Total}) foi calculado utilizando o fator de conversão 3600 kJ/kWh.

O custo energético total (Q_{total}) foi calculado através da **Equação 4**.

$$\text{Custo: } Q_{\text{total}} = Q_{\text{total}} * 4,3/3600 \dots \dots \dots (4)$$

Lodo 1:

$$\text{Custo: } Q_{\text{total(Lodo 1)}} = 1681,5 * 4,3/3600 = 2,01 \text{ ¢/kg}$$

Lodo 2:

$$\text{Custo: } Q_{\text{total(Lodo 2)}} = 1981,3 * 4,3/3600 = 2,37 \text{ ¢/kg}$$

5.3.2 Valor de energia do bioóleo

No Canadá, o bioóleo 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 & Chilton (1984) atribuem um valor de densidade de 0,9 kg/L para o bioóleo obtido através de pirólise de lodo, assim sendo, para efeito de balanço energético, foi adotado nesse trabalho um valor de 32¢/kg bioóleo, o mesmo valor empregado por Kim & Parker (2008).

O valor energético do bioóleo foi determinado através da **Equação 5**.

$$\text{Valor} = \text{FB (kg bio\acute{o}leo/kg lodo)} * (32 \text{ ¢/kg de bio\acute{o}leo}) / 100 \dots \dots \dots (5)$$

Onde, FB é a fração de bioóleo obtida no processo (%), 32 é o valor comercial de bioóleo usado por Kim & Parker (2008).

$$\text{Valor} = \text{FB (kg bio\acute{o}leo/kg lodo)} * (32 \text{ ¢/kg de bio\acute{o}leo}) / 100 \dots \dots \dots (5)$$

Bioóleo 1:

$$\text{Valor} = 3,45 \text{ kg bio\acute{o}leo/kg lodo} * 32 \text{ ¢/kg de bio\acute{o}leo} / 100 = 1,1 \text{ ¢/kg}$$

Bioóleo 2:

$$\text{Valor} = 5,26 \text{ kg bio\acute{o}leo/kg lodo} * 32 \text{ ¢/kg de bio\acute{o}leo} / 100 = 1,68 \text{ ¢/kg}$$

De posse dos valores de custo energético total dos processos pirolíticos e dos valores de energia dos bioóleos obtidos, calculou-se o balanço energético dos processos pirolíticos, sendo os resultados visualizados na **Tabela 14**.

Tabela 14 – Balanço energético do processo pirolítico do **Lodo 1** e do **Lodo 2**.

Amostra de lodo	Energia gasta na pirólise (¢ kg ⁻¹)	Energia produzida (¢ kg ⁻¹)	Balanço energético (¢ kg ⁻¹)
Lodo 1	2,01	1,1	-0,91
Lodo 2	2,37	1,68	-0,69

Como pode-se observar, ambos os processos de pirólise apresentaram balanço energético negativo, sendo que, devido ao maior rendimento em bioóleo alcançado na pirólise do **Lodo 2** (5,26%), quando comparado ao **Lodo 1** (3,45%), nota-se um balanço energético mais favorável no processo pirolítico do mesmo, considerando que houve um maior gasto energético em sua etapa de secagem, que foi compensado pelo seu maior rendimento em bioóleo.

Entretanto, Pedroza *et al.* (2010) em seu estudo do balanço energético da pirólise de dois tipos de lodo (anaeróbio e aeróbio), demonstraram que a capacidade

térmica do bioóleo gerado a partir dos mesmos é superior a energia gasta no processo, concluindo que a pirólise é uma alternativa viável para a disposição final desse tipo de resíduo, **Tabela 15**.

Tabela 15 – Valor econômico líquido do bioóleo obtido em processo de pirólise de lodo de esgoto.

Tipo de lodo	Valor (€ kg ⁻¹)	Energia pirólise (€ kg ⁻¹)	Custo energia (€ kg ⁻¹)	Valor líquido (€ kg ⁻¹)
Anaeróbio	9,6	1247	1,49	8,11
Aeróbio	4,2	1281	1,53	2,67

Tal divergência entre o balanço energético obtido no presente trabalho e o encontrado por Pedroza *et al.* (2010) se deve aos diferentes rendimentos em bioóleo alcançados nos processos pirolíticos, que tende a influenciar diretamente na obtenção de um balanço energético favorável na pirólise de lodo residual, **Figura 30**.

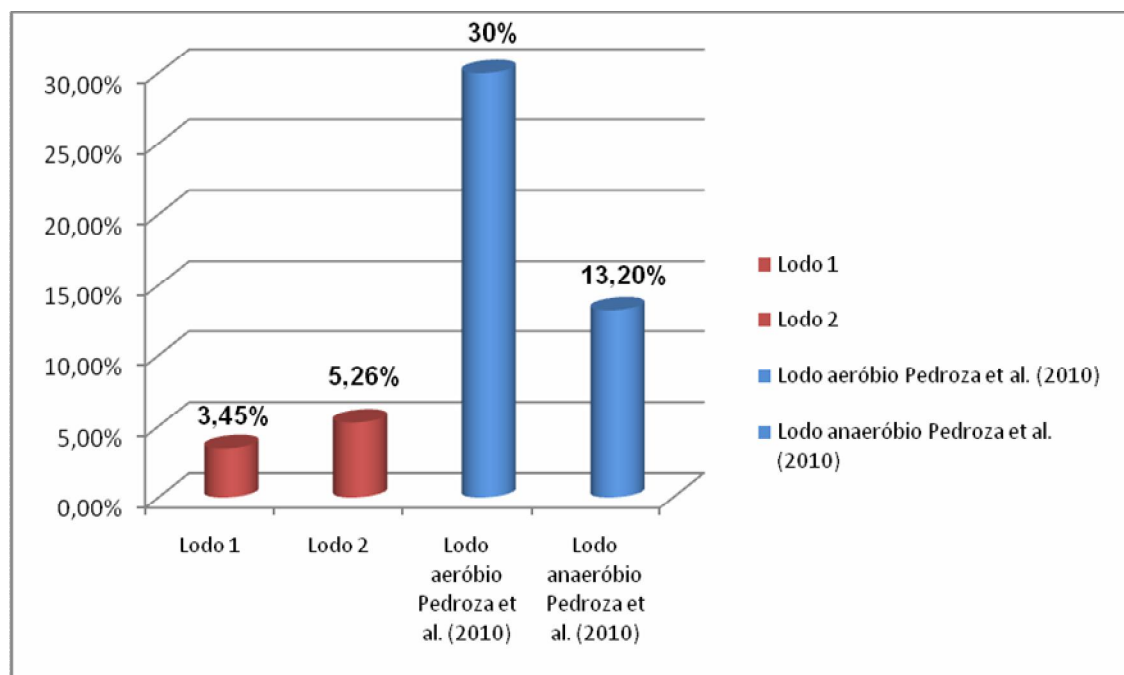


Figura 30 – Comparação entre os rendimentos em bioóleo citados no presente trabalho e no estudo de Pedroza *et al.* (2010).

A partir daí, fica demonstrada a necessidade de aperfeiçoamento e desenvolvimento de pesquisas que envolvam o detalhamento das características físico-químicas das biomassas residuais utilizadas no presente trabalho (**Lodo 1** e **Lodo 2**), assim como a otimização do processo de pirólise através do estudo de variáveis que exercem influência nos resultados obtidos, como: temperatura da pirólise, tempo de retenção, taxa de aquecimento e tipo de catalisador. Devendo ser enfatizado que, o aproveitamento energético das demais frações da pirólise, como a sólida e a gasosa, no próprio processo, pode resultar em um balanço energético positivo (VIEIRA *et al.*, 2004).

Menéndez *et al.* (2004) determinaram a composição das frações gasosas obtidas da pirólise de dois tipos de lodo (lodo doméstico digerido aeróbio e lodo digerido aeróbio de indústria de laticínio), e observaram que as mesmas são formadas por 25% de hidrocarbonetos de alto poder calorífico, como CH_4 , C_2H_4 e C_2H_6 .

Campbell & Bridle (1986) aplicaram o processo de conversão a baixa temperatura (LTC), modo contínuo, a um lodo residual doméstico digerido, e obtiveram um rendimento em fração sólida entre 41-73%, com poder calorífico entre 6-17%.

Como observado, o poder calorífico apresentado pelas frações gasosa e sólida proporcionam a sua utilização no próprio processo, o que torna necessária a realização de estudos nesta área, a fim de verificar a potencialidade de tal aplicação na pirólise dos lodos residuais em estudo (**Lodo 1** e **Lodo 2**), assim como os reais benefícios agregados.

Apesar do balanço energético negativo apresentado por ambos os processos pirolíticos do presente trabalho ser um ponto desfavorável na aplicação desse tipo de alternativa tecnológica, deve-se considerar o ganho ambiental da mesma quando comparado a outros tipos de disposição e tratamento dado a lodos residuais, como: incineração, disposição em aterros sanitários e disposição oceânica (WERTHER & OGADA, 1999).

A disposição de lodos residuais em aterros sanitários apresenta como principal inconveniente o risco ambiental associado à contaminação de águas superficiais

(pelo escoamento de líquidos percolados ou carreamento de resíduos pela ação das águas de chuvas), do solo e das águas subterrâneas (pela infiltração de líquidos percolados). Enquanto a incineração tem sua desvantagem associada aos gases tóxicos produzidos, como os furanos e as dioxinas, prejudiciais a saúde (TSUTIYA, 2002).

5.4 Caracterização físico-química das amostras de bioóleo

5.4.1 Poder calorífico

O bioóleo pirolítico gerado a partir de lodo de esgoto anaeróbio, contendo CaO (**Bioóleo 2**), apresentou poder calorífico igual a $34,5 \text{ MJ Kg}^{-1}$. Abaixo está demonstrado o poder calorífico de alguns bioóleos gerados a partir de diferentes biomassas, **Tabela 16**.

Tabela 16 – Poder calorífico de bioóleos de diferentes biomassas.

Tipo de biomassa	Poder calorífico (MJ Kg^{-1})	Autor
Lodo anaeróbio	22,4-28,05	Inguanzo <i>et al.</i> , (2002)
Lodo aeróbio não calado	34,54	Mocelin (2007)
Amêndoa de castanha de caju	40	Das <i>et al.</i> , (2004)
Casca de arroz	16,5	Qiang <i>et al.</i> , (2008)
Lodo aeróbio petroquímico	93-100	Vieira (2004)
Lenha	25-30	Ferreira (1977)
Serragem	25	Ferreira (1977)
Linhaça	93,8	Acikgoz (2007)
Casca de arroz	35,6-44,8	Diniz (2005)

O poder calorífico do bioóleo obtido neste trabalho é superior ao encontrado por Inguanzo *et al.*, (2002) ao trabalhar com o mesmo tipo de biomassa (lodo

anaeróbico doméstico), o que o torna atraente no que diz respeito a sua possibilidade de uso como fonte de energia.

Este tipo de característica físico-química está relacionado ao teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio da amostra. Logo, um bioóleo proveniente de uma biomassa com um alto conteúdo de carbono tende a possuir um alto poder calorífico (VIEIRA, 2004).

5.4.2 Destilação Simulada por Cromatografia Gasosa

A Destilação Simulada demonstrou que cerca de 33% (m/m) da amostra de bioóleo em estudo destila na faixa de PEI – 170°C; 27,2% (m/m) destila entre 170-370°C e cerca de 38,8% (m/m) destila acima dessa faixa.

Cerca de 33% das frações que destilaram abaixo de 170°C assemelham-se a misturas de hidrocarbonetos mais leves, como querosene e gasolina (CHANG & WAN, 1947). Sendo assim, podem ser utilizadas como biocombustível na geração de energia.

5.5 Caracterização química das amostras de bioóleo por CG/EM

Na **Figura 31-32; pág 92-93**, estão demonstrados os cromatogramas obtidos da análise por CG/EM do **Bioóleo 1** e **Bioóleo 2** gerados no presente trabalho.

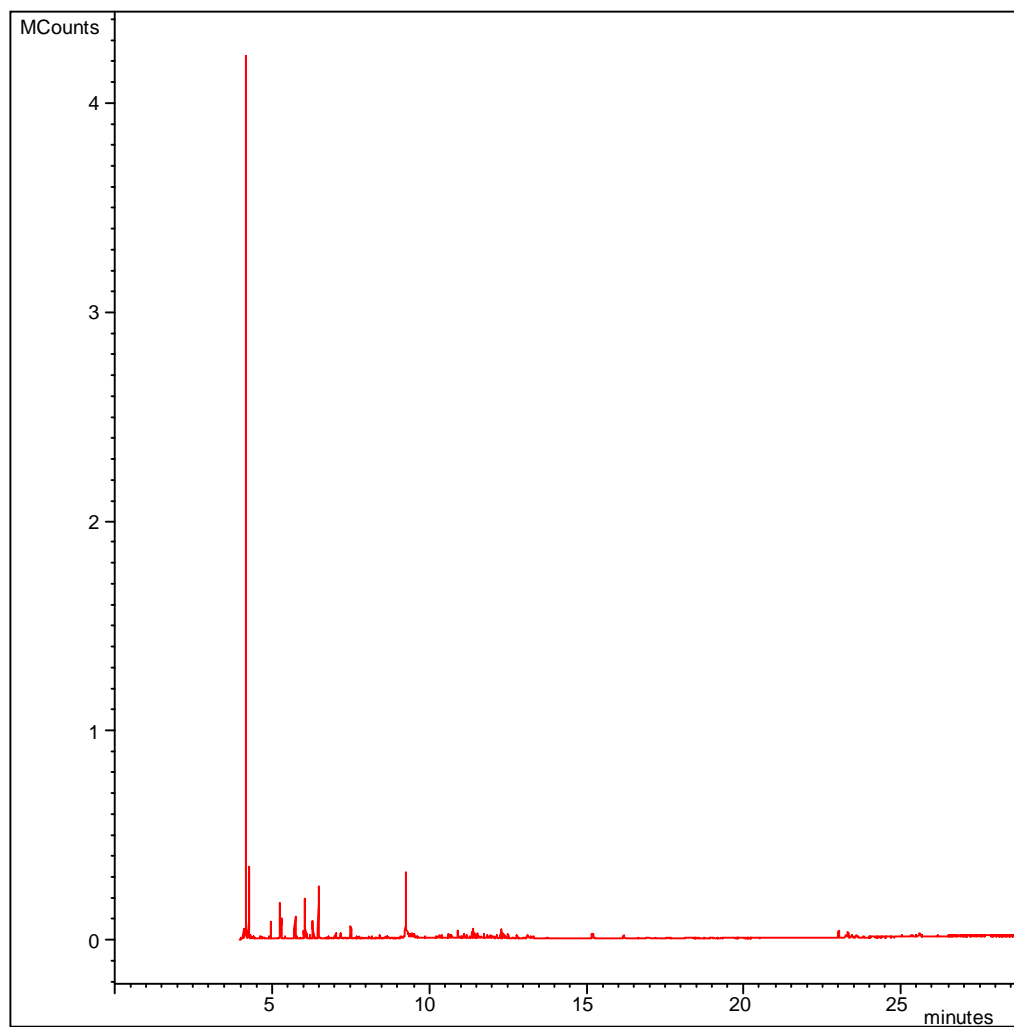


Figura 31 – Cromatograma da amostra de **Bioóleo 1**.

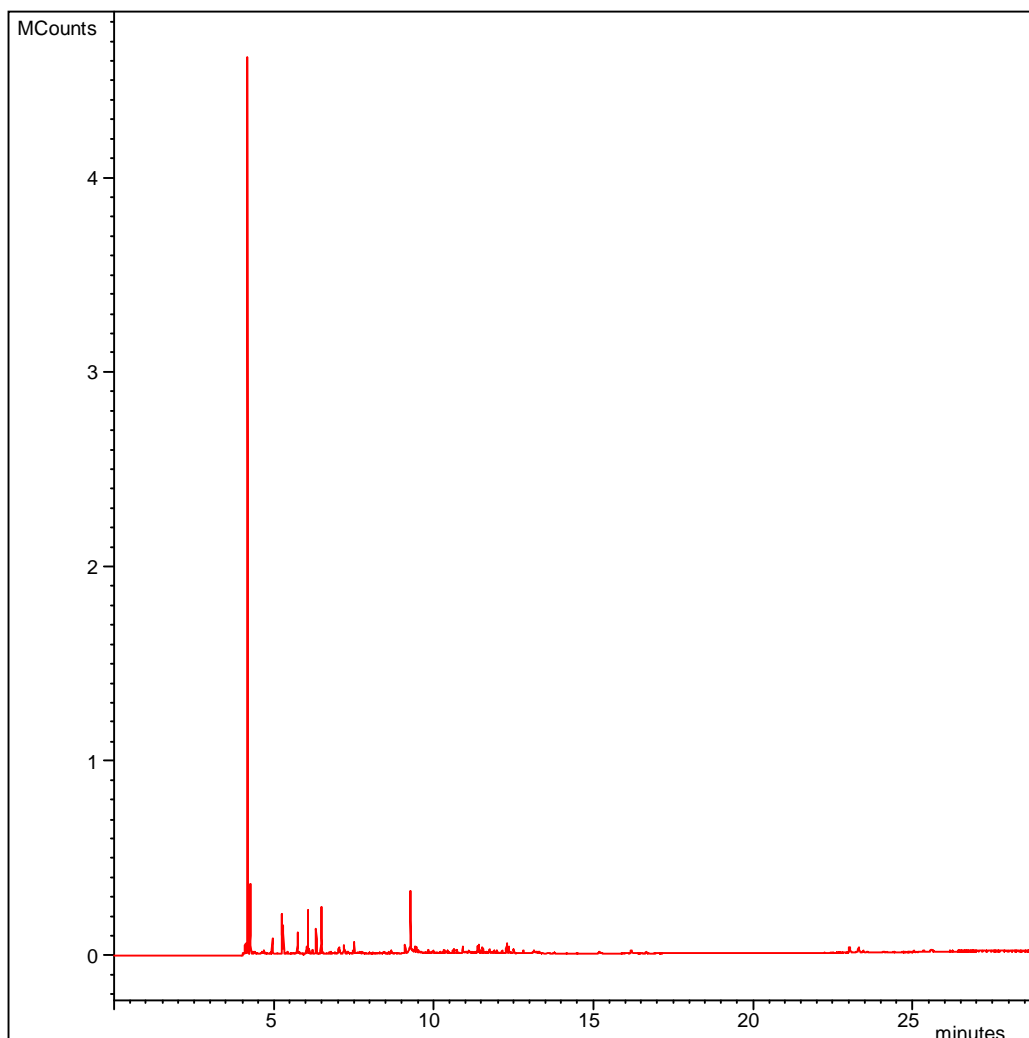


Figura 32 – Cromatograma da amostra de Bioóleo 2.

No **Bioóleo 1** foram identificados 39 compostos químicos e no **Bioóleo 2**, 41 compostos químicos, **Tabela 17 e 18; pág 95 e 98 e Figura 1B-81B; pág 130-210**. Dentre os grupos de compostos orgânicos presentes nas amostras de bioóleo estão: hidrocarbonetos mono e poliaromáticos (PAHs), hidrocarbonetos alifáticos saturados (parafinas) C_{14} - C_{44} e insaturados (olefinas) C_{13} - C_{17} , nitrilas aromáticas, esteróides, compostos oxigenados, como ácidos graxos C_{15} - C_{21} .

Os espectros de massas de ambas as amostras de bioóleo mostraram para todos os hidrocarbonetos alifáticos saturados e insaturados um perfil característico, em que a sequência de fragmentação é caracterizada por aglomerados de picos afastados uns dos outros por 14 unidades de massa (CH_2).

Nos compostos químicos aromáticos é observado o pico do íon molecular com alta intensidade, além de um pico intenso em m/z 91, indício da presença de anel de benzeno.

A presença de CaO no lodo a ser pirolisado catalisa reações secundárias de produtos primários (aqueles resultantes da quebra de ligações químicas entre os grupos funcionais do lodo) favorecendo o craqueamento dos alcanos pesados a alcanos mais leves (TINGYU *et al.*, 2000; DOMÍNGUEZ *et al.*, 2003).

Entretanto, esse efeito catalítico não foi observado no presente trabalho, sendo obtidos hidrocarbonetos alifáticos de alta massa molar, com cadeias carbônicas compostas com mais de 9 carbonos.

Porém as reações secundárias favorecidas pelo efeito catalítico do CaO, porém podem ter contribuído para a formação de compostos aromáticos como mais de um anel, como por exemplo, o bifenil e o naftaleno. Podendo tal efeito também ter sido responsável pela formação de esteróides.

O óxido de cálcio influencia na obtenção de uma maior proporção de compostos aromáticos com apenas 2 anéis aromáticos, do que compostos com 3 ou mais anéis (DOMÍNGUEZ *et al.*, 2003; DIEZ *et al.*, 1999).

O longo tempo de residência dos vapores (60 min) pode ter beneficiado a ocorrência de reações secundárias, que por polimerização formaram compostos de cadeia longa (Shen & Zhang, 2003).

Segundo Shen & Zhang (2003), óleos leves são preferidos para serem usados como combustível, sendo assim considerados, aqueles que possuem massa molar menor que 150, consistindo geralmente de números de carbono menor que 9 e de natureza aromática.

Em outros trabalhos de pirólise de lodo digerido anaeróbio, sem a presença de CaO, como o realizado por Sánchez *et al.* (2009) (condições da pirólise: 350, 450 e 550°C; 30K/min) e por Domínguez *et al.* (2003) (condições da pirólise: 800°C;

200°C/min), é encontrado o mesmo perfil de compostos químicos do presente estudo, o que ratifica a inoperância do efeito catalítico do CaO na pirólise do **Lodo 1** e do **Lodo 2**.

Outra variável de importância que poderia atuar na obtenção de compostos químicos mais leves ao final da pirólise seria a temperatura, onde segundo Shen & Zhang (2003), temperaturas acima de 450°C favorecem a obtenção de óleos leves, e abaixo dessa temperatura não são visualizadas tantas alterações.

Entretanto, apesar da pirólise ter ocorrido entre 300-600°C, a obtenção de compostos químicos leves não foi favorecida. Desta forma, pode-se inferir que no processo de pirólise o lodo usado como matéria-prima permaneceu maior intervalo de tempo sob temperaturas amenas, entre 300 e 450°C, o que contribuiu para a obtenção de compostos de alta massa molar no bioóleo.

O uso de CaO em processos pirolíticos de lodo tem como vantagem o fato de promover a desulfurização do bioóleo, através da formação do CaS que passa a compor a fração sólida (TINGYU *et al.*, 2000).

Segundo Pickler *et al.*, (2003), o processo de pirólise proporciona a obtenção de um bioóleo com baixo teor de metais pesados, que somando-se ao seu baixo teor de enxofre, ao contrário dos combustíveis fósseis, não contribuem para o agravamento dos problemas ambientais.

Tabela 17 – Compostos químicos identificados no **Bioóleo 1** e seus respectivos tempos de retenção e fragmentos característicos.

Bioóleo 1					
Substância química	Tempo de retenção (min)	Fórmula	Fragmento característico (m/z)	Peso molecular	Concentração (kCounts)
2,propenil-benzeno	5,118	C ₉ H ₁₀	91 e 118	118	10
n-Butilbenzeno	5,415	C ₁₀ H ₁₄	91 e 134	134	30
7-Tetradeceno	5,706	C ₁₄ H ₂₈	41, 55, 69, 83 e 97	196	15
Tetradecano	6,803	C ₁₄ H ₃₀	41, 57, 71 e 85	198	15

Bioóleo 1 (continuação)					
Substância química	Tempo de retenção (min)	Fórmula	Fragmento característico (m/z)	Peso molecular	Concentração (kCounts)
Naftaleno	6,876	C ₁₀ H ₈	128	128	10
Hexil benzeno	7,481	C ₁₂ H ₁₈	91 e 162	162	
Indole	7,870	C ₈ H ₇ N	117	117	10
2-metil-naftaleno	7,958	C ₁₁ H ₁₀	142	142	10
Pirrole-2-ácido carboxílico, N-trimetilsilil-, trimetilsilil ester	8,184	C ₁₁ H ₂₁ NO ₂ Si ₂	4, 59, 73, 147, 166 e 240	255	20
Heptil benzeno	8,443	C ₁₃ H ₂₀	91	176	10
2,6-dimetil-Heptadecano	8,675	C ₁₉ H ₄₀	43, 57, 71 e 85	268	19
Bifenil	8,705	C ₁₂ H ₁₀	154	154	19
7-metil-1H-Indole	8,736	C ₉ H ₉ N	131	131	10
2-metil-1,1-bifenil	8,832	C ₁₃ H ₁₂	168	168	19
Nonil-benzeno	10,211	C ₁₅ H ₂₄	41, 65, 79, 91, 133 e 204	204	15
Hexatriacontano	10,335	C ₃₆ H ₇₄	43, 57, 71 e 85	506	25
1-pentil-hexil-benzeno	10,608	C ₁₇ H ₂₈	41, 55, 65, 78, 91, 105 e 232	232	20
Trimetil éster de ácido dodecanóico	10,702	C ₁₅ H ₃₂ O ₂ Si	73, 117, 129 e 257	272	25
1-propil-octil-benzeno	10,726	C ₁₇ H ₂₈	43, 57, 71, 85, 91, 105, 119 e 133	232	25
Decil-benzeno	11,012	C ₁₆ H ₂₆	91 e 218	218	18
2-Metil-E-7-hexadeceno	11,059	C ₁₇ H ₃₄	41, 55, 69, 83, 97 e 111	238	10

Bioóleo 1 (continuação)					
Substância química	Tempo de retenção (min)	Fórmula	Fragmento característico (m/z)	Peso molecular	Concentração (kCounts)
Nonadecano	11,109	C ₁₉ H ₄₀	43, 57, 71 e 85	796	25
1-metil-decil-benzeno	11,213	C ₁₇ H ₂₈	77, 91, 105 e 232	232	15
1-pentil-heptil-benzeno	11,374	C ₁₈ H ₃₀	91, 105, 119, 133 e 246	246	40
1-etil-decil-benzeno	11,754	C ₁₈ H ₃₀	91, 105, 119, 133, 147, 161, 175 e 246	246	10
Tetratetracontano	11,976	C ₄₄ H ₉₀	43, 57, 71, 85, 97, 111 e 125	618	20
1-metil-undecil-benzeno	12,145	C ₁₈ H ₃₀	41, 55, 65, 79 e 91	246	25
1-hexil-pentil-benzeno	12,291	C ₁₈ H ₃₀	91, 105, 119, 133, 147, 161, 175, 189 e 260	260	50
1-butil-nonil-benzeno	12,360	C ₁₉ H ₃₂	91, 105, 119, 133, 147 e 260	260	35
Trimetil éster de ácido tetradecanóico	12,422	C ₁₇ H ₃₆ O ₂ Si	73, 117, 129 e 285	342	15
1-propil-decil-benzeno	12,518	C ₁₉ H ₃₂	91, 105, 119, 133, 147, 161, 175 e 260	260	20
1-etil-undecil-benzeno	12,807	C ₁₉ H ₃₂	91, 105, 119, 133, 147, 161, 175 e 260	260	20
Trimetil éster de Ácido Pentadecanóico	13,233	C ₁₈ H ₃₈ O ₂ Si	73, 117, 129 e 299	314	20
1-metil-dodecil-benzeno	13,302	C ₁₉ H ₃₂	91, 105 e 260	260	15

Bioóleo 1 (continuação)					
Substância química	Tempo de retenção (min)	Fórmula	Fragmento característico (m/z)	Peso molecular	Concentração (kCounts)
Trimetil éster de Ácido hexadecanóico	15,190	C ₁₉ H ₄₀ O ₂ Si	73, 117, 129 e 313	328	30
Trimetilsilil éster de ácido octadecanóico	17,595	C ₂₁ H ₄₄ O ₂ Si	73, 117, 132, 145, 201, 341 e 356	356	15
Cholest-4-ene	23,031	C ₂₇ H ₄₆	41, 91, 147, 215, 257, 355 e 370	370	45
Cholest-2-ene	23,312	C ₂₉ H ₅₀ O ₂	41, 67, 79, 105, 147, 161, 203, 215, 257, 316 e 370	370	38

Tabela 18 – Compostos químicos identificados no **Bioóleo 2**, seus respectivos tempos de retenção e fragmentos característicos.

Bioóleo 2					
Substância química	Tempo de retenção (min)	Fórmula molecular	Fragmento característico (m/z)	Peso molecular	Concentração (kCounts)
Propil benzeno	4,319	C ₉ H ₁₂	91 e 120	120	10
Benzonitrila	4,684	C ₇ H ₅ N	76 e 103	103	20
1,2,4-trimetil-benzeno	5,074	C ₉ H ₁₂	91, 105 e 119	120	5
2-propenil-benzeno	5,119	C ₉ H ₁₀	91, 118	118	5
n-Butil benzeno	5,417	C ₁₀ H ₁₄	91 e 134	134	15
6-Trideceno	6,726	C ₁₃ H ₂₆	41, 55, 69, 83 e 97	182	10
Naftaleno	6,877	C ₁₀ H ₈	128	128	12

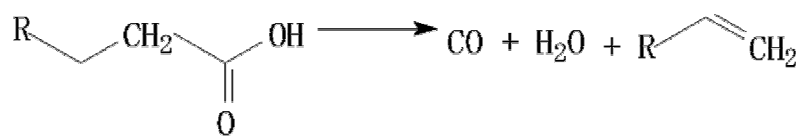
Bioóleo 2 (continuação)					
Substância química	Tempo de retenção (min)	Fórmula	Fragmento característico (m/z)	Peso molecular	Concentração (kCounts)
Benzeno propanonitrila	7,313	C ₉ H ₉ N	91 e 131	131	18
Hexil benzeno	7,476	C ₁₂ H ₁₈	41, 51, 65, 79 e 91	162	20
2,6-dimetil-heptadecano	7,764	C ₁₉ H ₄₀	43, 57, 71 e 85	268	15
2-metil-naftaleno	8,110	C ₁₁ H ₁₀	115 e 142	142	15
Benzeno butanonitrila	8,221	C ₁₀ H ₁₁ N	91 e 145	145	3
Heptil benzeno	8,442	C ₁₃ H ₂₀	91 e 176	176	19
Z-11-Ácido hexadecenoico	8,611	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	41, 55, 69, 83, 97 e 111	254	18
Bifenil	8,704	C ₁₂ H ₁₀	154	154	17
1-etil-naftaleno	8,867	C ₁₂ H ₁₂	156	156	9
1H-Indole, 1-(trimetilsilil)-	9,107	C ₁₁ H ₁₅ NSi	73, 174 e 189	189	55
3-metil-1-(trimetilsilil)-1H-Indole	9,840	C ₁₂ H ₁₇ NSi	45, 73, 130, 188 e 203	203	25
Nonil benzeno	10,210	C ₁₅ H ₂₄	91 e 204	204	20
1-pentil-hexil-benzeno	10,612	C ₁₇ H ₂₈	91, 105, 161 e 232	232	30
1-butil-heptil-benzeno	10,636	C ₁₇ H ₂₈	91, 105 e 232	232	25
Trimetilsilil éster de ácido dodecanoico	10,711	C ₁₅ H ₃₂ O ₂ Si	41, 55, 75, 117 e 257	272	25
1-metil-decil-benzeno	11,210	C ₁₇ H ₂₈	105 e 232	232	10
1-pentil-heptil-benzeno	11,382	C ₁₈ H ₃₀	91, 105, 119 e 246	246	50

Bioóleo 2 (continuação)					
Substância química	Tempo de retenção (min)	Fórmula	Fragmento característico (m/z)	Peso molecular	Concentração (kCounts)
1-butil-octil-benzeno	11,419	C18H30	91, 105, 119, 133, 147 e 246	246	50
1-propil-nonil-benzeno	11,538	C18H30	91, 105, 119, 133, 147, 161, 179, 193 e 246	246	30
1-etil-decil-benzeno	11,757	C18H30	41, 55, 69, 91, 119 e 246	246	25
7-tetradeceno	11,917	C14H28	41, 55, 69, 83, 97 e 111	196	20
Tetratetracontano	11,973	C44H90	43, 57, 71 e 85	618	20
1-pentil-octil-benzeno	12,289	C19H32	91, 105, 119 e 260	260	65
1-butil-nonil-benzeno	12,360	C19H32	91, 105, 119, 133, 147 e 260	260	40
Trimetilsilil éster de ácido tetradecanóico	12,411	C17H36O2Si	73, 117, 129 e 285	300	15
1-propil-decil-benzeno	12,517	C19H32	91, 105, 119, 133 e 260	260	30
1-etil-undecil-benzeno	12,803	C19H32	91, 105, 119, 133, 147, 161 e 260	260	27
Trimetilsilil éster de ácido n-pentadecanóico	13,241	C18H38O2Si	73, 117, 129 e 299	314	20
1-metil-dodecil-benzeno	13,308	C19H32	91, 105 e 260	260	18
Trimetilsilil éster de ácido hexadecanóico	15,192	C19H40O2Si	73, 117, 129, 185, 269 e 313	328	20
1-Hexacosano	16,195	C26H52	43, 57 e 71	364	23

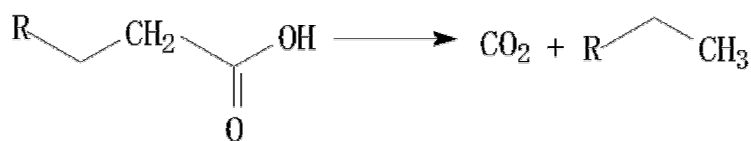
Bioóleo 2 (continuação)					
Substância química	Tempo de retenção (min)	Fórmula	Fragmento característico (m/z)	Peso molecular	Concentração (kCounts)
Cholest-4-ene	23,035	C27H46	108, 147, 215, 257, 355 e 370	370	39
Cholest-2-ene	23,314	C27H46	215, 257, 316, 355 e 370	370	38

Durante o processo de pirólise de lodos residuais, inicialmente ocorre a desorção das substâncias orgânicas agregadas no material para a fase gasosa e em um segundo estágio, reações radiculares, de descarboxilação, desidrogenação e de craqueamento ocorrem em fase gasosa, e em função dessas reações, um número significativo de substâncias são formadas (VIEIRA, 2004).

Os hidrocarbonetos alifáticos encontrados no bioóleo foram 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 (SANTOS, 2007), **Figura 33**.



Descarbonilação



Descarboxilação

Figura 33 – Formação de hidrocarbonetos alifáticos saturados e insaturados a partir de ácidos graxos.

Durante o processo de pirólise, nitrilas aromáticas podem ter sido formadas a partir da reação de ácidos carboxílicos de benzeno com aminas presentes no material de origem, **Figura 34**.

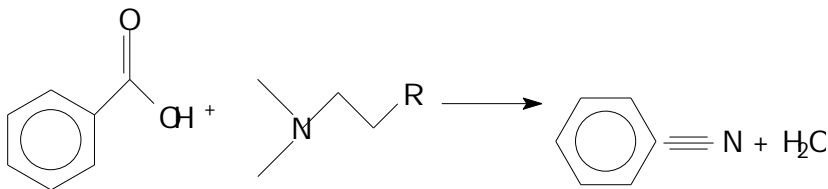


Figura 34 – Formação de nitrilas a partir de ácidos graxos aromáticos e aminas.

Segundo Bailey & Turek (1958), substâncias como nitrilas podem ser obtidas no bioóleo através da reação dos ácidos graxos com amônia ou aminas presentes no material de origem, na faixa de temperatura entre 400-450°C, **Figura 35**.

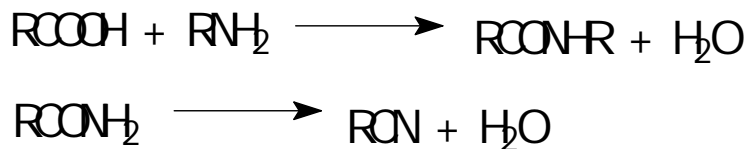
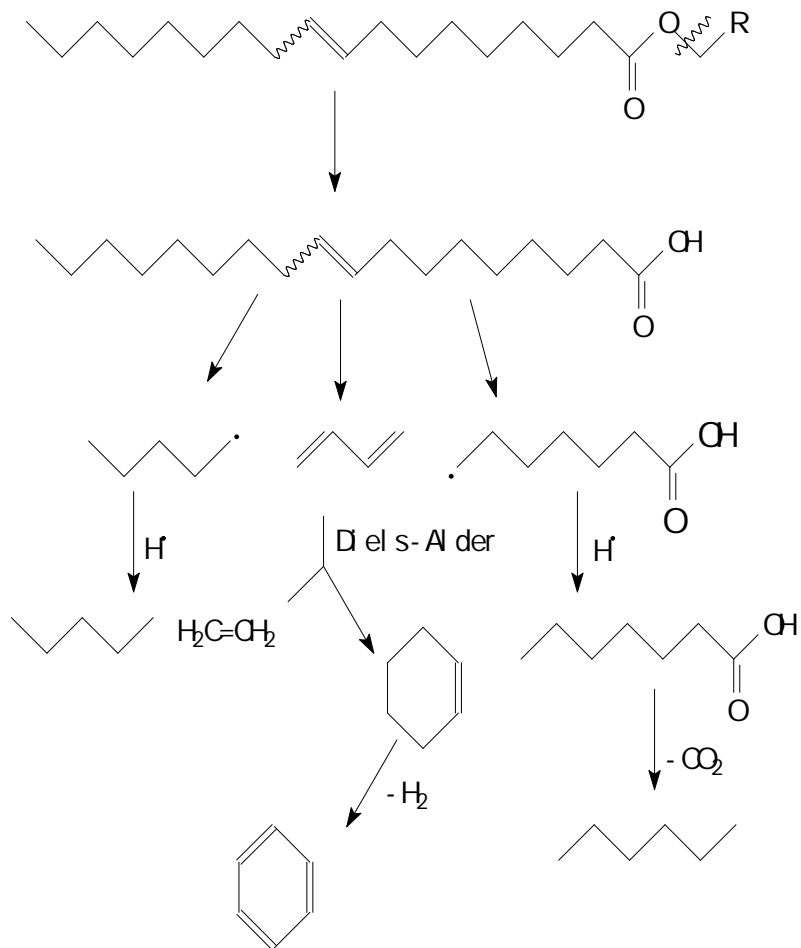


Figura 35 – Reação química de ácidos graxos com aminas na formação de nitrilas.

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 (CYPRES, 1987; FAIRBURN, 1990). Na **Figura 36**, estão demonstradas as reações que dão origem aos hidrocarbonetos nos óleos pirolíticos.



Produtos da decomposição térmica de triacilglicerídeos

Figura 36 - Mecanismo completo das reações de pirólise dos triacilglicerídeos.

A presença de uma alta proporção de esteróides e hidrocarbonetos alifáticos no bioóleo mostra-se interessante na sua aplicação como combustível, enquanto os demais compostos apontam para a possibilidade de uso como insumo na indústria química (FONTS, 2009).

6. CONCLUSÃO

- No bioóleo são encontrados hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos aromáticos, ácidos graxos, nitrilas aromáticas e esteróides, todos estes, gerados a partir de reações químicas desencadeadas pela pirólise de compostos químicos encontrados no lodo, como ácidos carboxílicos benzênicos, aminas e ácidos graxos.
- A lignina e os ácidos fúlvicos presentes no lodo podem ter contribuído para a formação de nitrilas aromáticas no bioóleo.
- As características do lodo anaeróbio contendo CaO influenciaram nos baixos rendimentos em bioóleo alcançados (3,45 e 5,26%), quando comparados com os rendimentos alcançados na pirólise de lodo anaeróbio sem CaO de outros trabalhos.
- Apesar do balanço energético negativo de ambos os processos pirolíticos, o bioóleo possui alto poder calorífico ($34,5 \text{ MJ Kg}^{-1}$), hidrocarbonetos alifáticos, e ausência de compostos sulfurados em sua composição, o que aponta para a possibilidade de aplicação deste produto como biocombustível.
- Somado ao potencial de uso do bioóleo como biocombustível para a geração de energia, está a possibilidade de aproveitamento do mesmo como insumo de indústria química.
- A aplicação do processo de pirólise ao lodo em estudo para a obtenção de bioóleo combustível se mostra como uma importante alternativa de aproveitamento e agregação de valor ao mesmo.
- A alternativa tecnológica empregada no presente trabalho apresenta um grande ganho ambiental quando comparado a outros tipos de disposição e tratamento dado a lodos residuais.

7. TRABALHOS FUTUROS

Como continuidade do presente trabalho propõe-se:

- Realizar estudos de otimização das variáveis (temperatura, tempo de retenção e taxa de aquecimento) do processo pirolítico;
- Caracterizar detalhadamente o lodo residual utilizado como matéria-prima no processo pirolítico;
- Caracterizar as frações sólidas e gasosas obtidas, visando sua aplicação no processo pirolítico a fim de alcançar um balanço energético positivo.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBOTT, D. J. J. **Chromatogr. Sci.** 1983, 21, 425.

ACIKGOZ, C.; KOCKAR, O.M. **J. Anal. Appl. Pyrolysis** 78 (2007) 406–412.

AGBLEVOR, F.A.; BESLER, S. **Energy Fuels** 10 (1996) 293.

AISSE, M. M.; FERNANDES, F.; SILVA, S. M. C. P. DA. Aspectos tecnológicos e de processos. In: **Reciclagem de biossólidos: transformando problemas em solução**. ANDREOLI, C. V.; LARA, A. I; FERNANDES, F. (Org.). Curitiba: Sanepar, Finep, 1999. cap. 3. p. 288.

ANNADURAI, G., JUANG, R.S., YEN, Y.S., LEE, D.J., 2003. **Use of thermal treated waste biological sludge as dye absorbent**. *Adv. Env. Res.* 7, 739–744.

ANDREOLI, C. V; PINTO, M. A. T. Processamento de Lodos de Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs). In: **Resíduos sólidos do saneamento: processamento, reciclagem e disposição final**. ANDREOLI, C. V. (Coord.). Rio de Janeiro: RiMa, ABES, 2001. Seção 1. 282 p. Projeto Prosab.

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

ASTM D 2892. Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum (15-Theoretical Plate Column).

ASTM D 240 – 09. Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter.

BAILEY, W. J; TUREK, W. N. (1958). **J. Am. Chem. Soc.**, v.72. p. 1034-1041.

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

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

BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. **Lodo de esgoto na agricultura: potencial de uso e problemas**. *Tec hoje (Boletim Técnico)*, 2004.

BORANGA, J.A. **Biossólidos na Agricultura**. 2. ed. São Paulo: ABES/SP, 2002.

BORGES, F.; SELLIN, N.; MEDEIROS, S.H.W. **Revista Ciência & Engenharia**, v. 17, n. 1/2, p. 27 – 32, jan. – dez, 2008.

BRIDGWATER, A. V.; MEIER, D.; RADLEIN, D. **Organic Geochemistry** 1999; 30:1479–1493.

BRIDGWATER, A. V.; PEACOCKE, G. V. C. **Fast pyrolysis process of biomass**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.4, p.1-73, 2000.

BRIDLE, T.R.; HAMMERTON, I.; HERTLE, C.K. **Control of heavy metals and organochlorines using the oil from sludge process**, presented at IAWPCR Sludge Management Conference, LA. 1990.

BUFFLE, J. **The humic substances and their interactions with the mineral ions**, In: Conference Proceedings de la Commissions ´dHydrologie Appliquée de IA.G.H.T.M. ´LUniversite ´dOrsay, 1977.

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

CAMPBELL, H.W.; BRIDLE, T.R. **Conversion of Sludge to Oil: A Novel Approach to Sludge Management**. Conference on Environment Canada Wastewater Technology Center, Burlington, Ontario, Canada, (1986).

CHAGAS, W. F. **Estudo de patógenos e metais em lodo digerido bruto e higienizado para fins agrícolas, das estações de tratamento de esgotos da Ilha do Governador e da Penha no Estado do Rio de Janeiro.** 2000. p. 89.

Dissertação (Mestrado) - Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública, Rio de Janeiro, 2000.

CHANG, C. C.; WAN, S.; **Ind. Eng. Chem.** 1947, 39, 1543.

CHERNICARO, C. A. DE. **Reatores anaeróbios. Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias.** Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. UFMG, 1997. 2. ed. v. 5. p. 380.

CHERNICARO, C. A. DE.; VAN HAANDEL, A.; AISSE, M. M. A.; CAVALCANTI, P. F. F. Reatores anaeróbios de Manta de Lodo. In: J. R. CAMPOS. (Coord). **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo.** Rio de Janeiro: ABES, 1999. Cap. 7. p.464. Projeto Prosab.

CYPRES, R. **Fuel Proc. Technol.** 15 (1987) 1.

DAS, P.; SREELATHA,T.; GANESH, A. **Biomass and Bioenergy** 27 (2004) 265 – 275.

DEMIRBAS, A. **Energy Conv Manage** 2001;42:1357–78.

DEMIRBAS, A. **Energy Conv. Manage.** 41, 633-643, 2000. Desalination 180, 2005-245-251.

DIEZ, M. A.; DOMÍNGUEZ, A.; BARRIOCANAL, C.; ALVAREZ, R.; BLANCO, C.G.; CANGA, C.S. **J. Chromatogr. A** 830 (1999) 155.

DINIZ, J. **Conversão térmica de casca de arroz à baixa temperatura: Produção de bióleo e resíduo sílico-carbonoso adsorvente.** Tese (Doutorado em Química Analítica), Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS). Santa Maria, 2005.

DOMÍNGUEZ, A.; MENÉNDEZ, J.A.; INGUANZO, M.; BERNAD, P.L.; PIS, J.J. **Gas chromatographic–mass spectrometric study of the oil fractions produced by**

microwave-assisted pyrolysis of different sewage sludges. Journal of Chromatography A, 1012 (2003) 193–206.

EPA Method 6010C (SW-846): Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry.

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

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

FAIRBURN, J .A.; BEHIE, L.A.; SVRCEK, W.Y. **Fuel**, 69 (1990) 1537-1545.

FERREIRA, C.M. **Combustíveis industriais.** Instituto Brasileiro de Petróleo. p. 25-167 (1977).

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

FORESTI, E.; FLORÊNCIO, L.; HAANDEL, A. V.; ZAIAT, M.; CAVALCANTI, P. F. F. Fundamentos do Tratamento Anaeróbio. In: J. R. CAMPOS. (coord). **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo.** Rio de Janeiro: ABES, 1999. Cap 2. p. 464. Projeto Prosab.

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

FUKUSHIMA, R. S.; HATFIELD, R. D. **Pesq. Agropec. Bras**, v. 38, n.3, p. 373-378, 2003.

FUKUSHIMA, R. S.; HATFIELD, R. D. **J. Agric. Food Chem**, v. 49, n.7, p.3133-3139, 2001.

GARY, J.H., HANDWERK, G.E., 1984. **Petroleum Refining Technology and Economics**, second ed. Marcel Dekker Inc., New York, NY.

GASCÓ, G.; MÉNDEZ, A.; GASCÓ J. M. **Desalination**, v. 180, n.15, p. 245-251, 2005.

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

GASCÓ, G.; CUETO, M.J.; MÉNDEZ, A. **J. Anal. Appl. Pyrolysis** 80 (2007) 496–501.

GOERING, H.K.; VAN SOEST, P.J. **Forage fiber analysis (Apparatus, reagents, procedures and some applications)**. Washington, DC: USDA, 1970. (Agricultural Handbook, 379).

GOLDEMBERG, J., MOURA, J. R. **Estudos avançados** 19 (55), 2005.

HINRICHS, R. A. **Energia e meio ambiente**. São Paulo: Cengage Learning, 2009.

IAKIMENKO, O.; OTABBONG, E.; SADOVNIKOVA, L.; PERSON, J.; NILSSON, I.; ORLOV, D.; AMMOSOVA, Y. **Agric. Ecosyst. Environ.** 58 (1996) 121.

INGUANZO, M; DOMINGUEZ, A; MENÉNDEZ, J. A; BLANCO, C. G; PIS, J. J. J. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v. 63, p. 209-222, 2002.

ISO 589:1981. Hard coal; Determination of total moisture.

ISO 1171:1976. Solid mineral fuels - Determination of ash

ISO 5623:1974. Determination of volatiles materials.

JORDÃO, E. P.; PESSÔA, C. A. **Tratamento de esgotos domésticos**. 3. ed. Rio de Janeiro: ABES. 720 p., 1995.

KHAN, M.R. **Fuel. Sci. Technol. Int.** 5 (2) (1987) 185–231.

KARAYILDIRIM, T; YANIK, J; YUKSEL, M; BOCKHORN, H. **Fuel** **85** (2006) 1498–1508.

KIM, Y; PARKER, W. **Bioresource Technology** 99 (2008) 1409–1416.

LIN, F.S.; CHANG, T.S.; REI, M.H. **Agr. Wastes**, 18, 103-121, 1986.

LITTLE, J. L. **Journal of Chromatography A**, 844 (1999) 1–22.

LUTZ, H.; ROMEIRO, G.A.; DAMASCENO, R.N.; KUTUBUDDIN, M.; BAYER, E. **Bioresource Technology** 74 (2000) 103–107.

MATTOS, L. L.; MARTINS, I. S. **Rev. Saúde Pública**. v.34, n.1. São Paulo, Feb. 2000.

MENÉNDEZ, J. A; DOMÍNGUEZ, A; INGUANZO, M; PIS, J. J . **Anal. Appl. Pyrolysis** 2004;71:657–667.

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

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

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

Norma Técnica Brasileira NBR 10007 – Amostragem de Resíduos.

NYIMI, D. R. S. **O paradigma complexo: A energia e a Educação**. Dissertação de mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2006.

PEDROZA, M. M.; SOUSA, J. F. de.; VIEIRA, G. E. G.; FONTANA, J. F. **Balço energético da pirólise de lodo de esgoto: uma abordagem das propriedades termodinâmicas do processo.** CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 18., 2010, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: ABEQ, 2010.

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

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

POKORNA, E.; POSTELMANS, N.; JENICEK, P; SCHREURS, S; CARLEER, R; YPERMAN, J. **Fuel** 88 (2009) 1344–1350.

QIANG, L.; XU-LAI, Y.; XI-FENG, Z. **J. Anal. Appl. Pyrolysis** 82 (2008) 191–198.

RAVEENDRAN, K.; GANESH, A.; KHILAR, K.C. **Fuel** 74 (1995) 1812.

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

RODRIGUES, J. P. **Avaliação da produção de combustíveis em processo de craqueamento térmico de óleo de soja em regime contínuo.** Dissertação (Mestrado em Química). Universidade de Brasília, 2007.

SANCHEZ, M. E.; MENÉNDEZ, J. A.; DOMÍNGUEZ, A.; PIS, J. J.; MARTÍNEZ, O.; CALVO, L. F.; BERNAD, P. L. **Biomass and Bioenergy** 33 (2009) 933-940.

SANEATINS. **Companhia de Saneamento do Tocantins.** Palmas, 2008.

SANTOS, A. L. F. DOS. **Produção de bio-óleo a partir do craqueamento térmico de gorduras residuais derivadas de biomassa animal e vegetal.** Dissertação (Mestrado em Química). Universidade de Brasília. Brasília, 2007.

SCHNITZER, M. In: E.A. Ghabbour, G. Davies (Eds.), **Understanding Humic Substances: Advanced Methods**, Properties and Applications, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1999.
SHEN, L; ZHANG, D K. **Fuel** 2005; 84: 809-815.

SHEN, L; ZHANG, D. **Fuel** 82 (2003) 465.

SOBRINHO, P. A. **Tratamento de esgoto e geração de lodo**. In: TSUTIYA, M. T.; COMPARINI, J. B.; SOBRINHO, P.A. (Editores). **Biossólidos na Agricultura**. 2 ed. cap. 2. São Paulo: ABES/SP, 2002.

SOLTES, E.J.; ELDER, T. J. **Pyrolysis, Organic from Biomass**, CRC Press, Boca Raton, Flórida, 63, 1983.

STEVENSON, F.J. **Humus Chemistry**. Genesis, Composition, Reactions, John Wiley & Sons, New York, 1994.

TINGYU, Z.; SHOUYU, Z.; JIEJIE, H.; YANG, W. **Fuel Processing Technology** 64 (2000) 271–284.

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

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

VAN HAANDEL, A.; CAVALCANTI, P. F. F. **Geração e Composição de Lodo em Sistemas de Tratamento de Esgotos Sanitários**. In: ANDREOLI, C. V (Coord). **Resíduos sólidos do saneamento: processamento, reciclagem e disposição final**. Rio de Janeiro: RiMa, ABES, 2001, cap 1. p. 282. Projeto Prosab.

VIEIRA, G. E. G. **Fontes alternativas de Energia – Processo aperfeiçoado de Conversão Térmica**. Tese (Doutorado em Química Orgânica). Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, p. 200, 2004.
VIEIRA, G. E. G. **Resíduos da produção industrial de borracha (ETRI) e bebida (ETE) – Uma avaliação pela tecnologia de LTC**. Dissertação. (Mestrado em

Química Orgânica). Universidade Federal Fluminense. Instituto de Química. Rio de Janeiro, 2000. p.323.

VIEIRA, G.E.G.; ROMEIRO, G.A.; SELLA, S.M.; DAMASCENO, R.N.; PEREIRA, R.G. **Bioresource Technology** 100 (2009) 1544–1547.

WERTHER, J.; OGADA, T. **Prog. Energ. Combust. Sci.** 25, 55–116,1999.

WINGE, M. **Glossário Geológico Ilustrado**. Disponível em:
<<http://vsites.unb.br/ig/glossario/index.html>>. Acesso em: 14 jul. 2010.

YAMAN, S. **Energy Conversion and Management** 45 (2004) 651–671.

ANEXO A

Espectros de massas dos correspondentes picos cromatográficos do extrato polar do Lodo 1

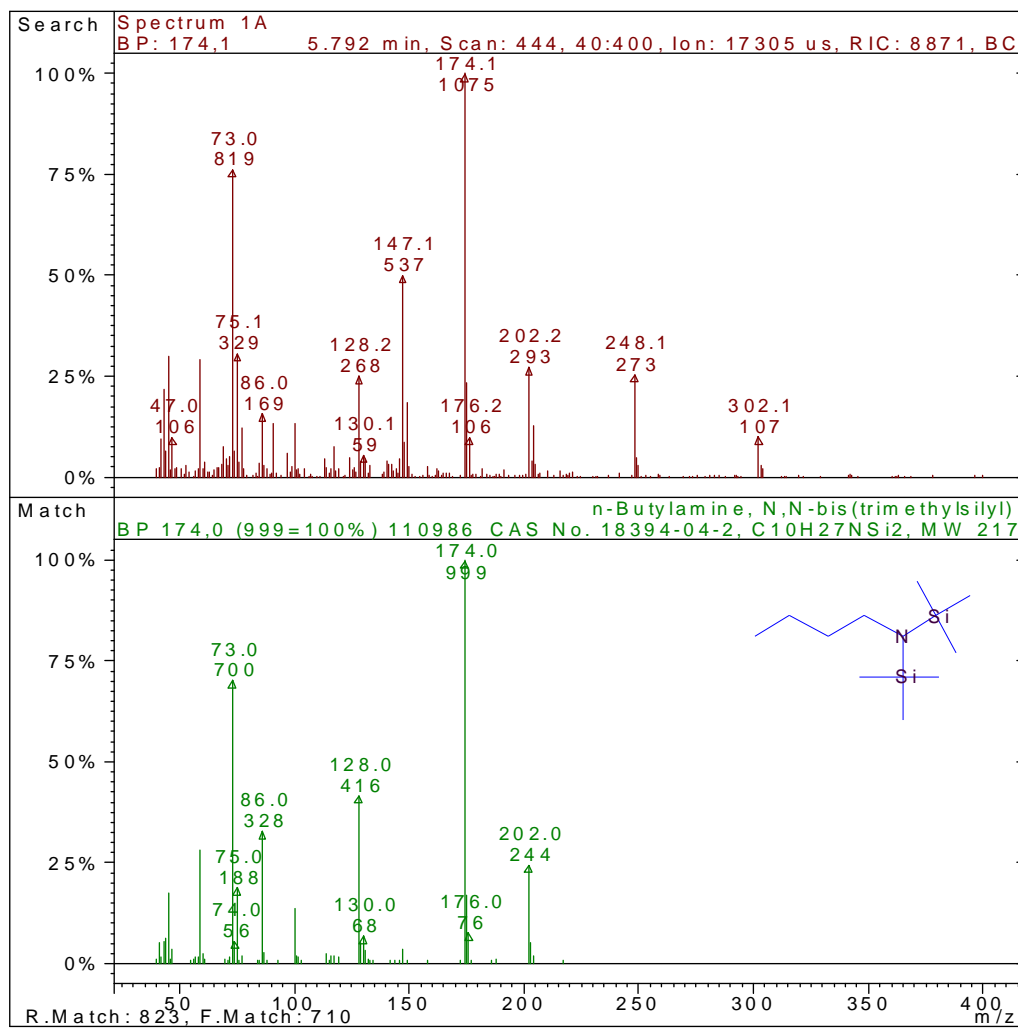


Figura 1A – n-Butilamina, N,N-bis(trimetilsilil), substância identificada no tempo de retenção 5,729 min.

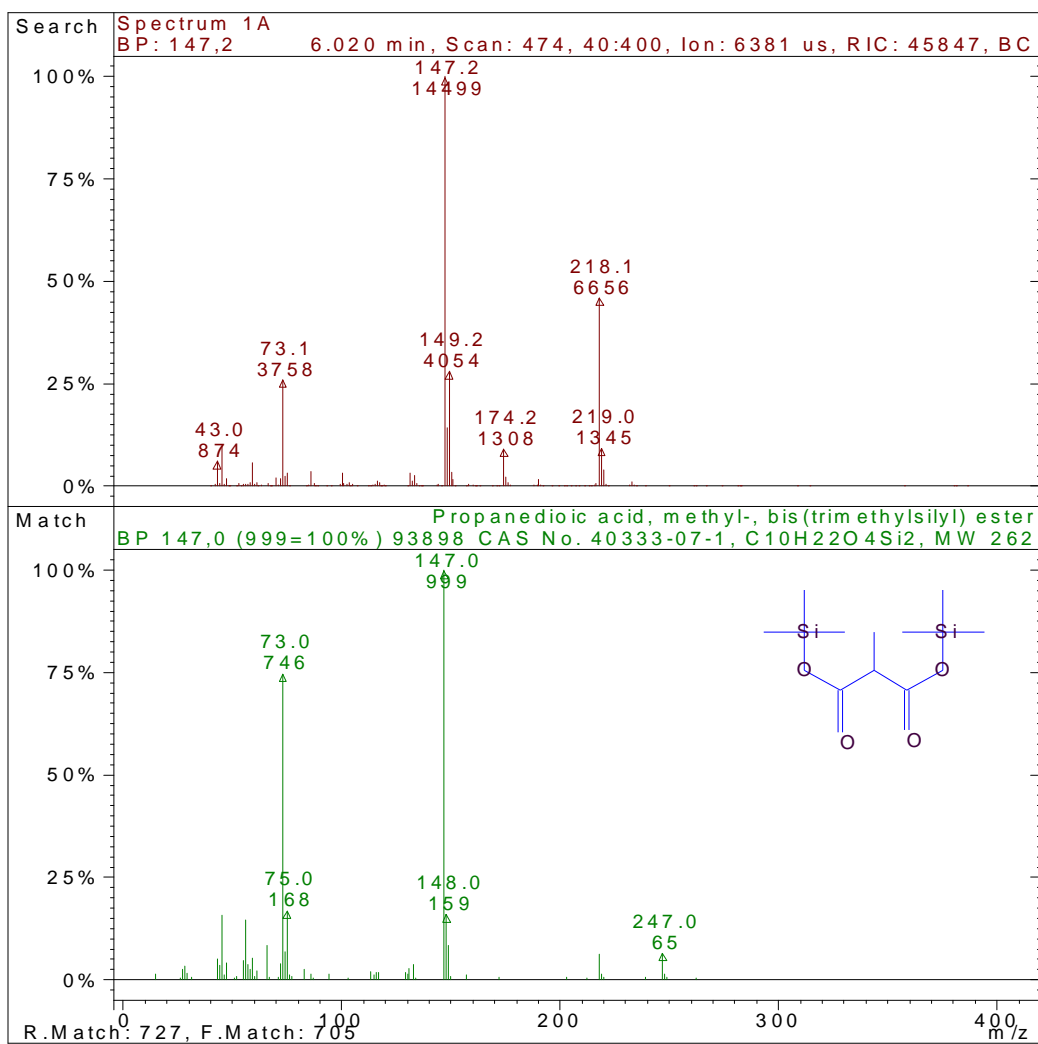


Figura 2A - Bis(trimetilsilil) metil éster de ácido propanodíico, substância identificada no tempo de retenção 6,020 min.

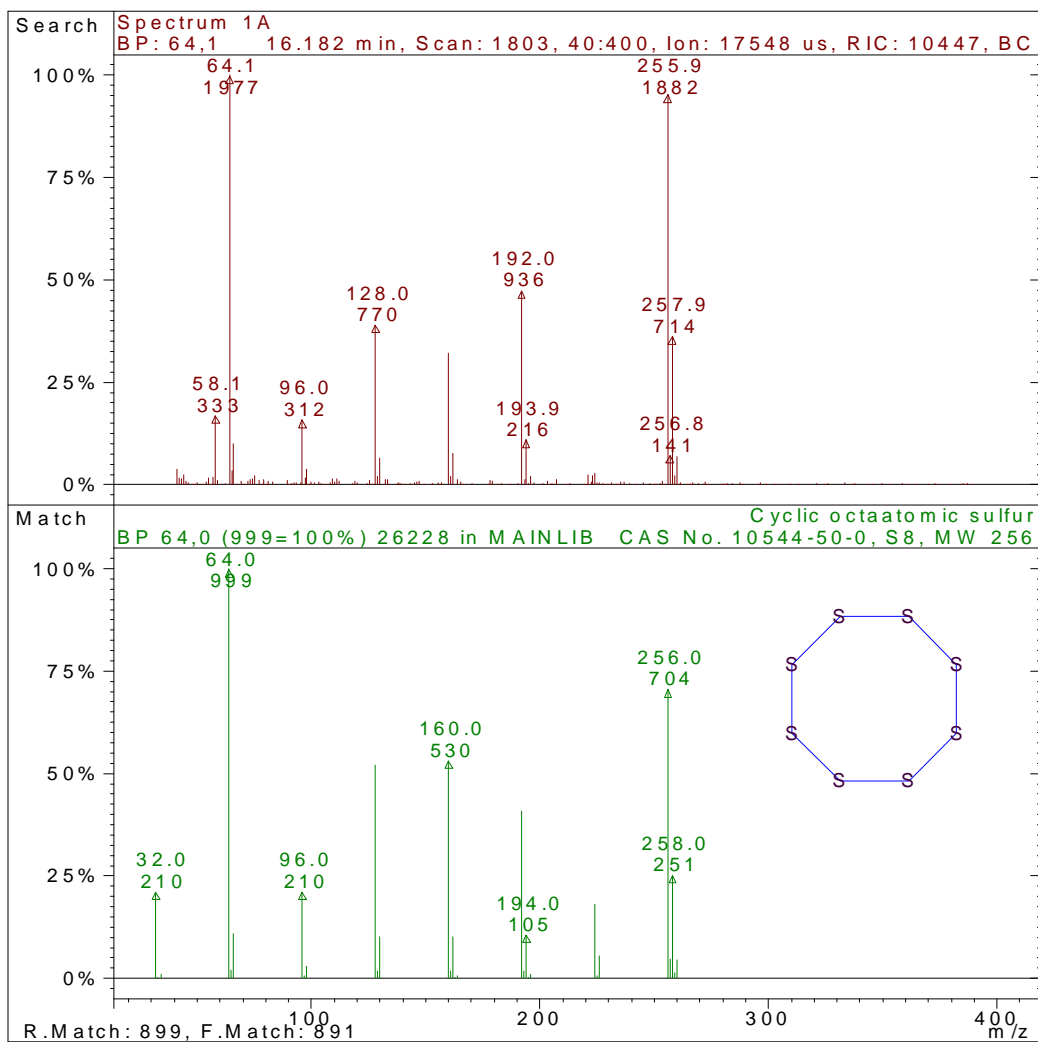


Figura 3A – Enxofre cíclico octa atômico, substância identificada no tempo de retenção 16,182 min.

Espectros de massas dos correspondentes picos cromatográficos do extrato polar do Lodo 2

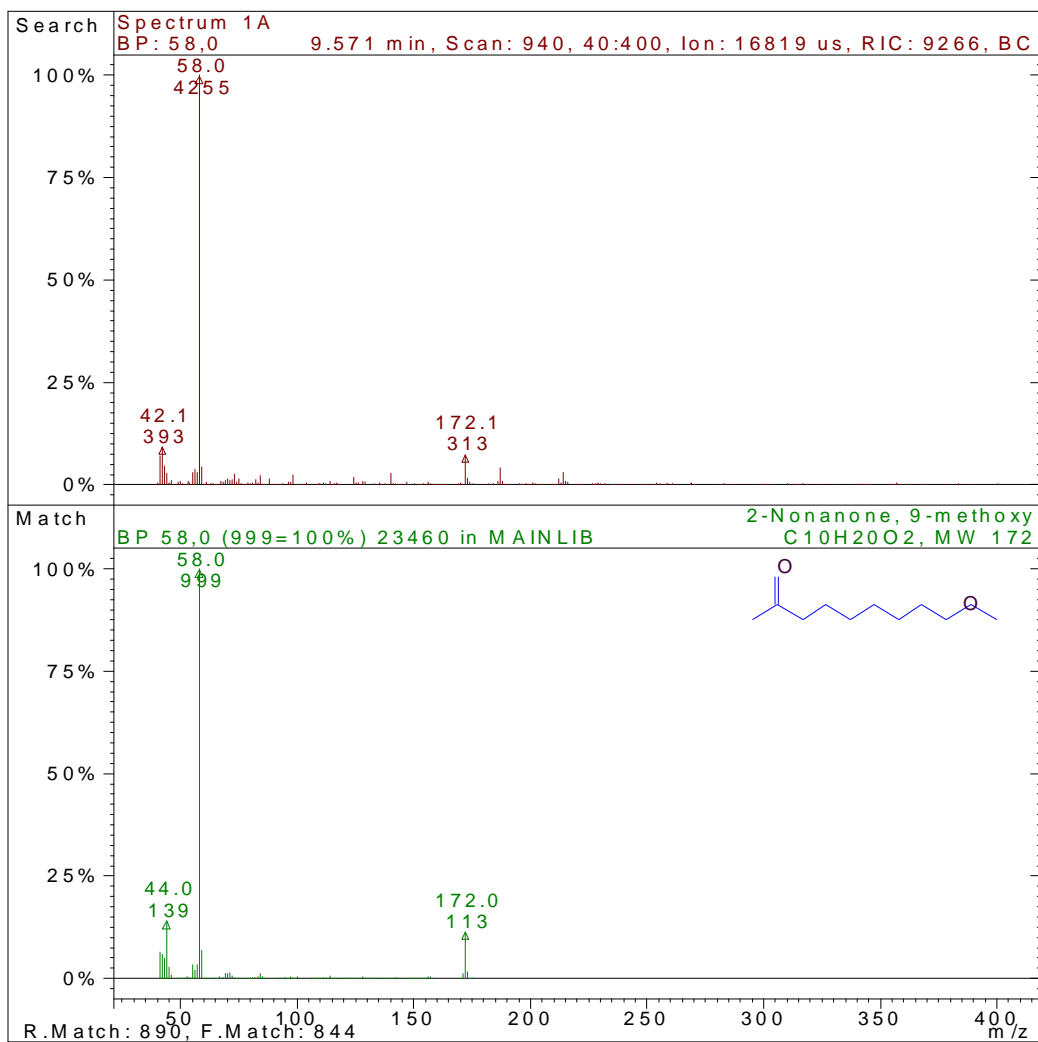


Figura 4A - 9-metóxi, 2-Nonanona, substância identificada no tempo de retenção 9,571 min.

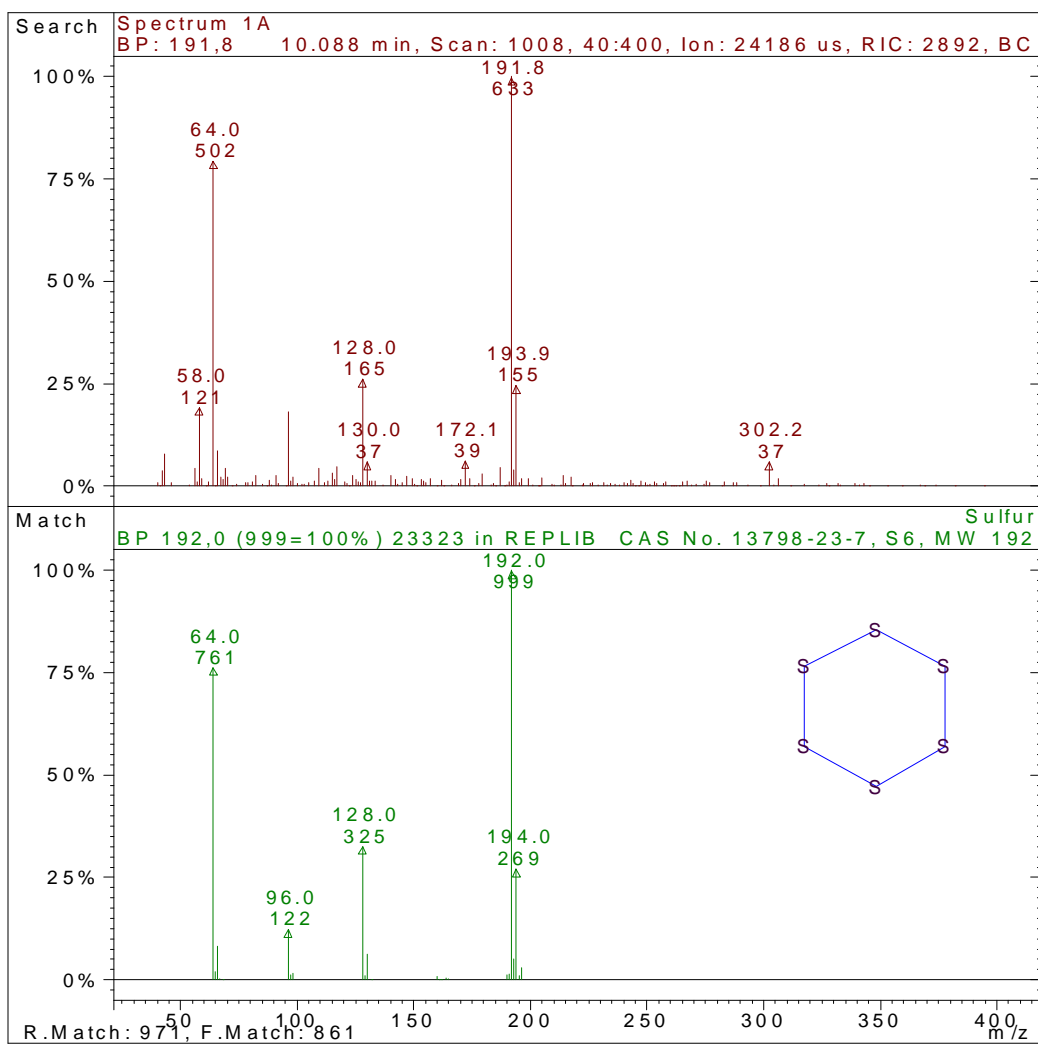


Figura 5A - Enxofre, substância identificada no tempo de retenção 10,088 min.

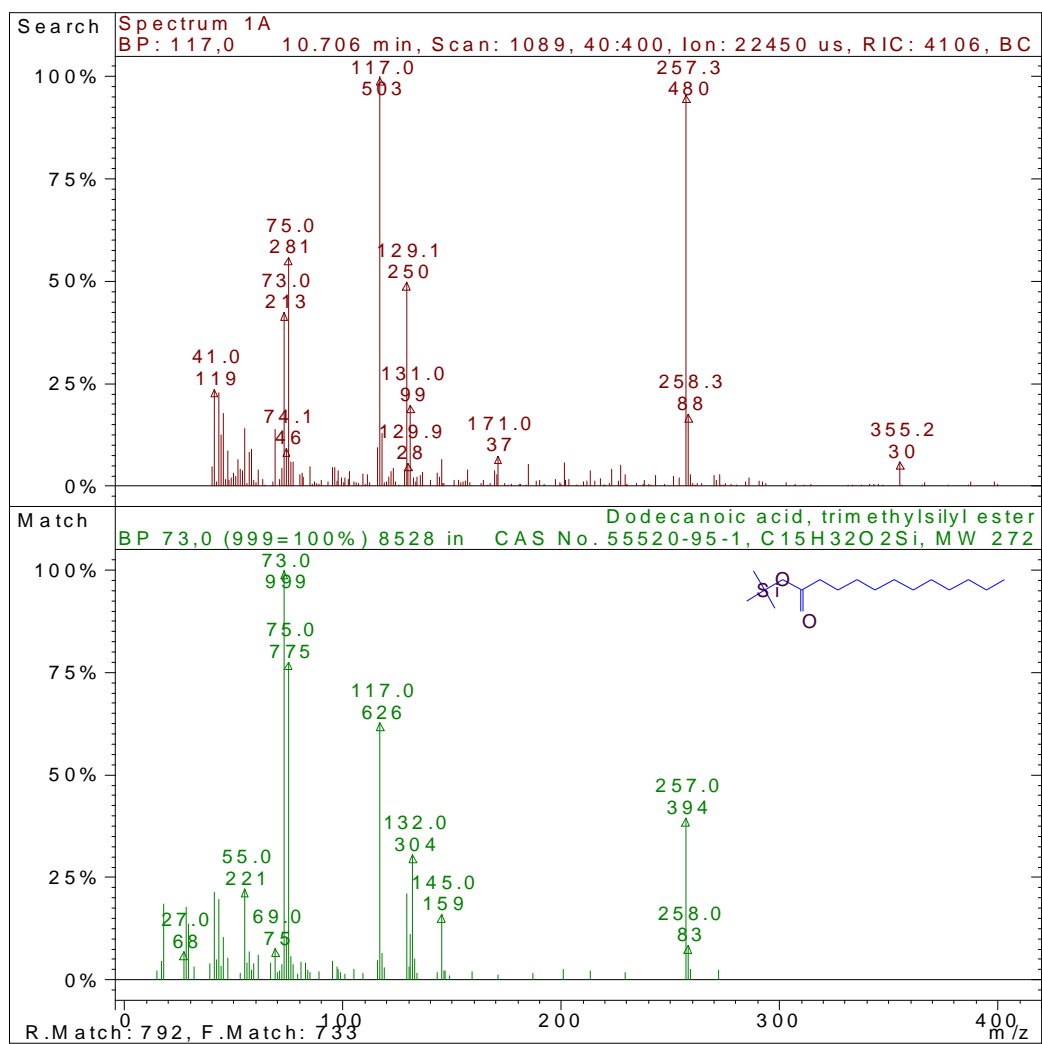


Figura 6A – Trimetilsilil éster de ácido dodecanóico, substância identificada no tempo de retenção 10,706 min.

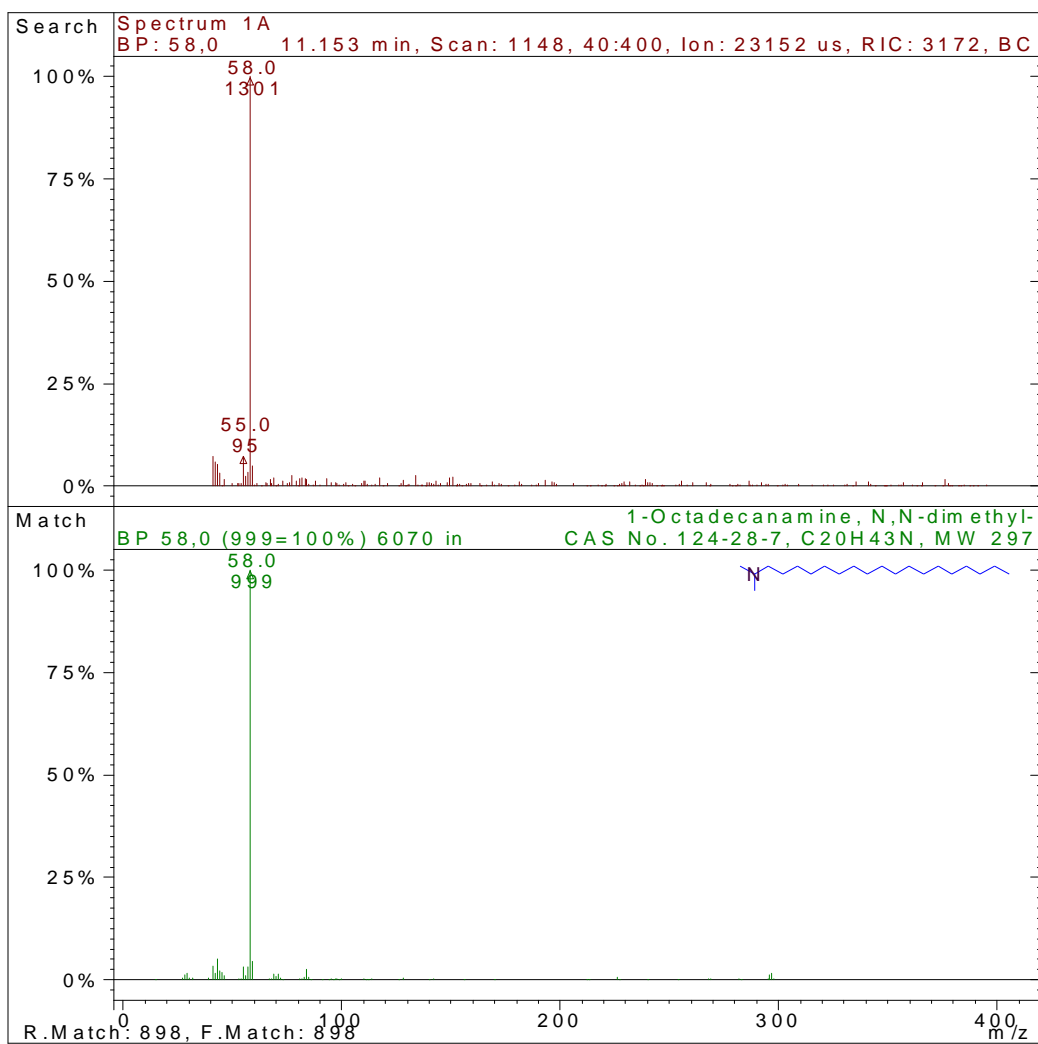


Figura 7A - 1-Octadecanamina, N,N-dimetil-, substância identificada no tempo de retenção 11,153 min.

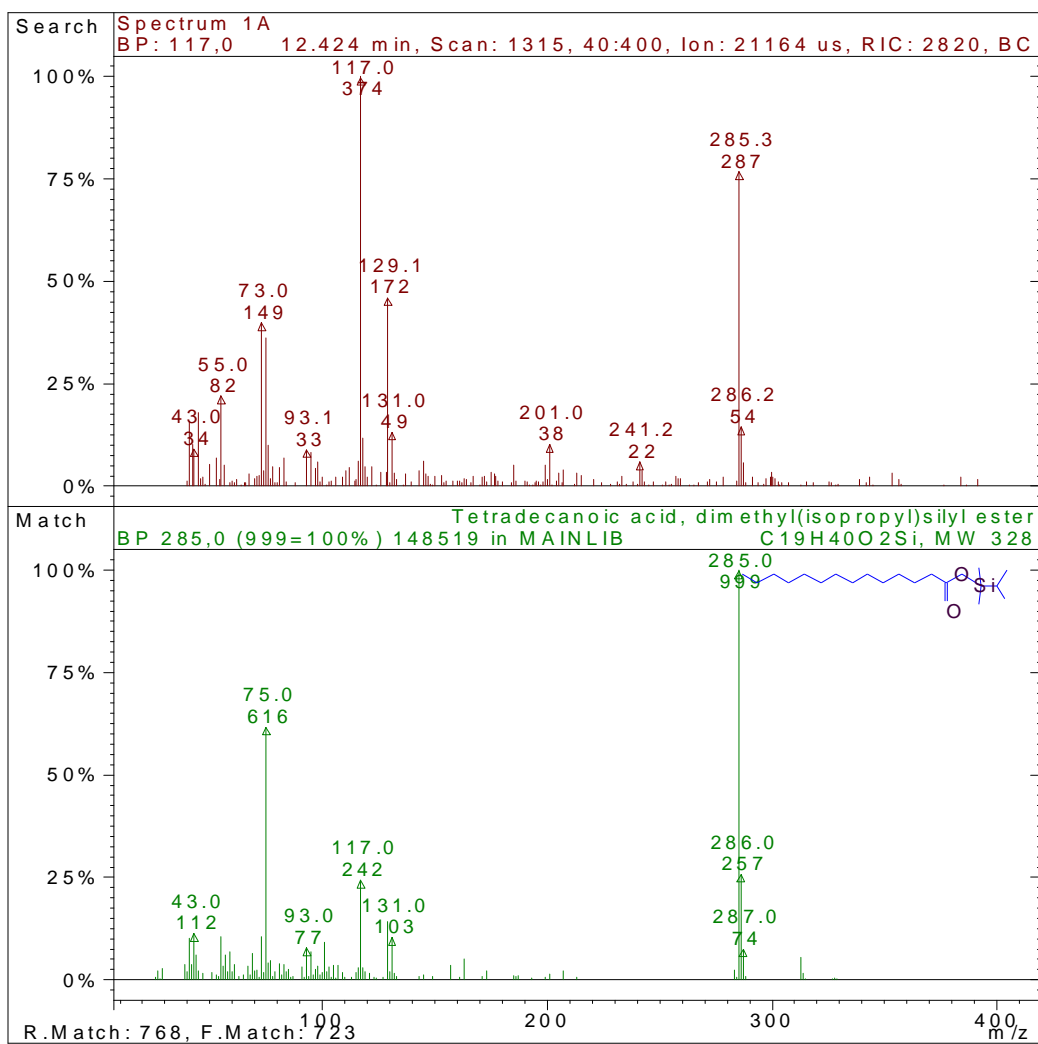


Figura 8A - Dimetil (isopropil) silil éster de ácido tetradecanóico, substância identificada no tempo de retenção 12,424 min.

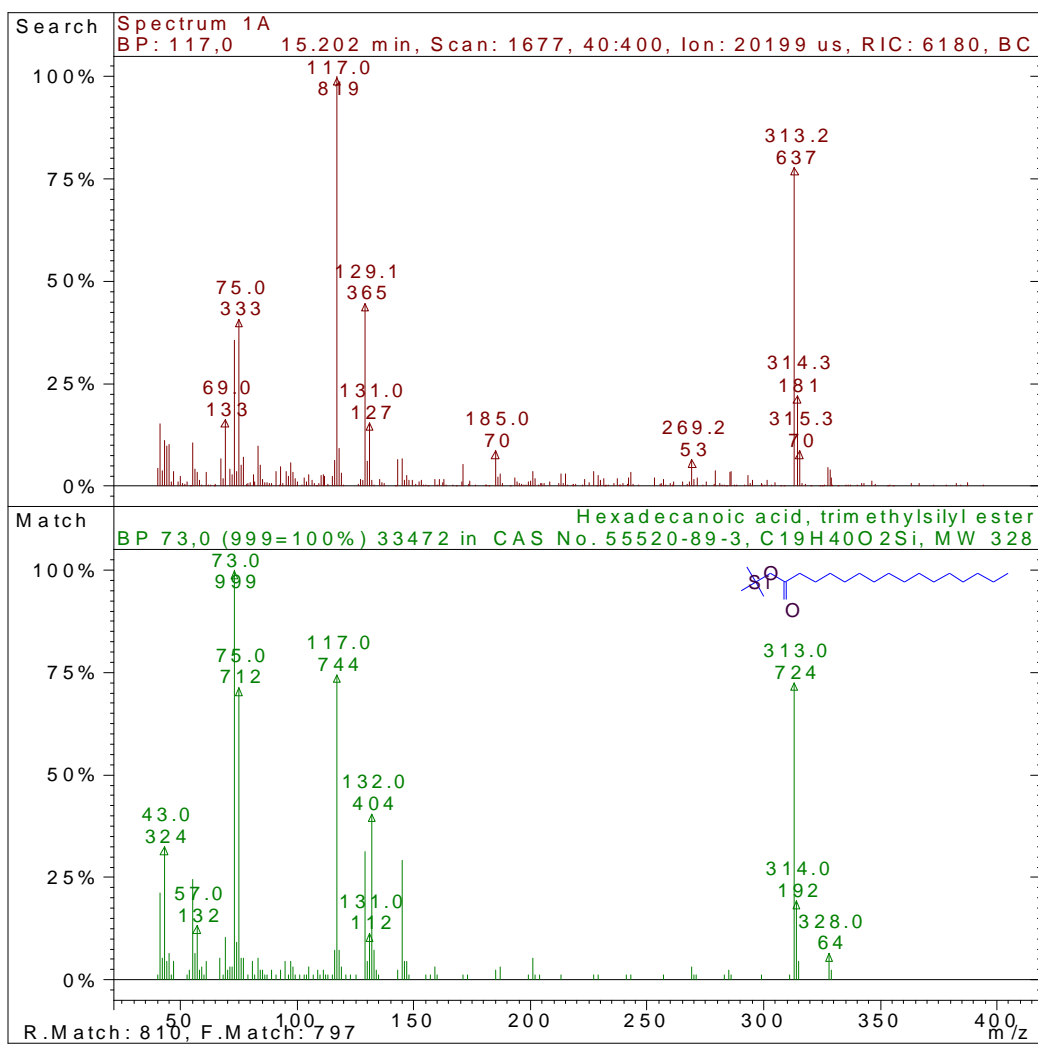


Figura 9A - Trimetil éster de ácido hexadecanóico, substância identificada no tempo de retenção 15,202 min.

Espectros de massas dos correspondentes picos cromatográficos do extrato apolar do Lodo 1

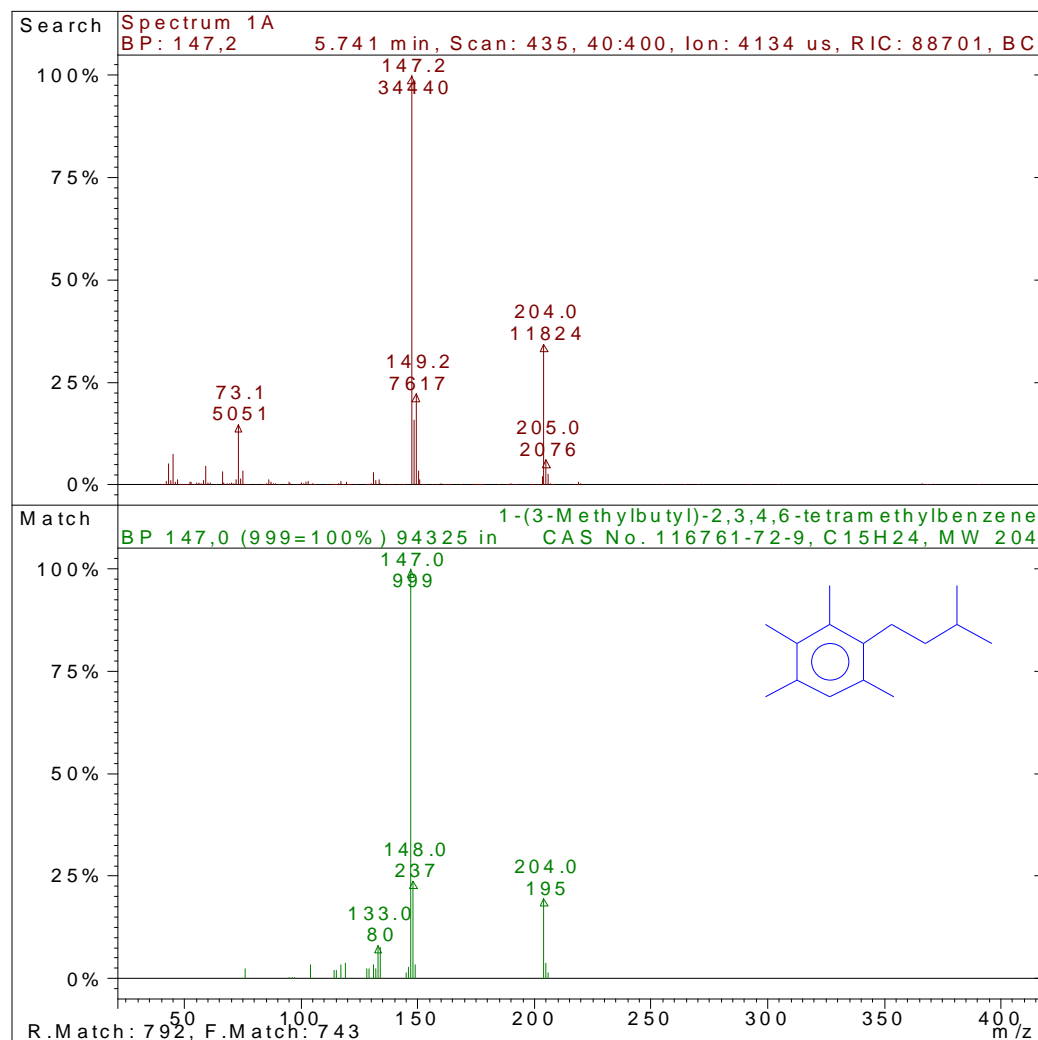


Figura 10A - 1,(3-Metilbutil)-2,3,4,6-tetrametilbenzene, substância identificada no tempo de retenção 5,741 min.

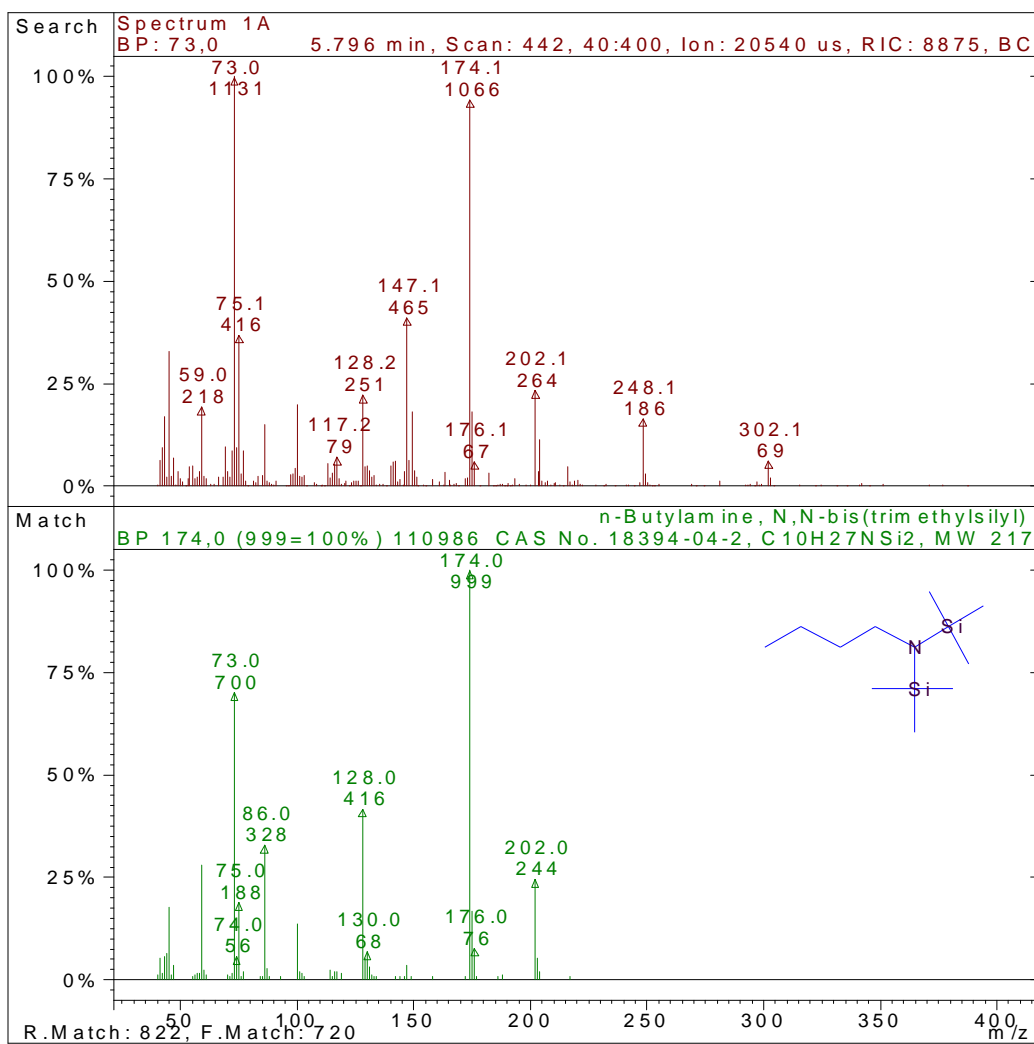


Figura 11A - n-Butilamina, N,N-bis(trimetilsilil), substância identificada no tempo de retenção 5,796 min.

Espectros de massas dos correspondentes picos cromatográficos do extrato apolar do Lodo 2

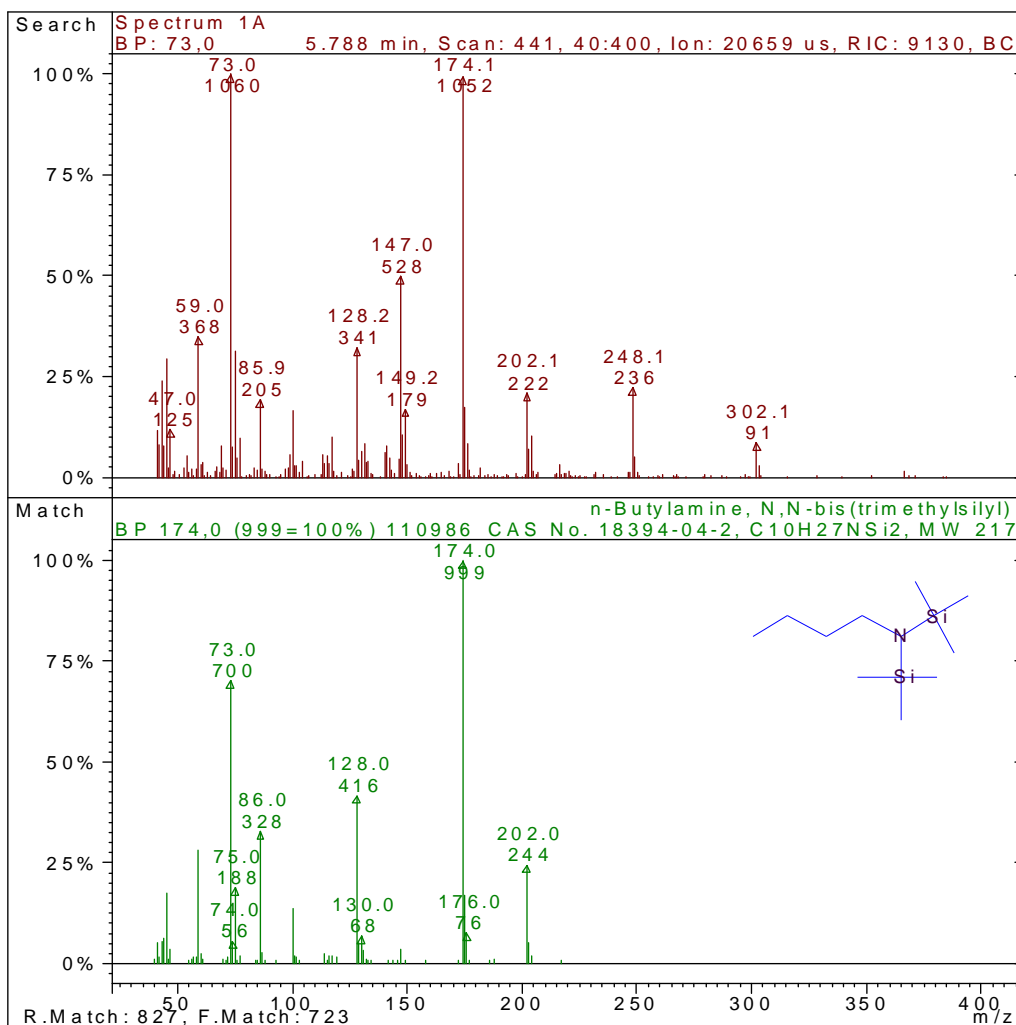


Figura 12A - n-Butilamina, N,N-bis(trimetilsilil), substância identificada no tempo de retenção 5,788 min.

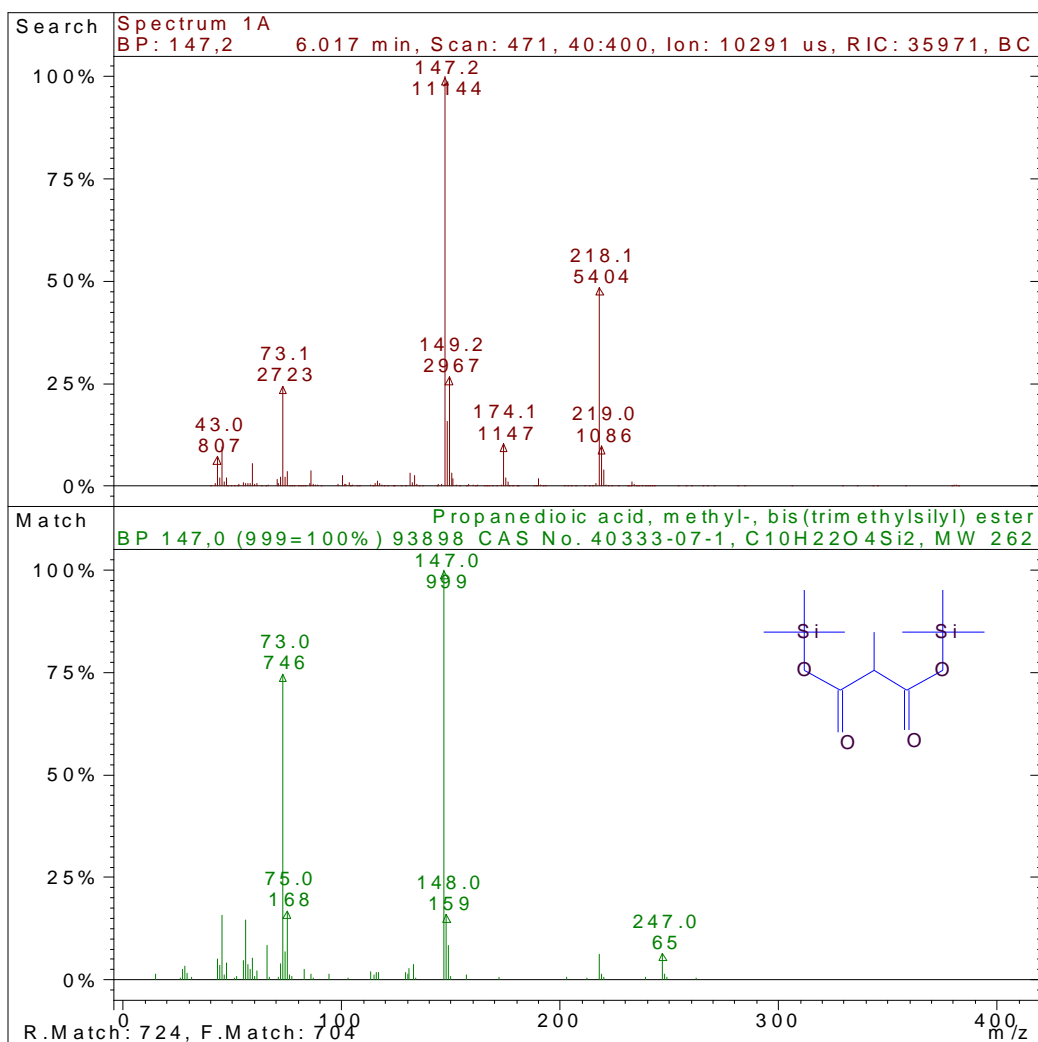


Figura 13A – Bis(trimetilsilil) metil éster de ácido propanodióico, substância identificada no tempo de retenção 6,017 min.

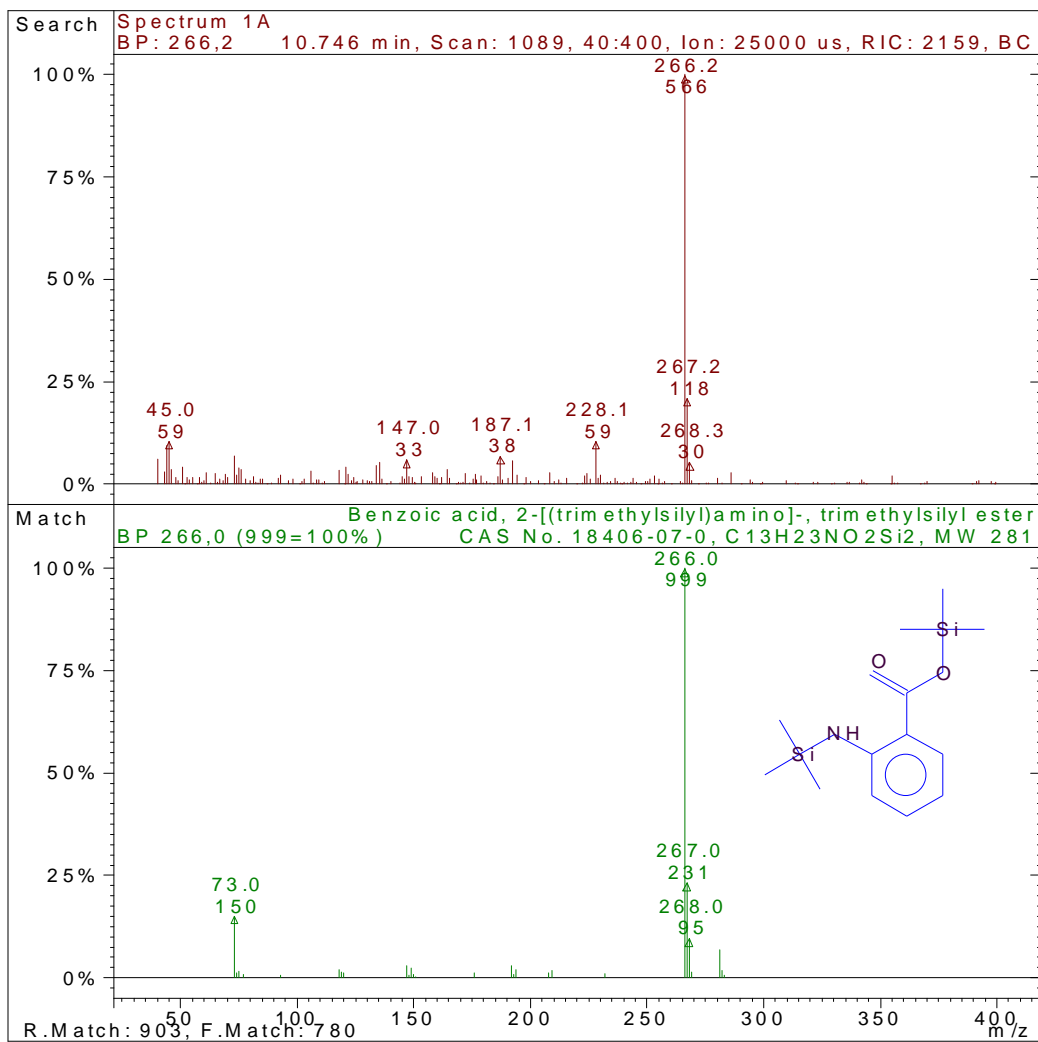


Figura 14A - 2-[(trimetilsilil)amino]-, trimetilsilil éster de ácido benzóico, substância identificada no tempo de retenção 10,746 min.

ANEXO B

Espectros de massas dos correspondentes picos cromatográficos da amostra do Bioóleo 1

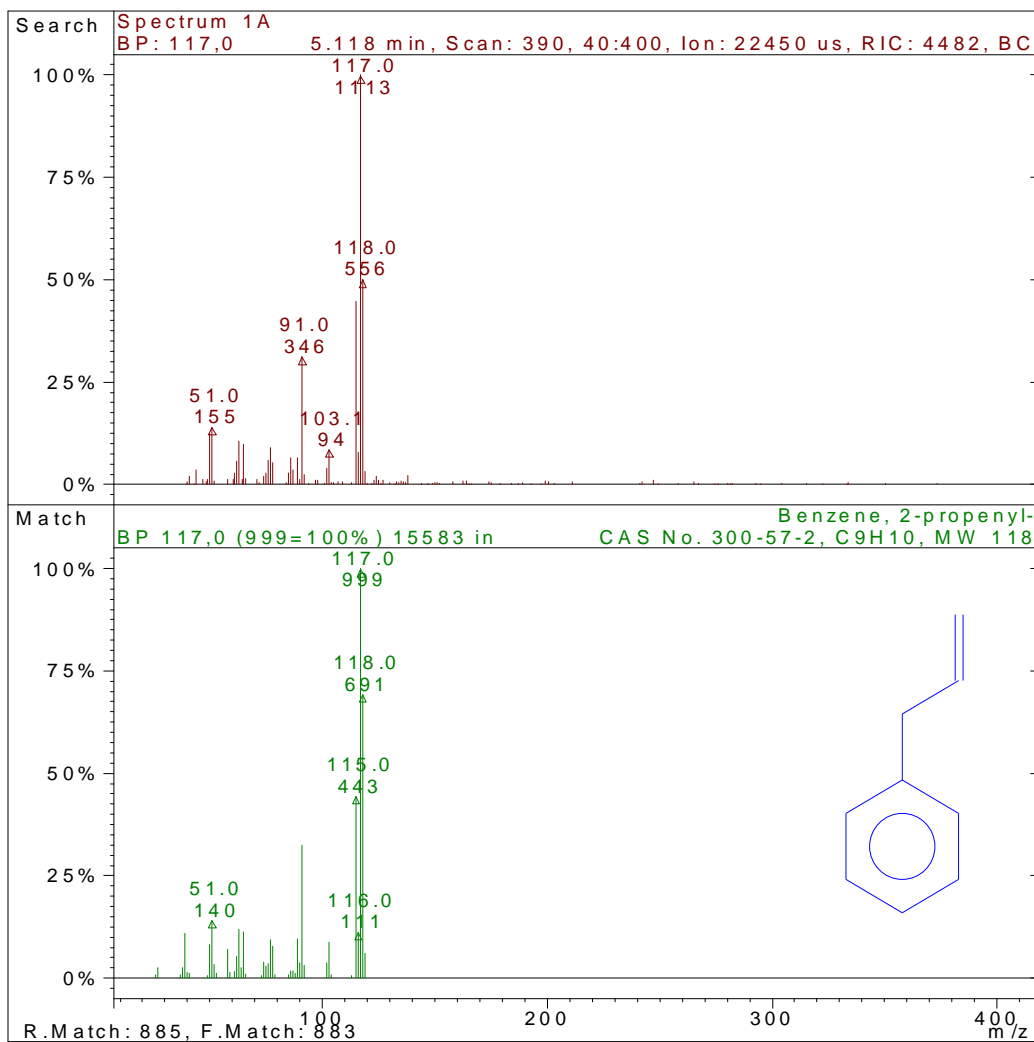


Figura 1B - 2,propenil-benzeno, substância identificada no tempo de retenção 5,118 min.

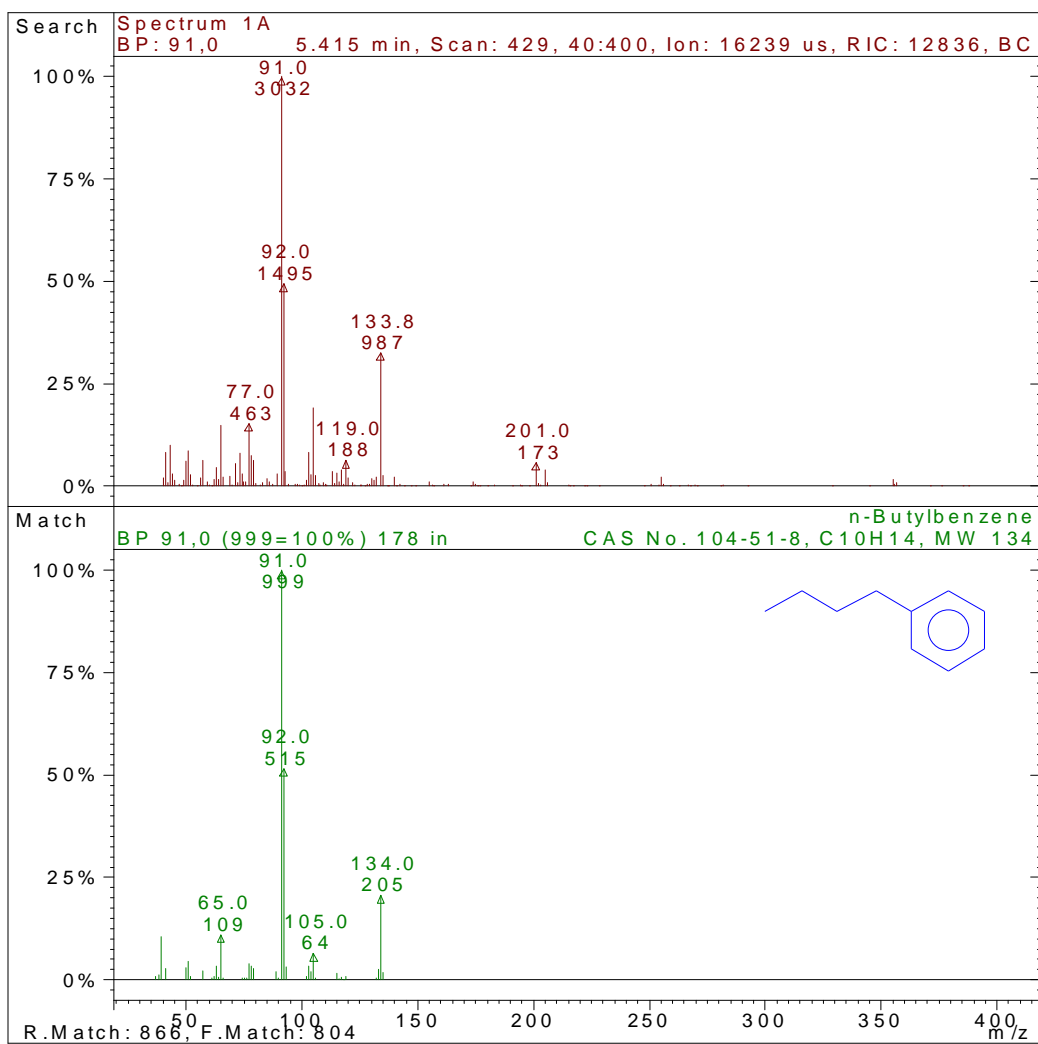


Figura 2B - n-Butilbenzeno, substância identificada no tempo de retenção 5,415 min.

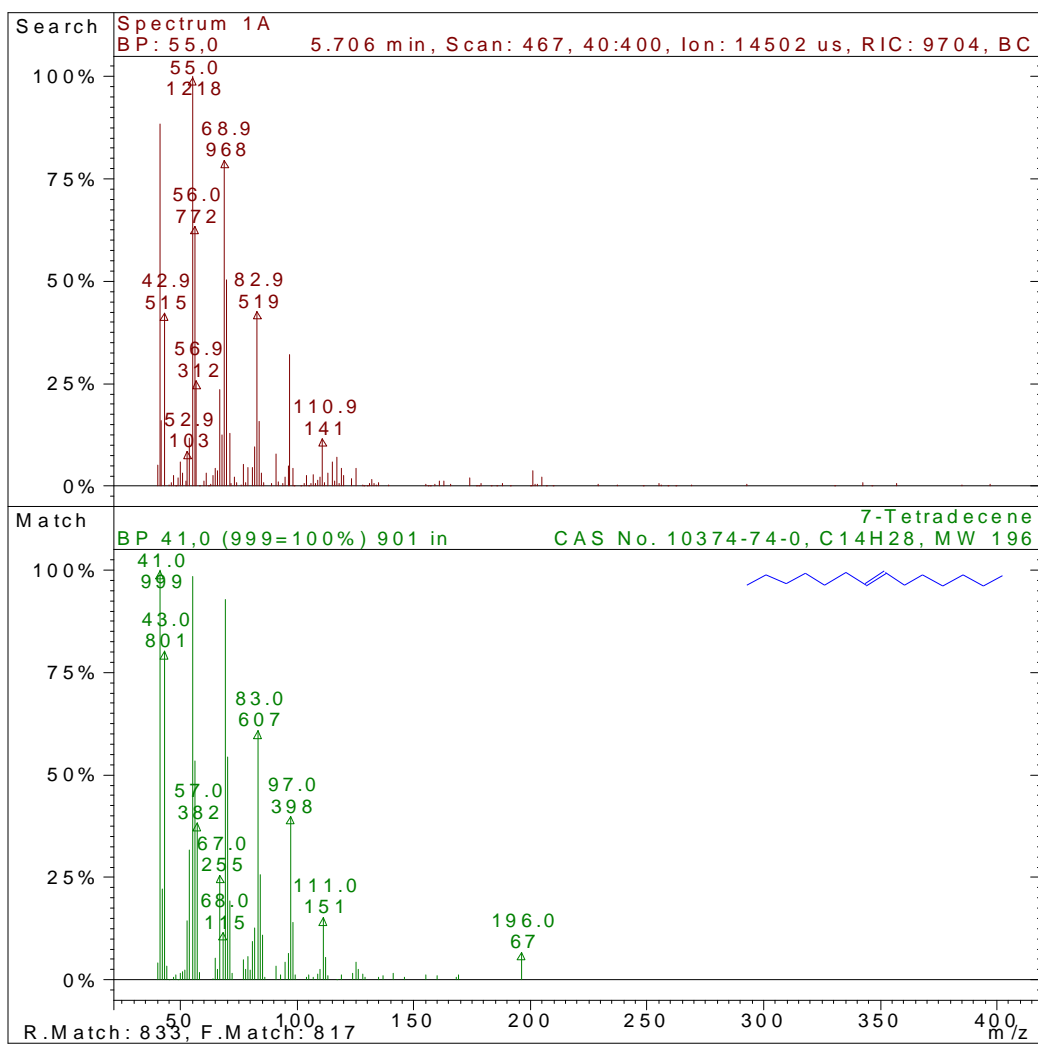


Figura 3B - 7-Tetradeceno, substância identificada no tempo de retenção 5,706 min.

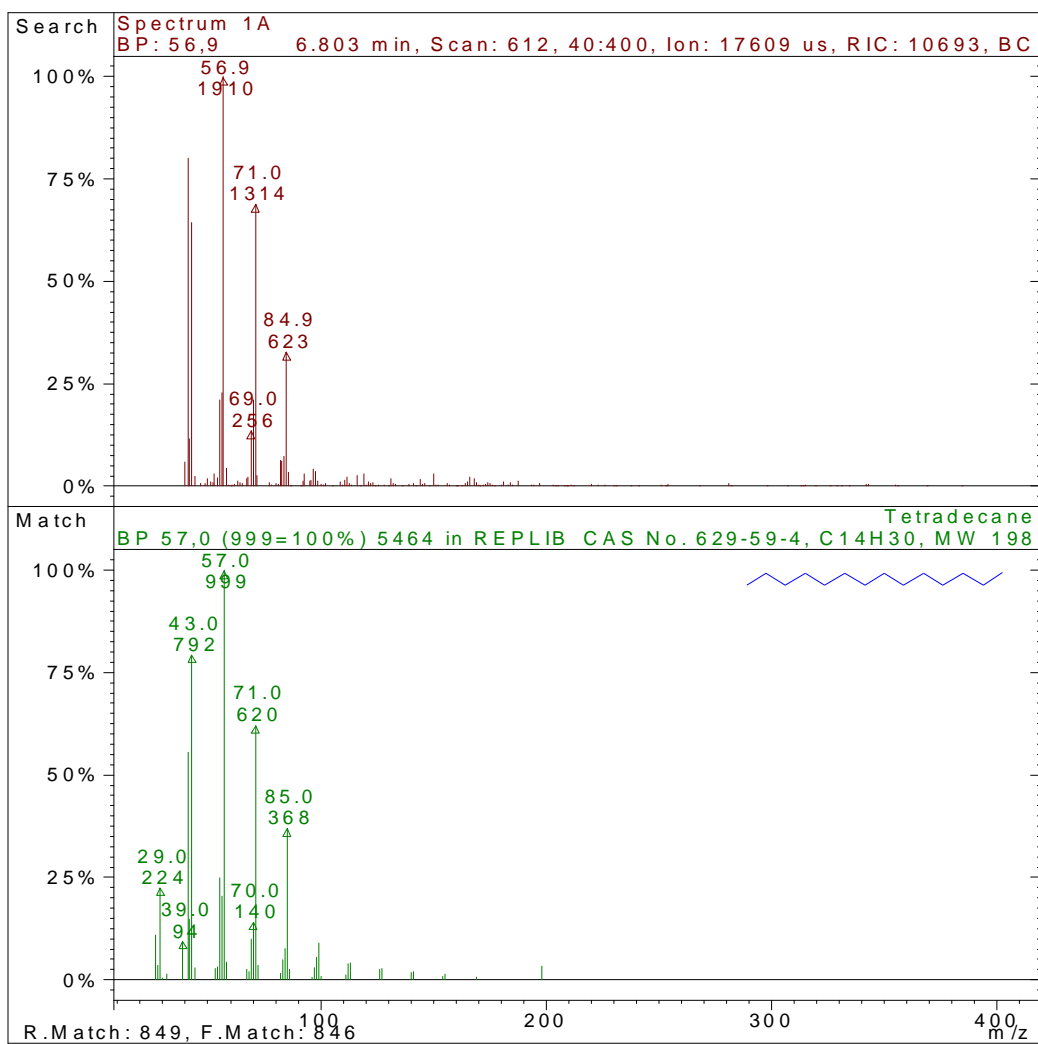


Figura 4B - Tetradecano, substância identificada no tempo de retenção 6,803 min.

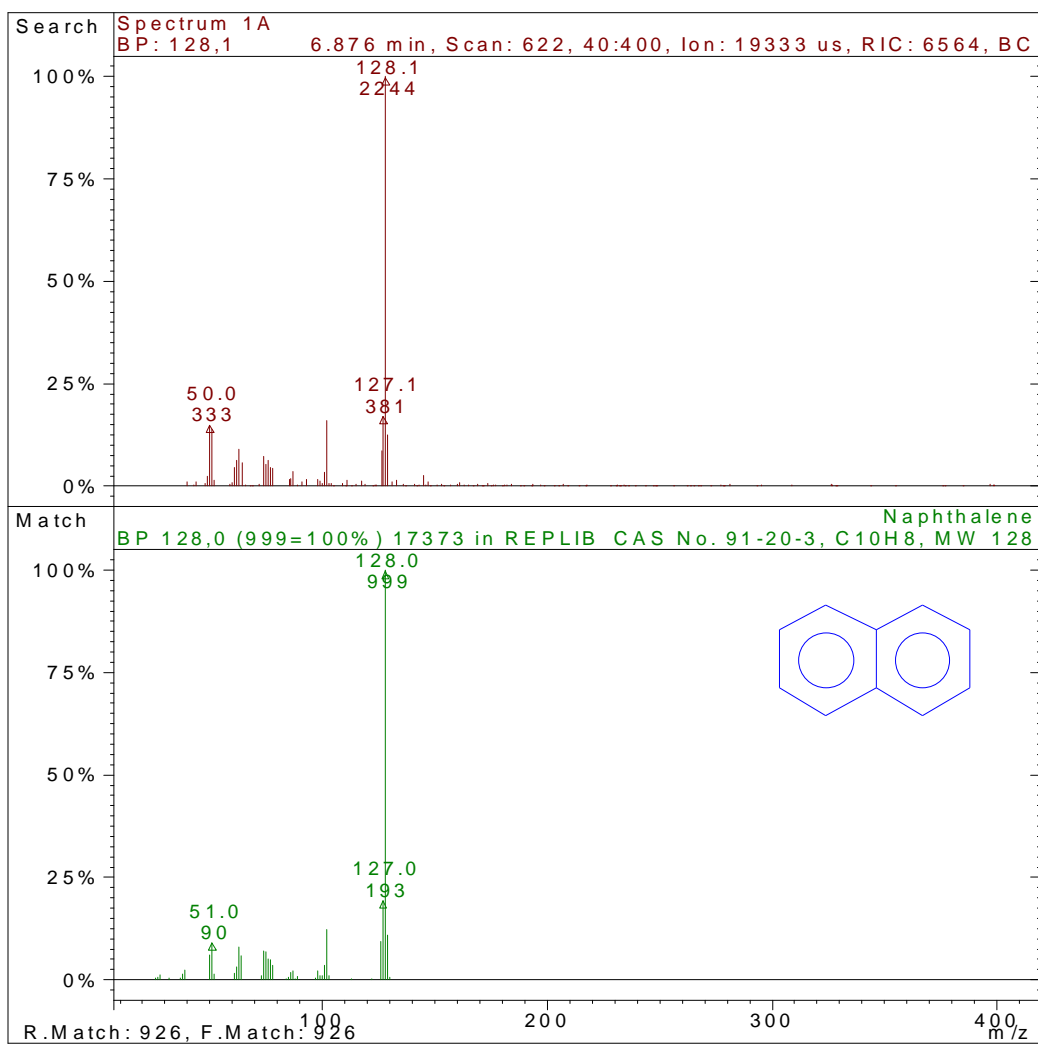


Figura 5B - Naftaleno, substância identificada no tempo de retenção 6,876 min.

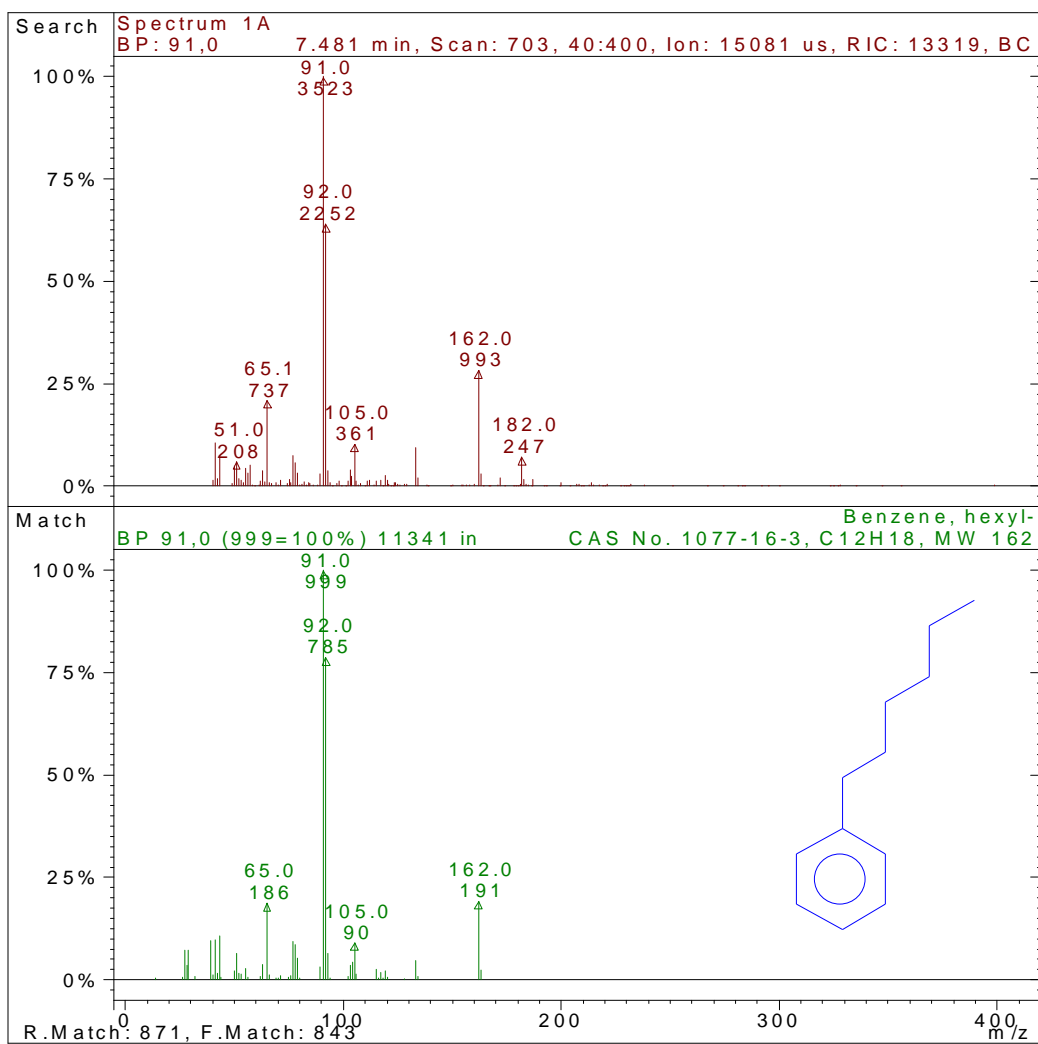


Figura 6B – Hexil benzeno, substância identificada no tempo de retenção 7,481 min.

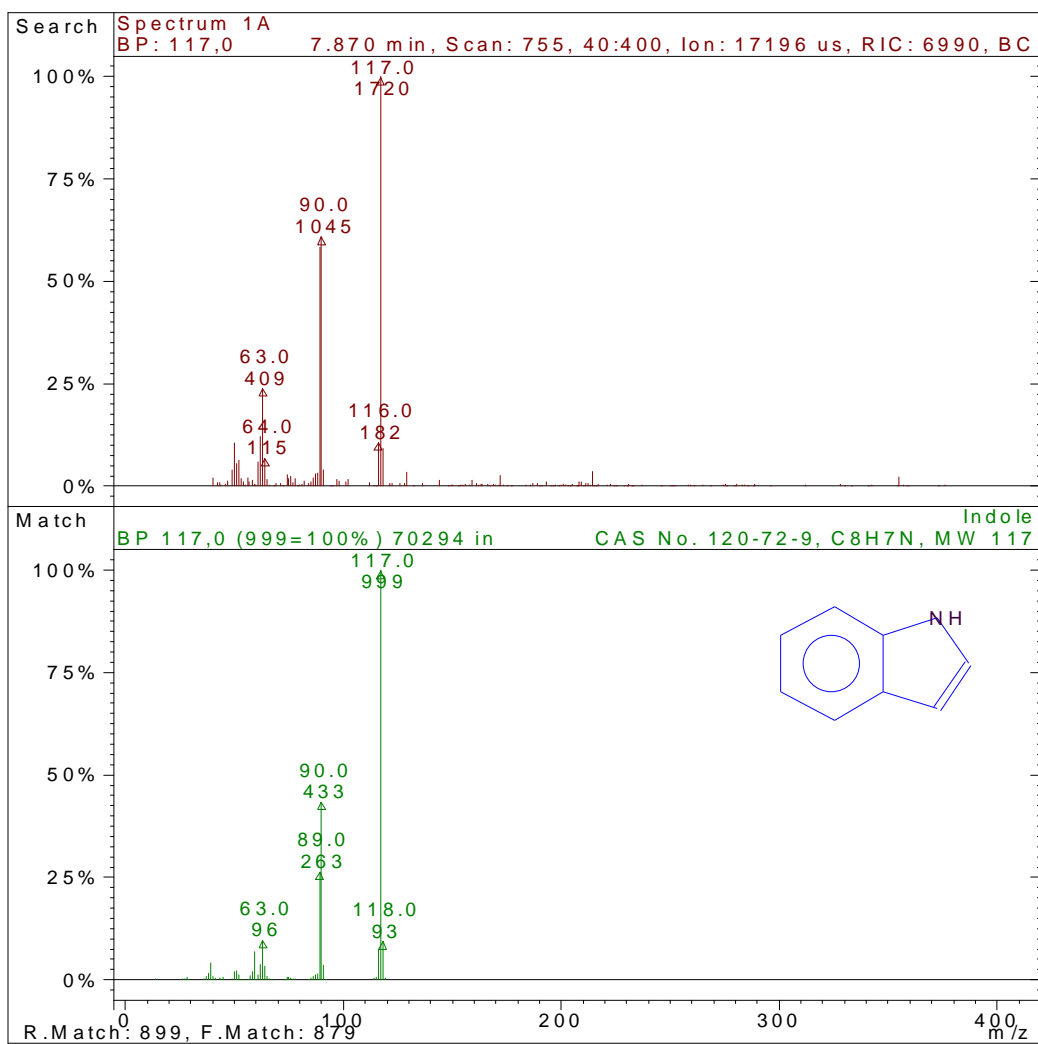


Figura 7B - Indole, substância identificada no tempo de retenção 7,870 min.

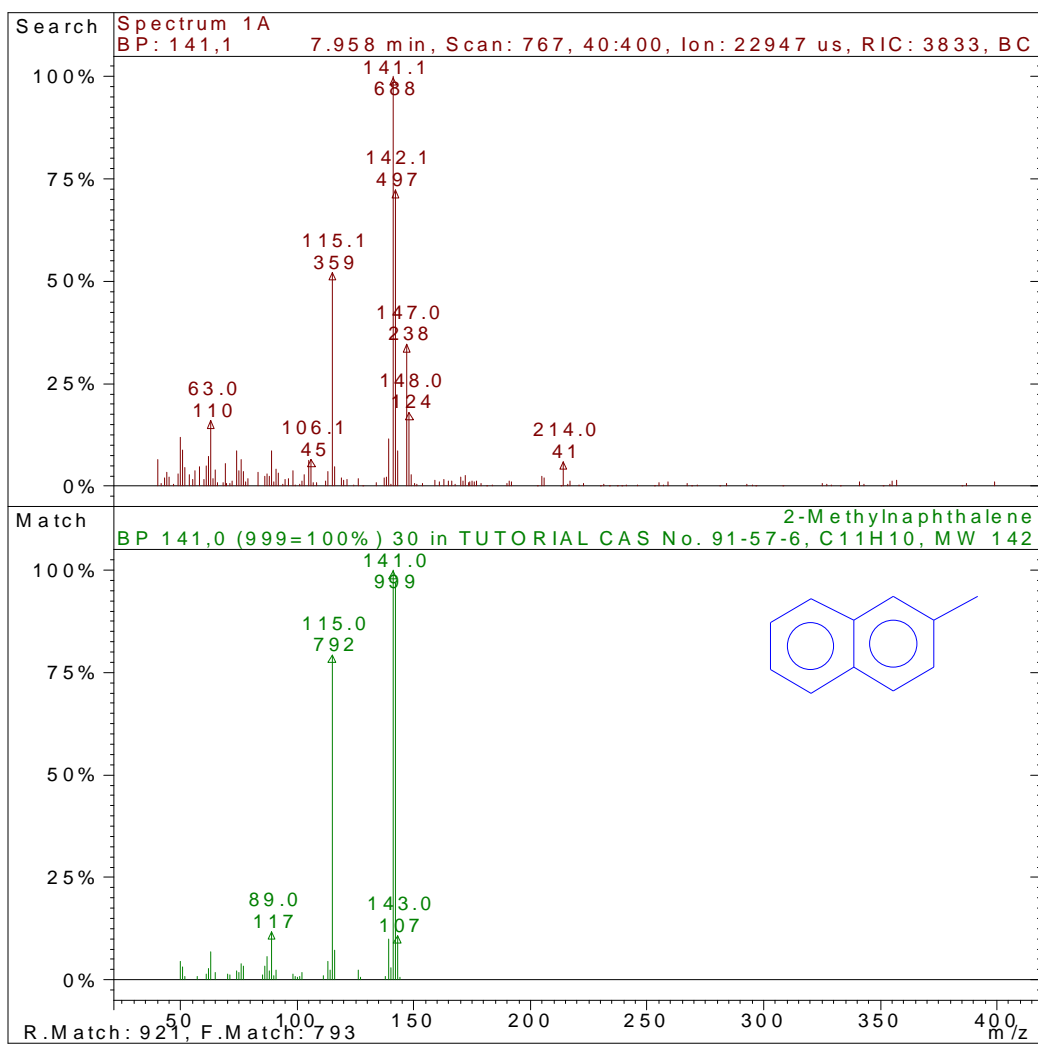


Figura 8B - 2-metil-naftaleno, substância identificada no tempo de retenção 7,958 min.

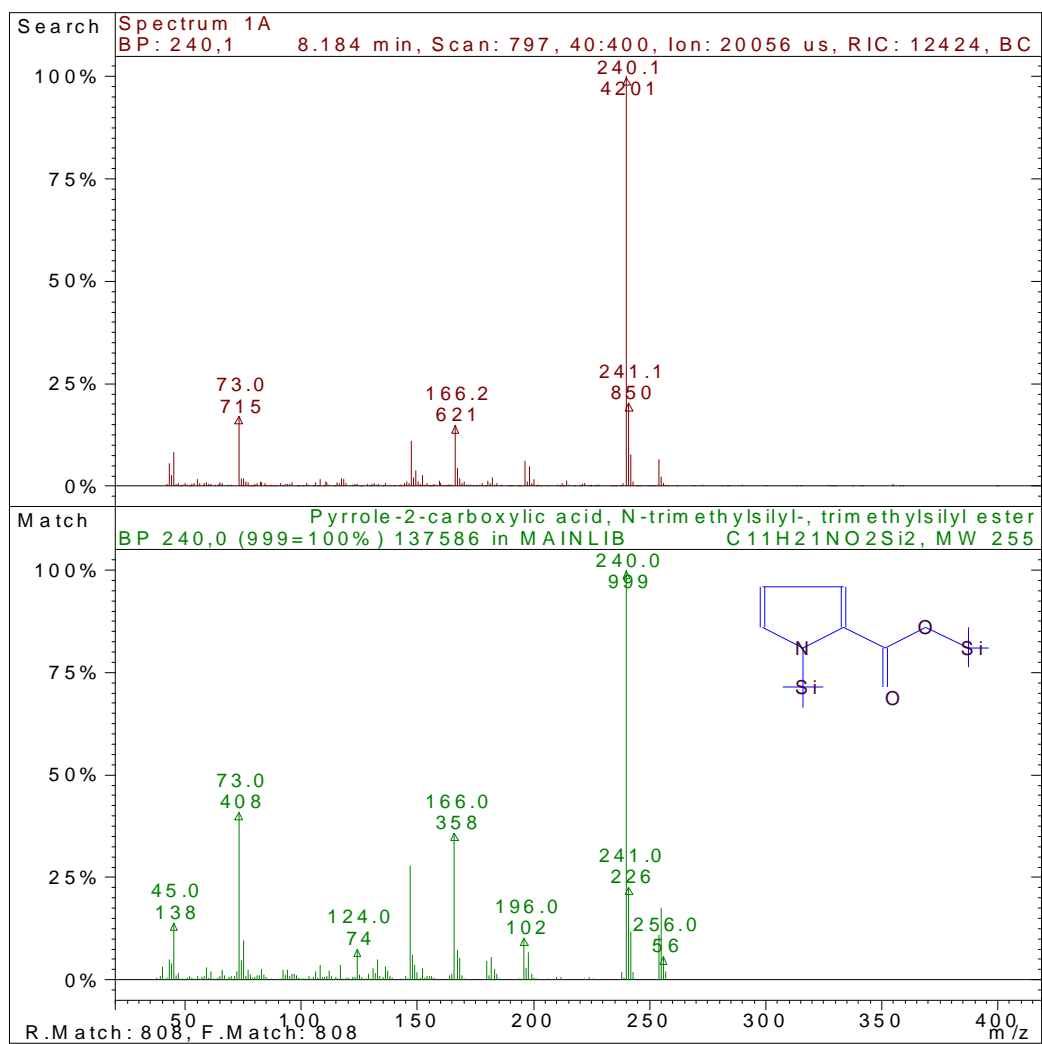


Figura 9B - Pirrole-2-ácido carboxílico, N-trimetilsilil-, trimetilsilil ester, substância identificada no tempo de retenção 8,184 min.

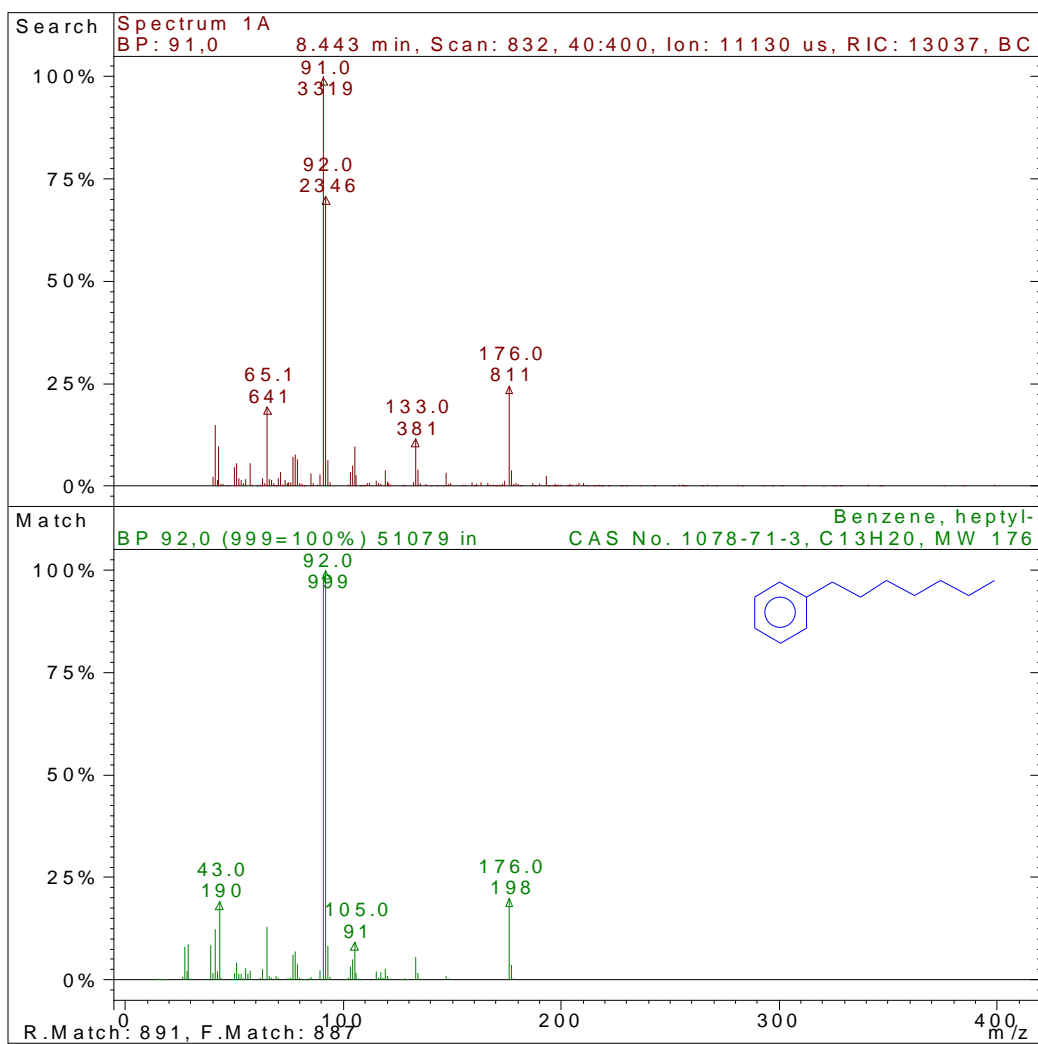


Figura 10B - Heptil benzeno, substância identificada no tempo de retenção 8,443 min.

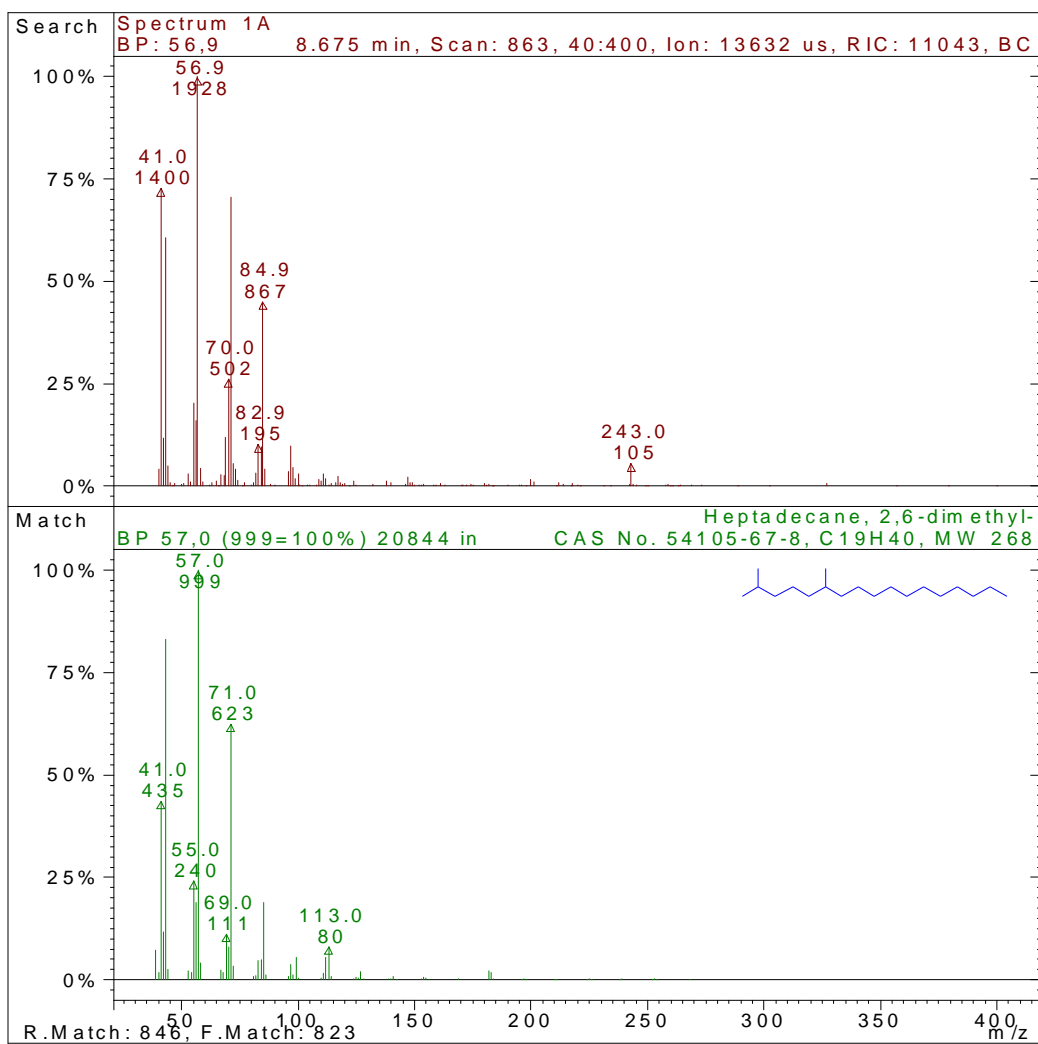


Figura 11B - 2,6-dimetil-Heptadecano, substância identificada no tempo de retenção 8,675 min.

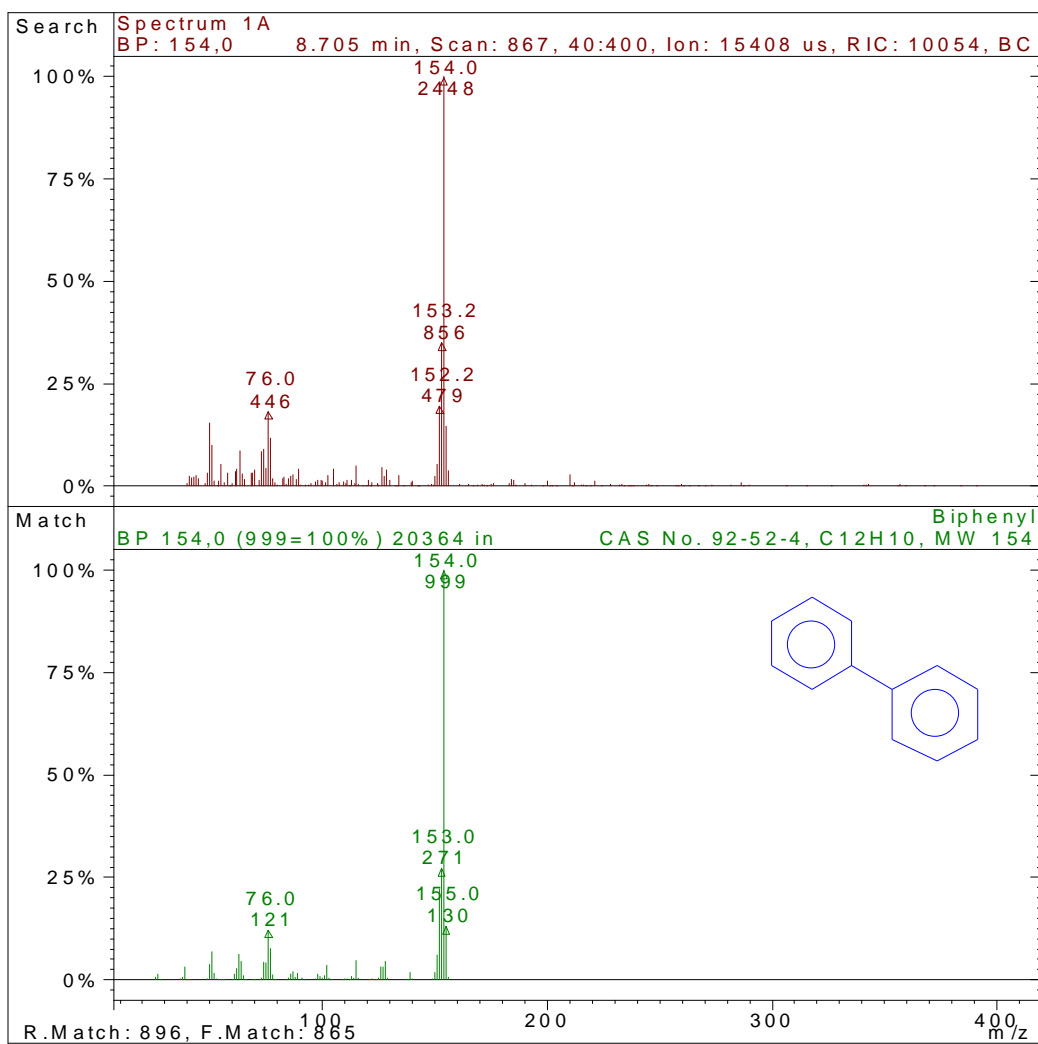


Figura 12B - Bifenil, substância identificada no tempo de retenção 8,705 min.

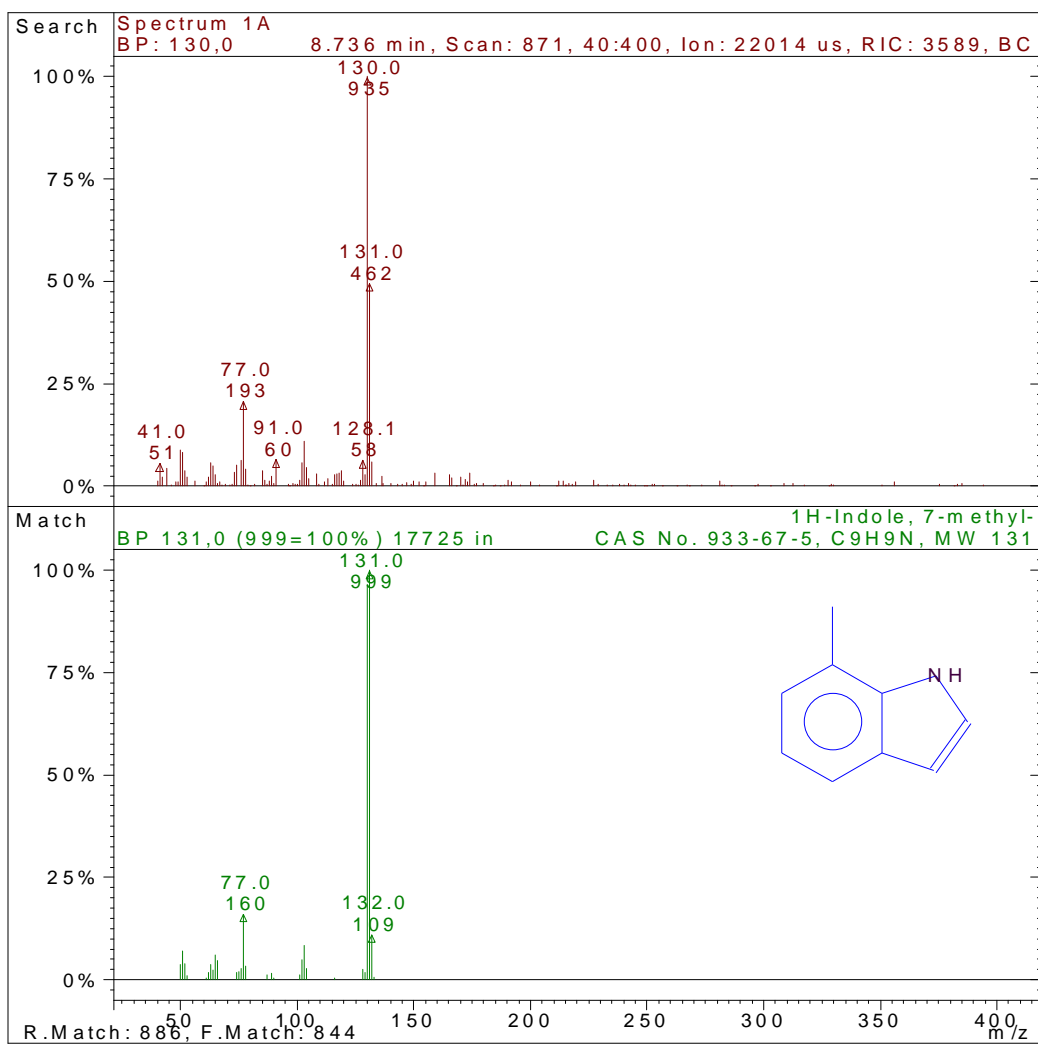


Figura 13B - 7-metil-1H-Indole, substância identificada no tempo de retenção 8,736 min.

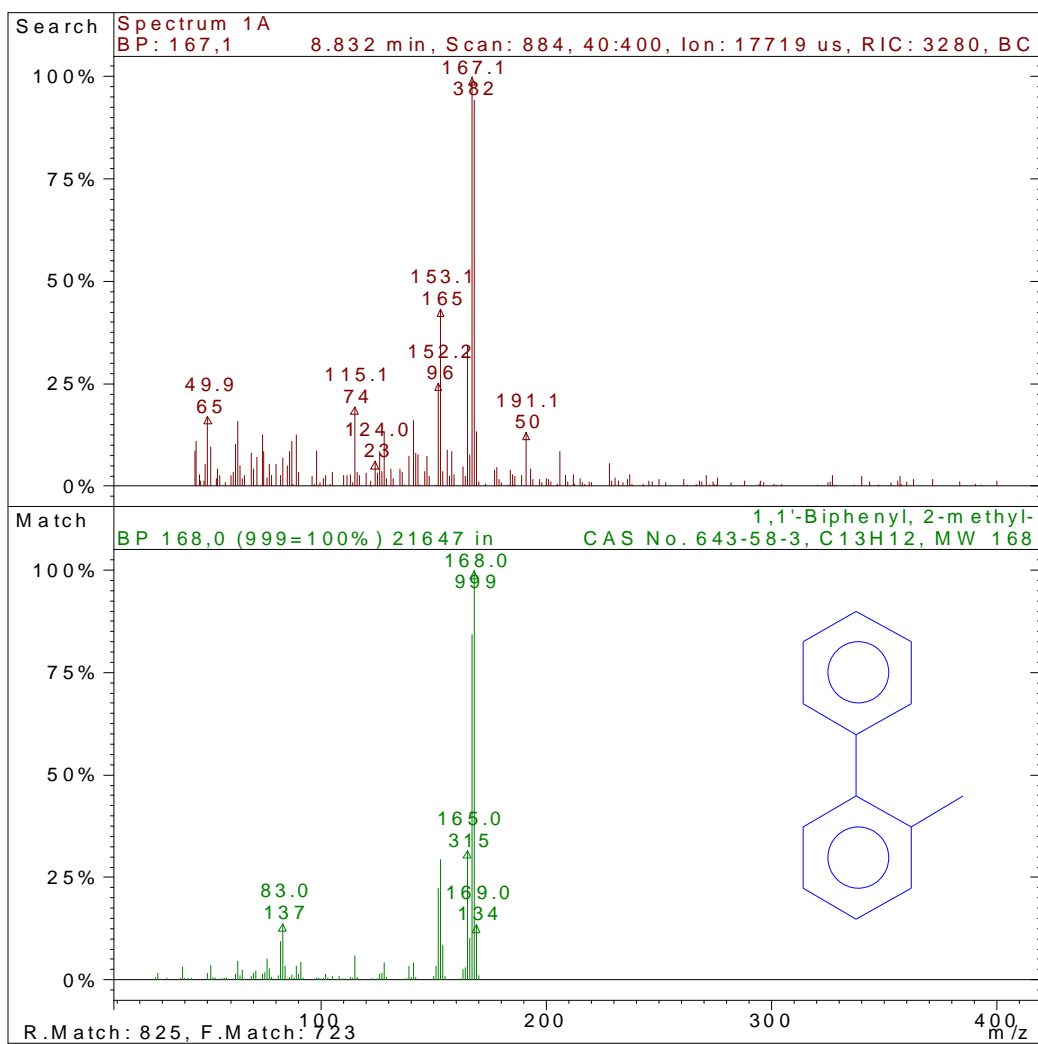


Figura 14B - 2-metil-1,1-bifenil, substância identificada no tempo de retenção 8,832 min.

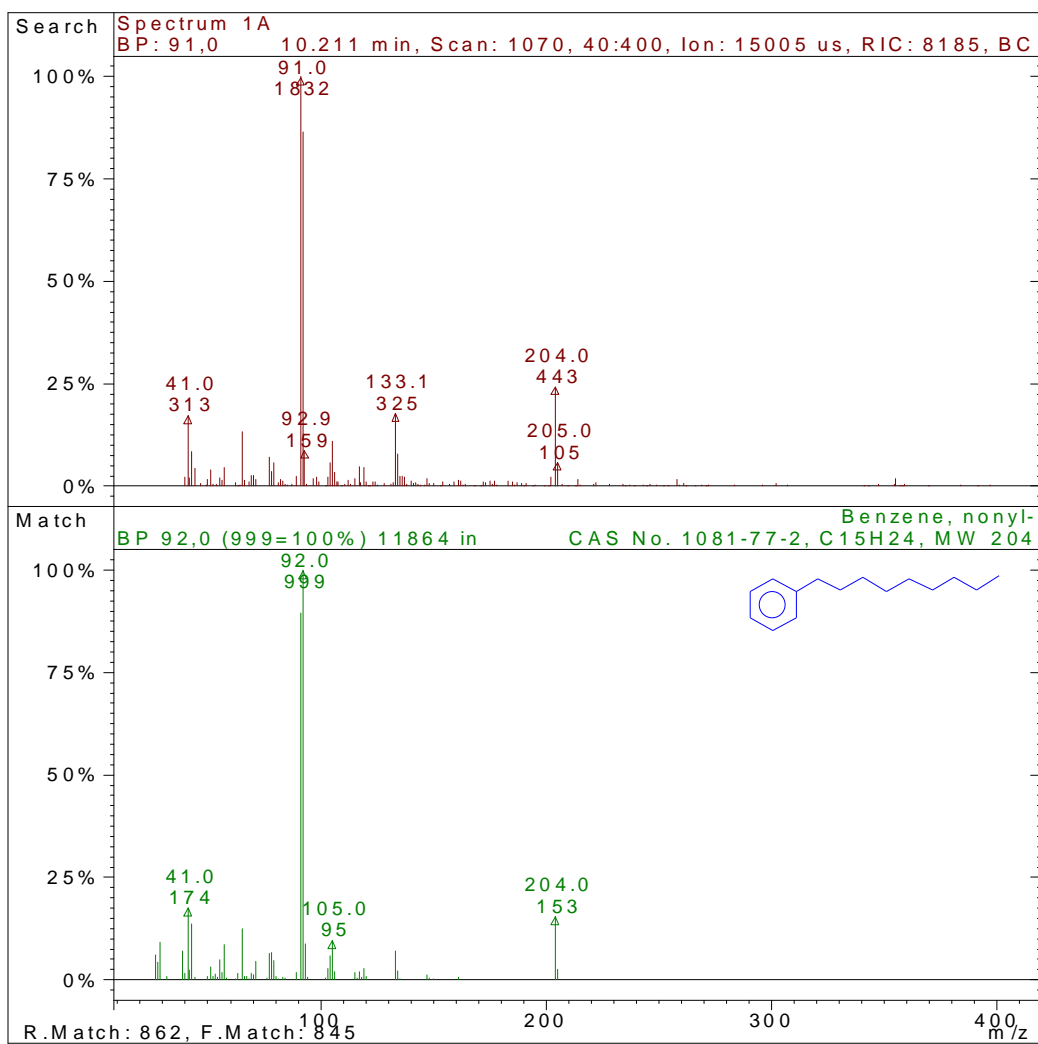


Figura 15B - Nonyl-benzeno, substância identificada no tempo de retenção 10,211 min.

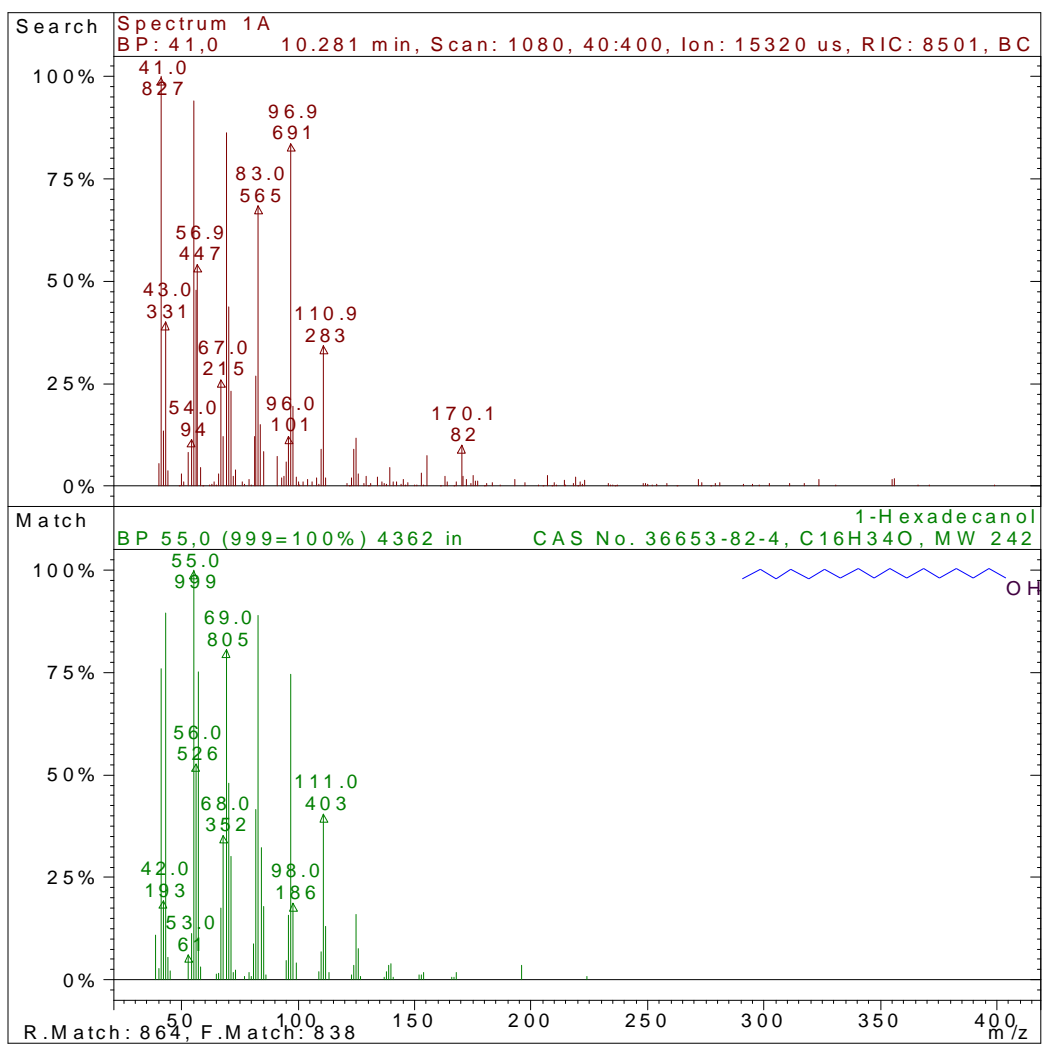


Figura 16B - 1-Hexadecanol, substância identificada no tempo de retenção 10,281 min.

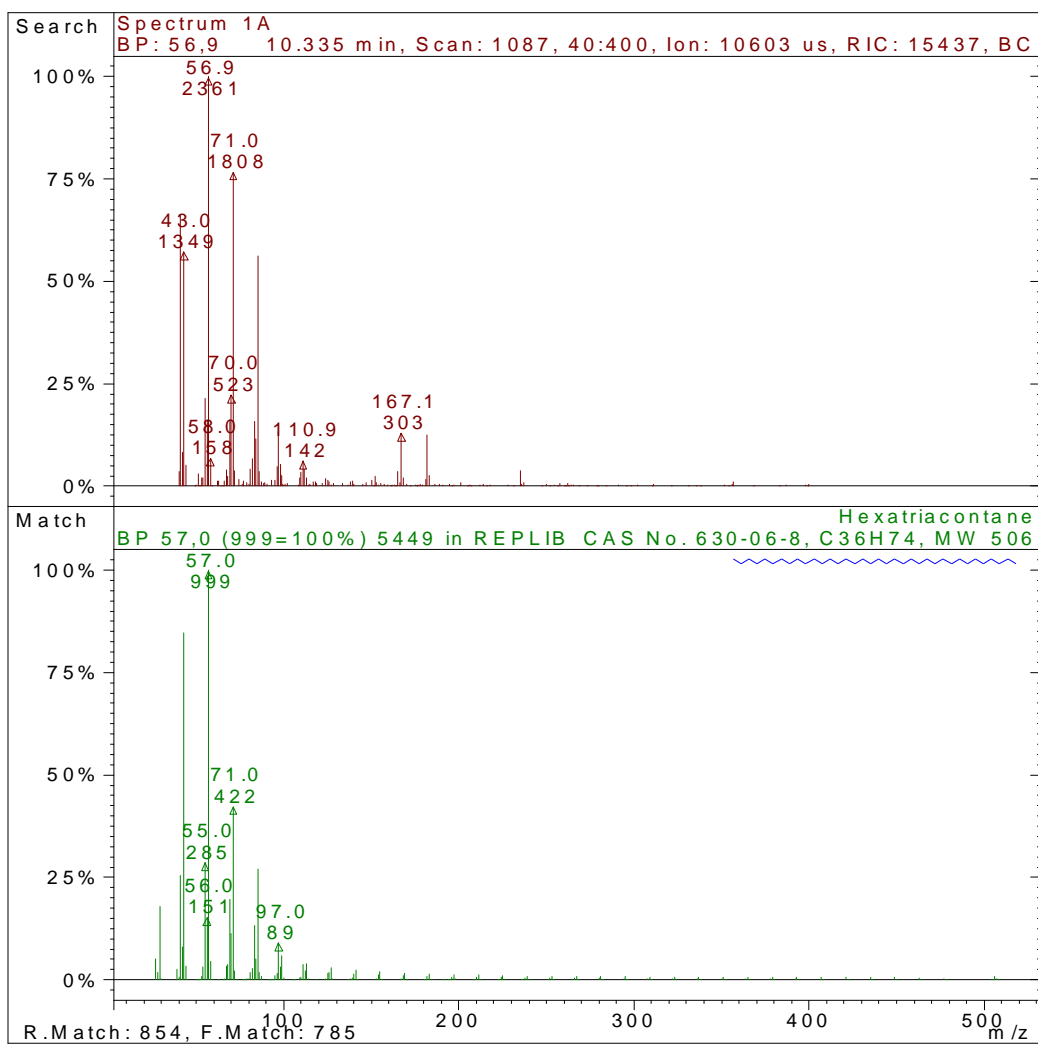


Figura 17B - Hexatriacontano, substância identificada no tempo de retenção 10,335 min.

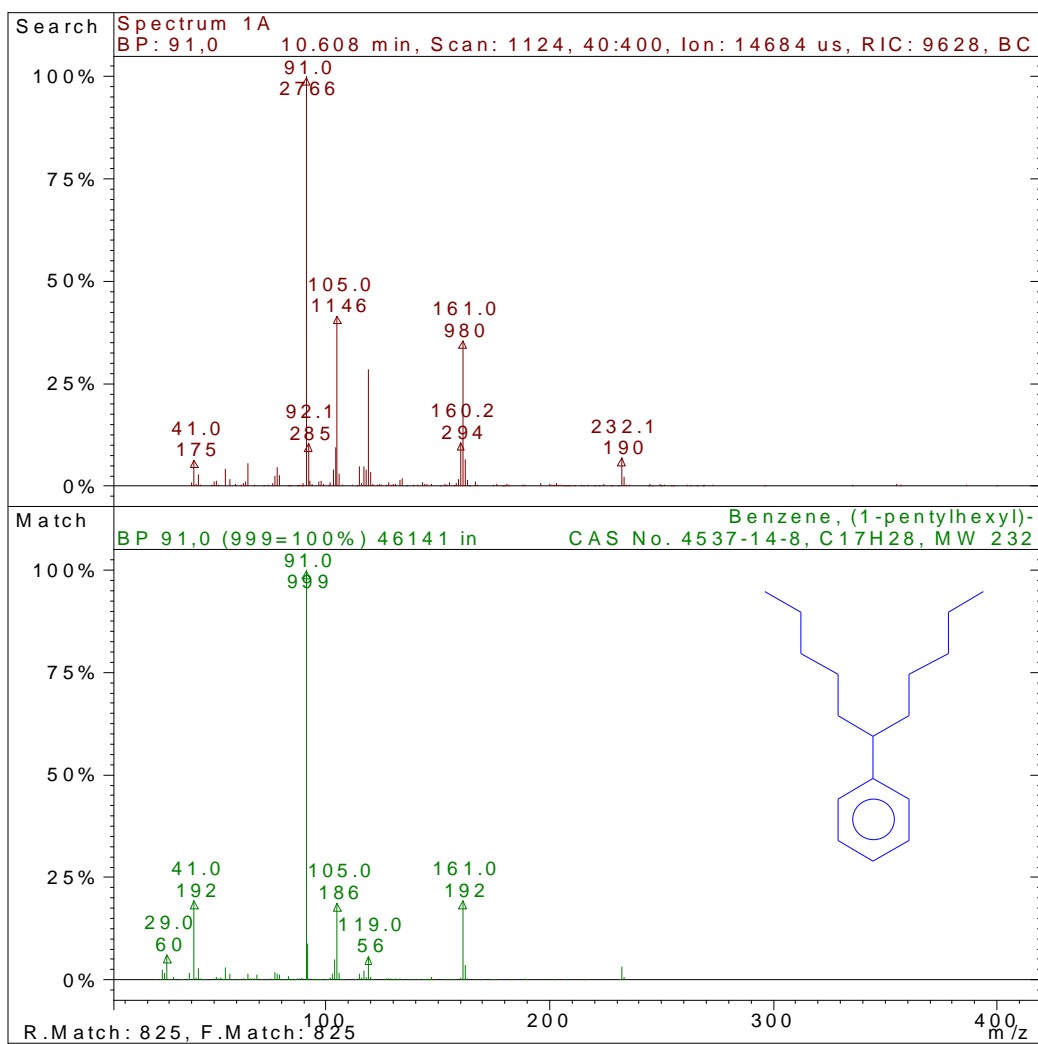


Figura 18B - 1-pentil-hexil-benzeno, substância identificada no tempo de retenção 10,608 min.

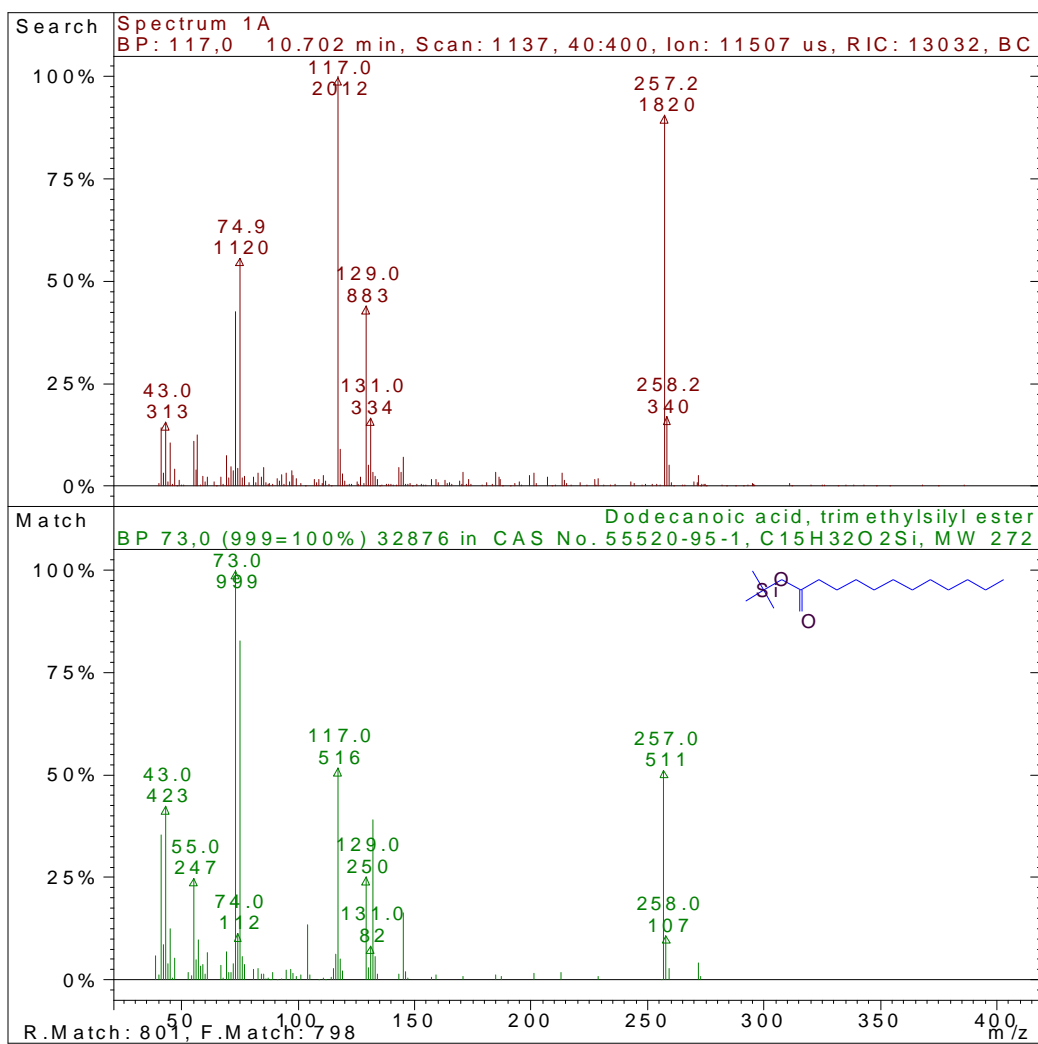


Figura 19B – Trimetilsilil éster de ácido dodecanóico, substância identificada no tempo de retenção 10,702 min.

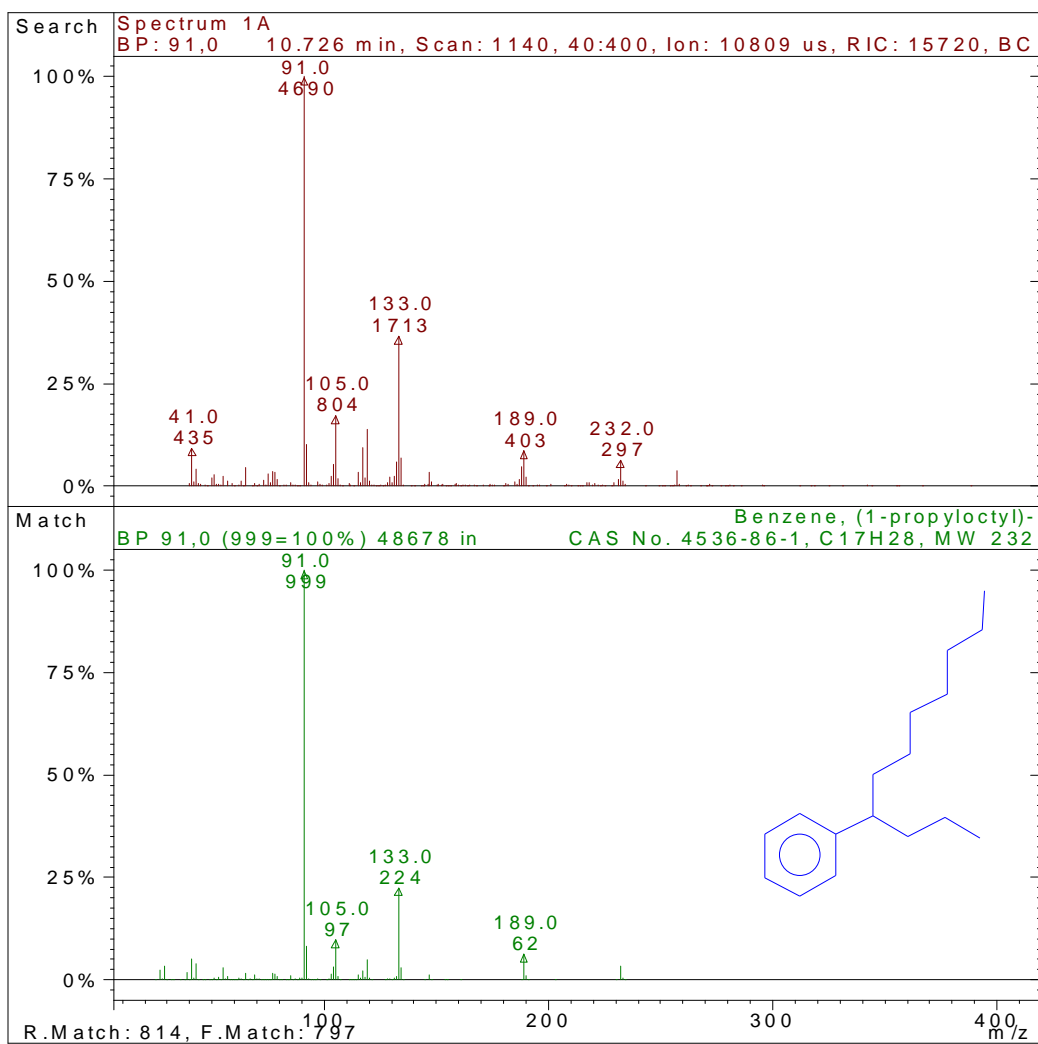


Figura 20B - 1-propil-octil-benzeno, substância identificada no tempo de retenção 10,726 min.

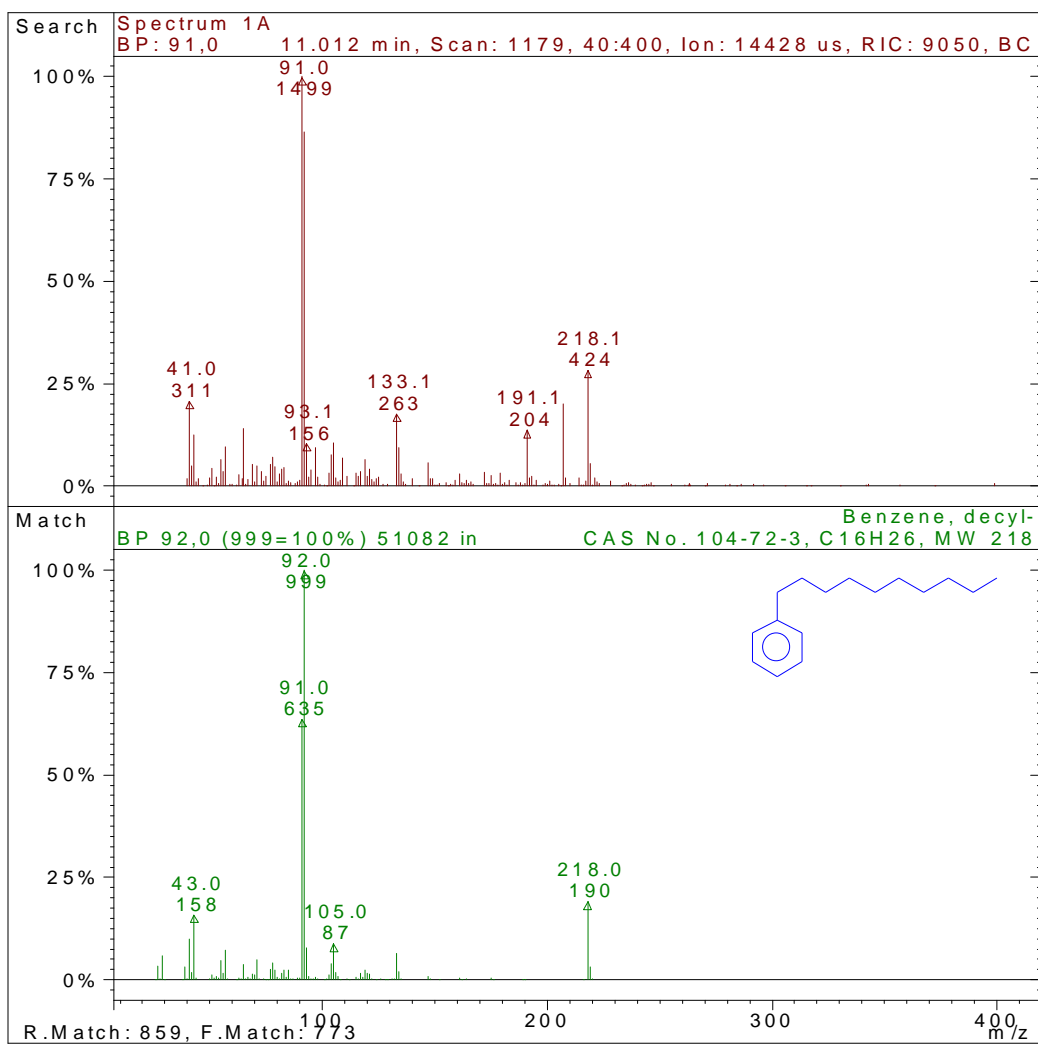


Figura 21B - Decil-benzeno, substância identificada no tempo de retenção 11,012 min.

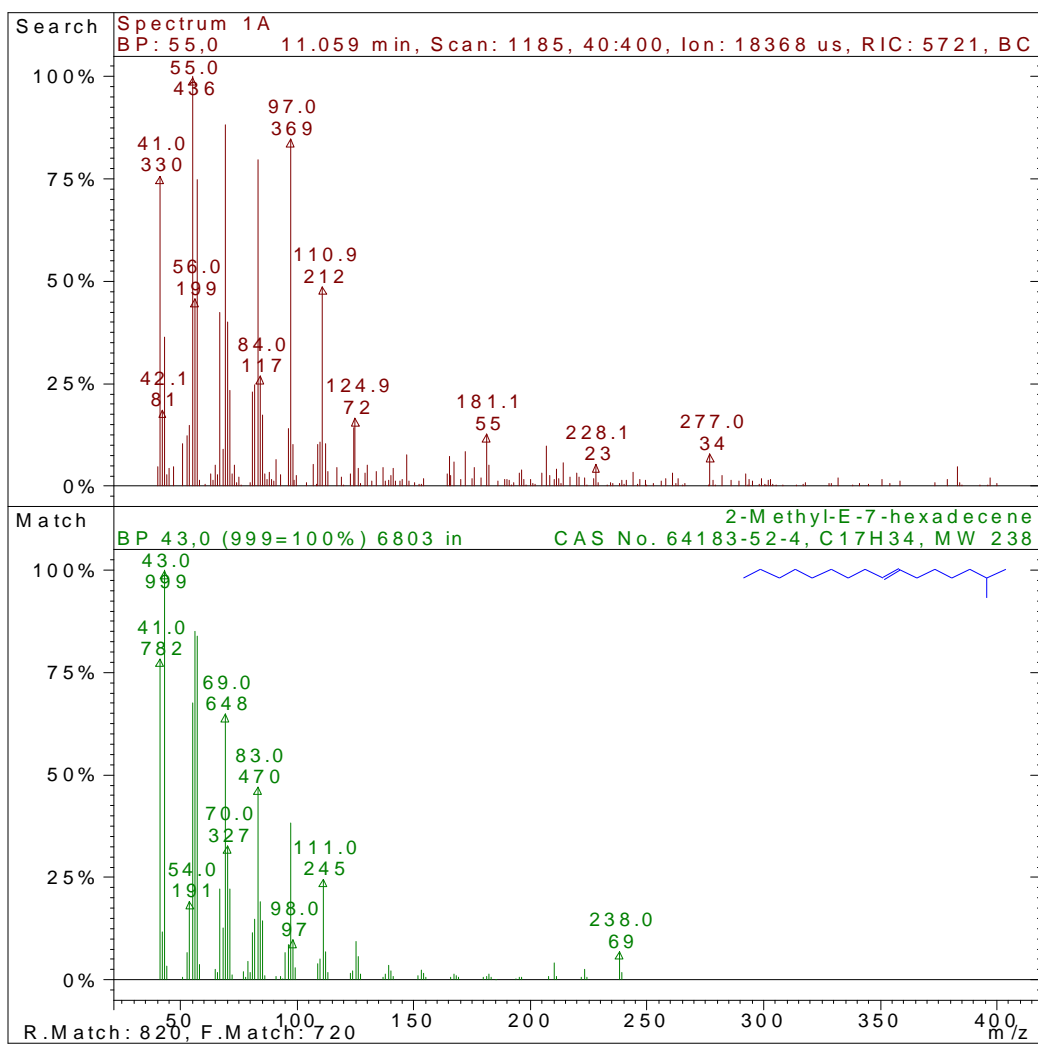


Figura 22B - 2-Metil-E-7-hexadeceno, substância identificada no tempo de retenção 11,059 min.

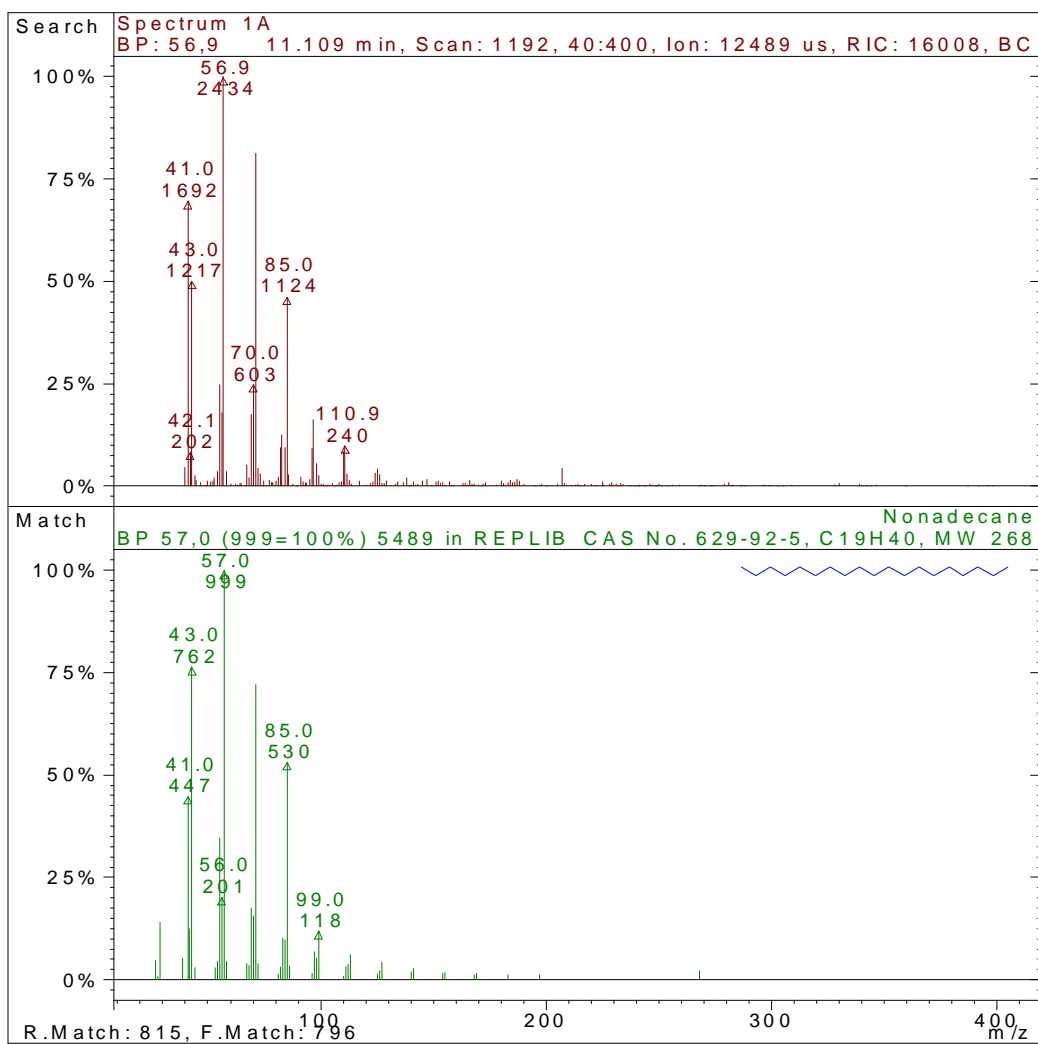


Figura 23B - Nonadecano, substância identificada no tempo de retenção 11,109 min.

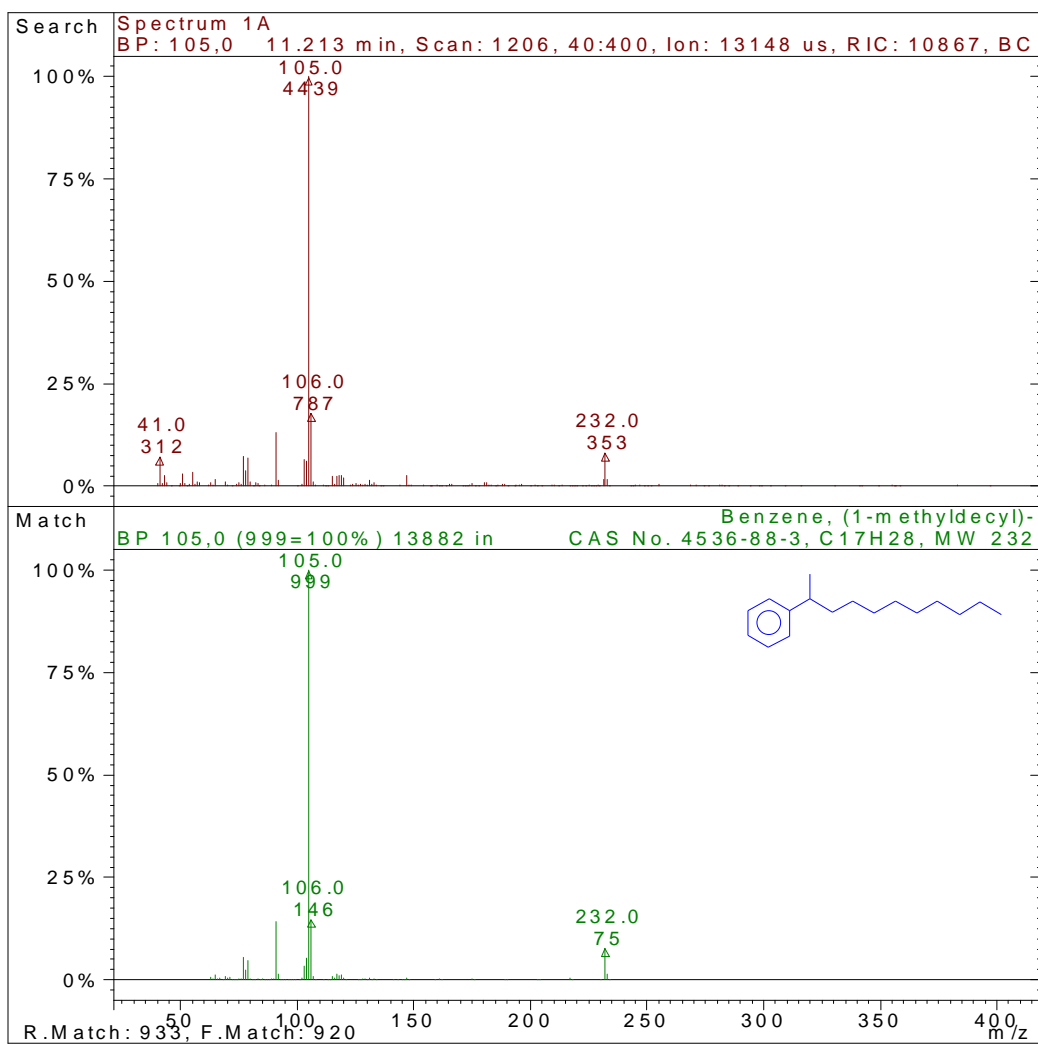


Figura 24B - 1-metil-decil-benzeno, substância identificada no tempo de retenção 11,213 min.

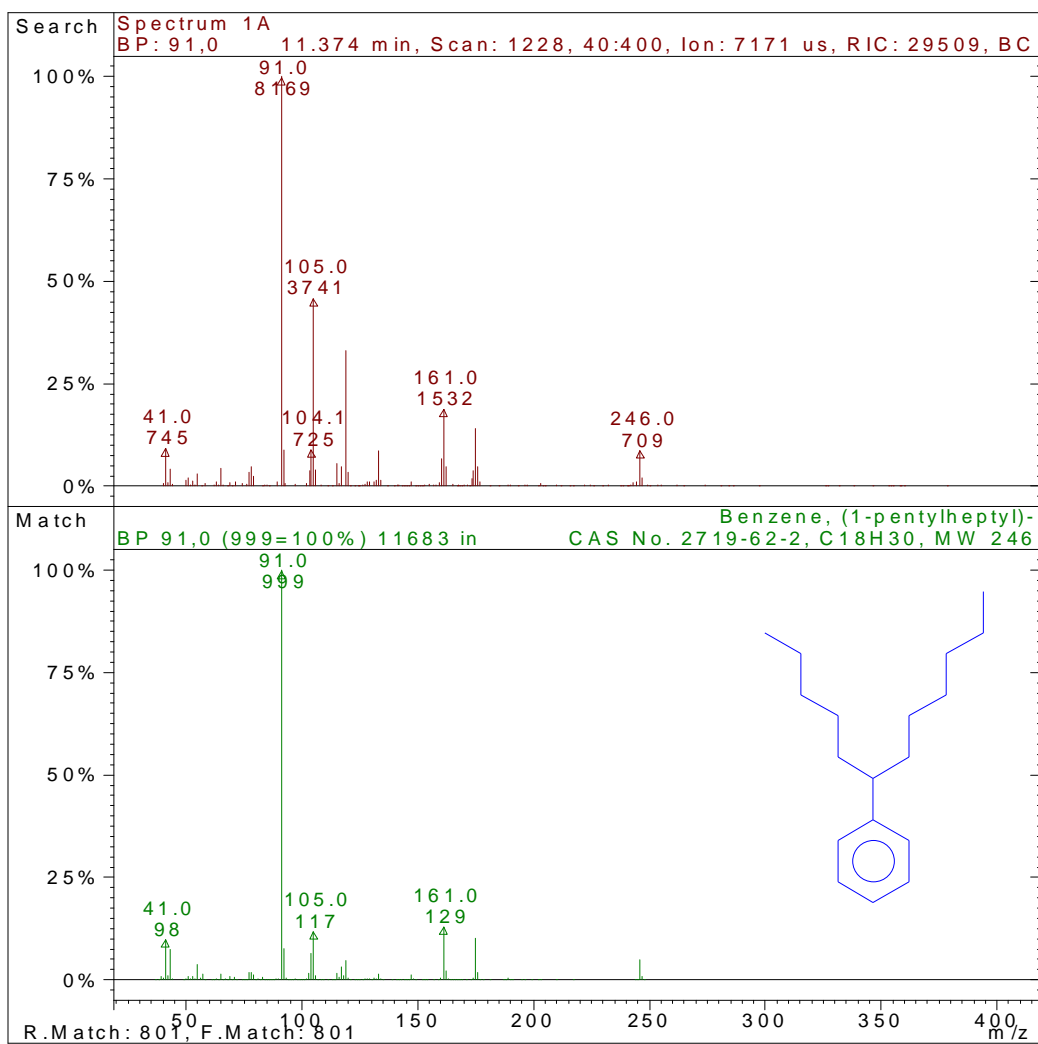


Figura 25B - 1-pentil-heptil-benzeno, substância identificada no tempo de retenção 11,374 min.

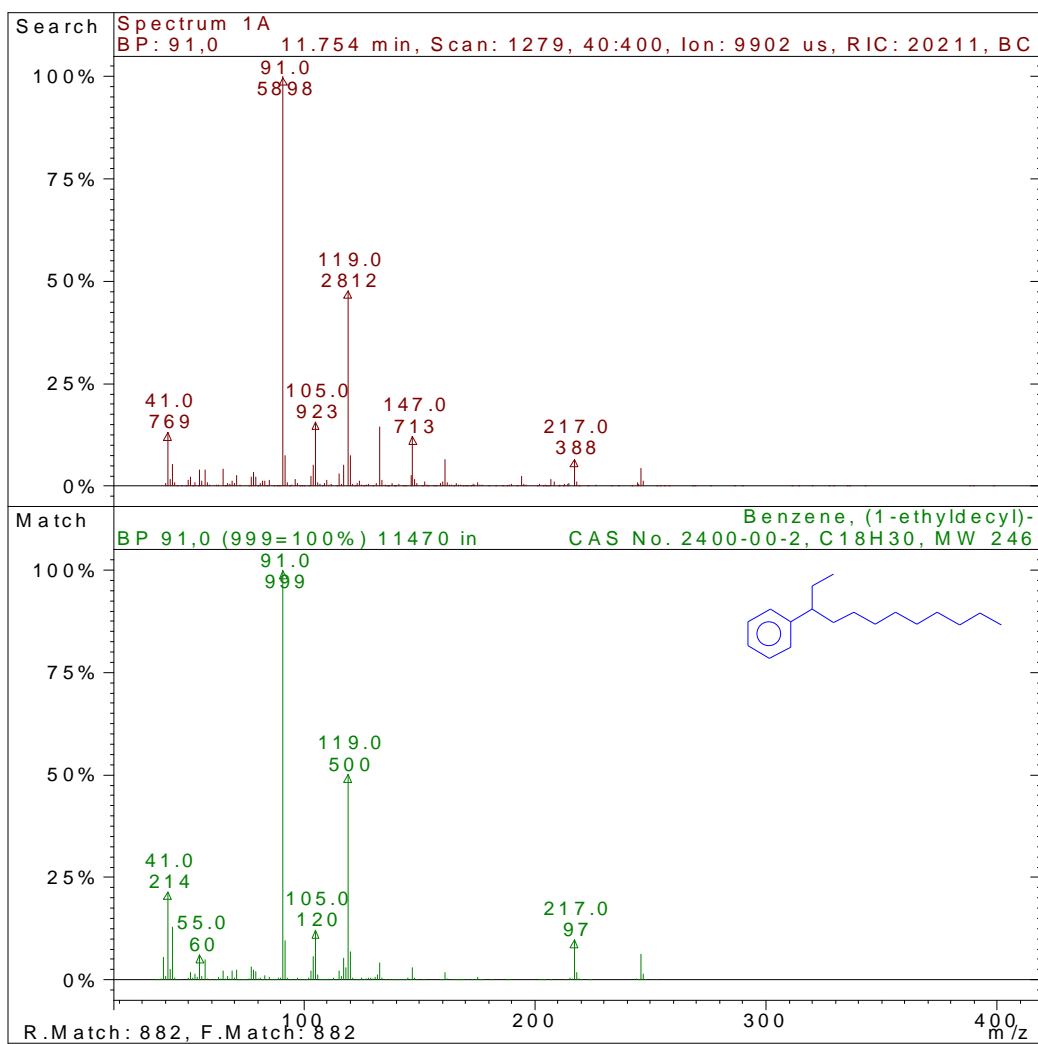


Figura 26B - 1-etil-decil-benzeno, substância identificada no tempo de retenção 11,754 min.

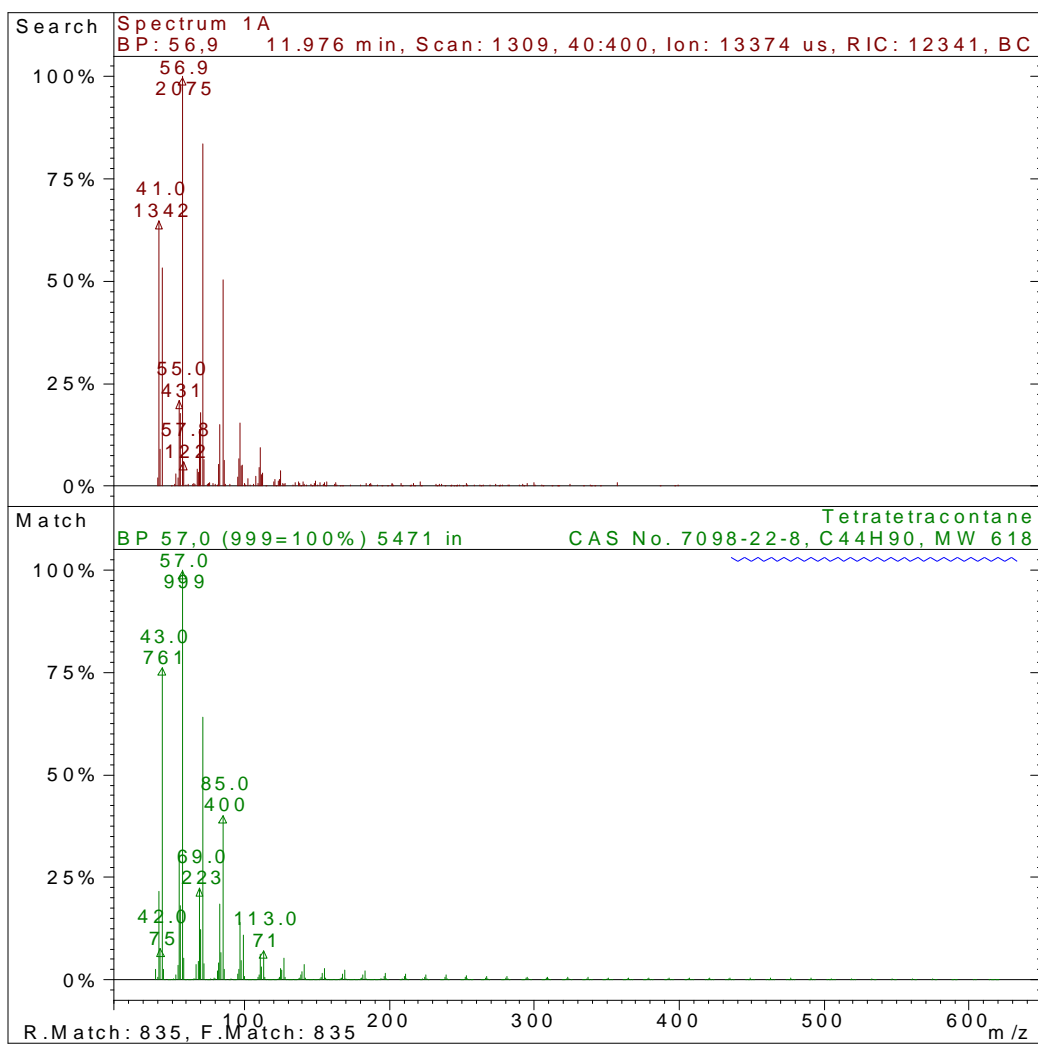


Figura 27B - Tetratetracontano, substância identificada no tempo de retenção 11,976 min.

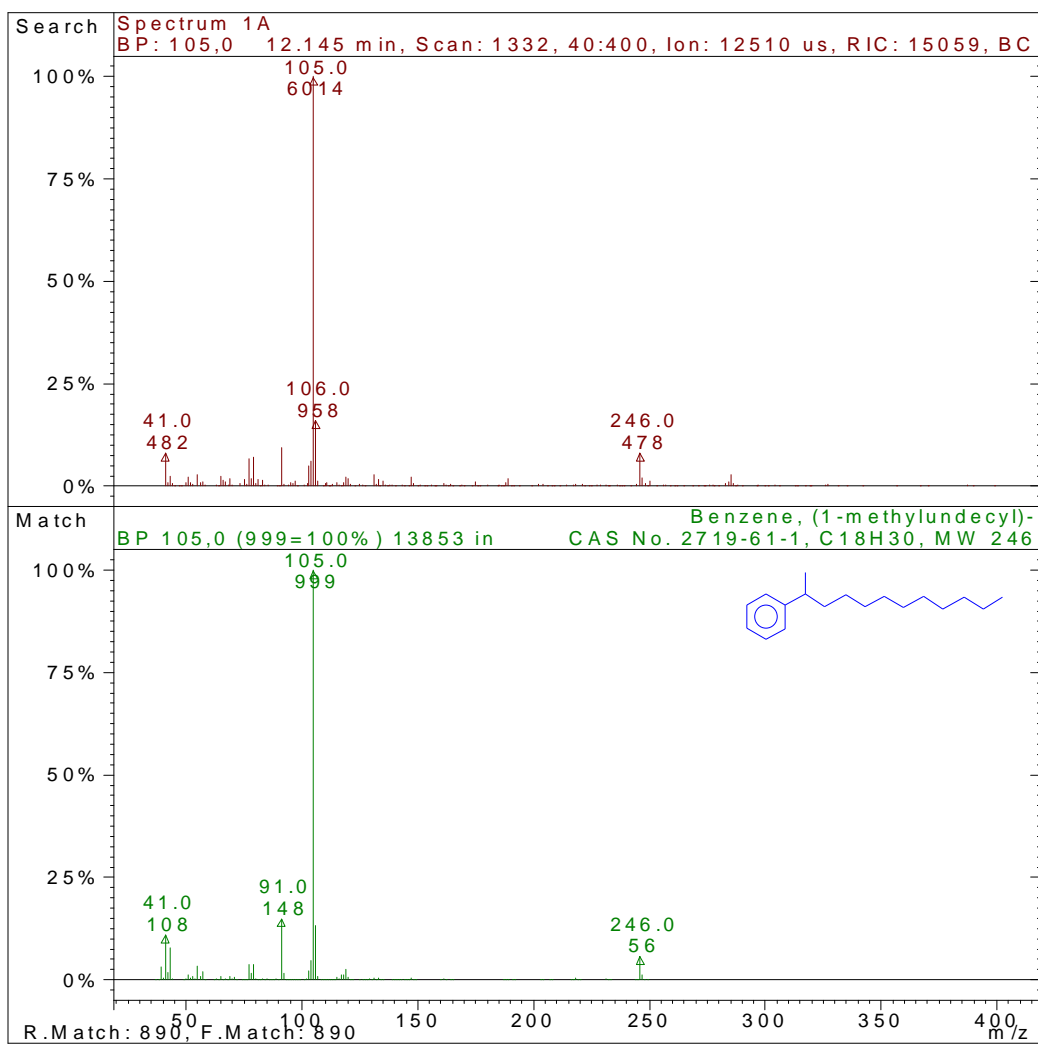


Figura 28B - 1-metil-undecil-benzeno, substância identificada no tempo de retenção 12,145 min.

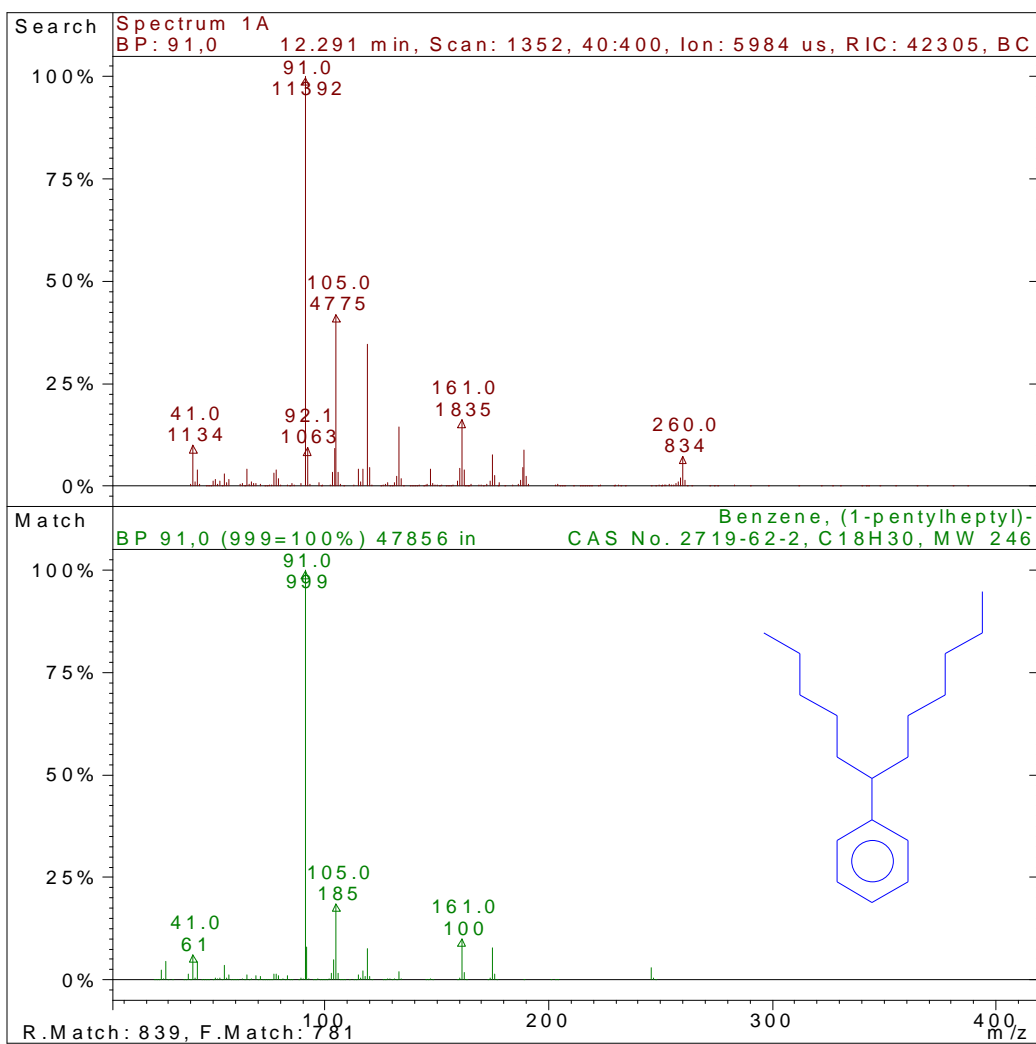


Figura 29B - 1-hexil-pentil-benzeno, substância identificada no tempo de retenção 12,291 min.

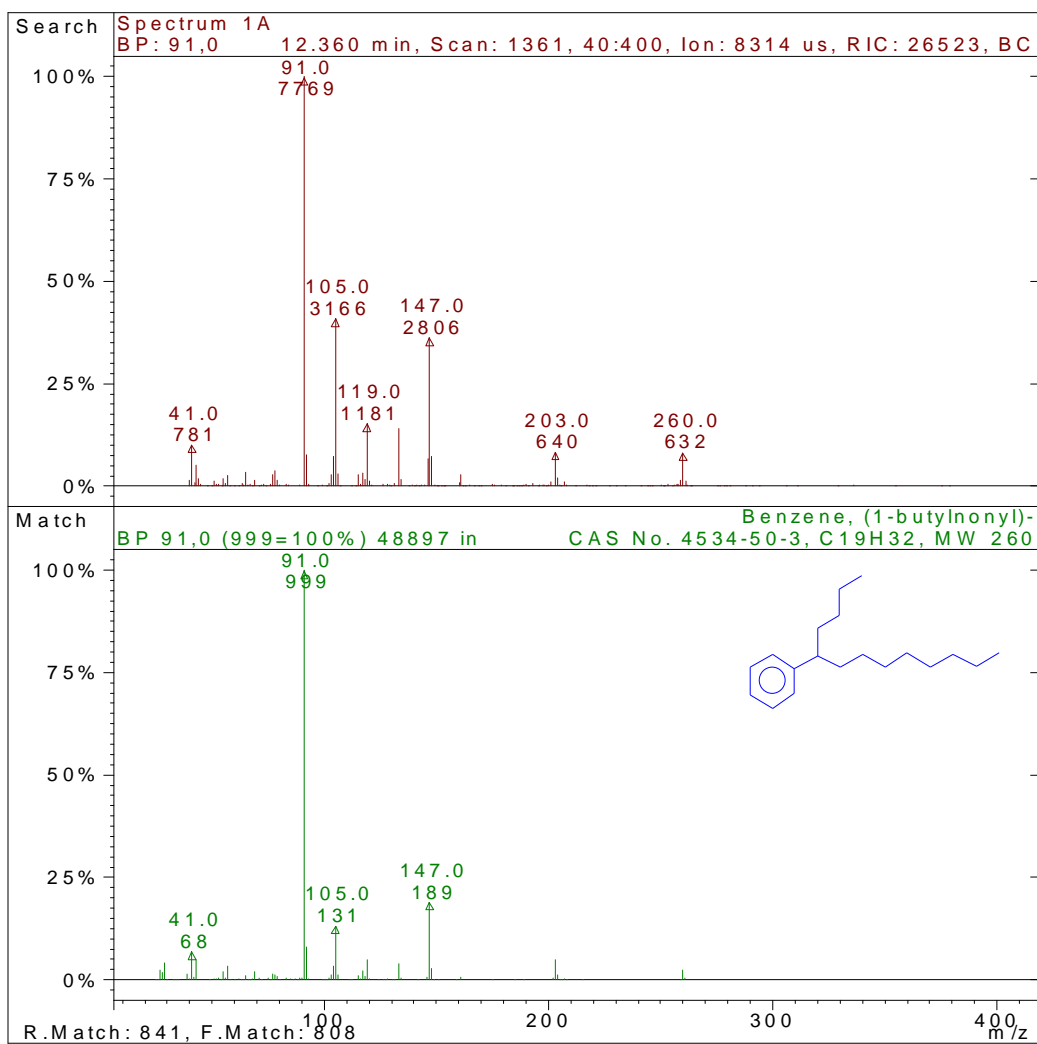


Figura 30B - 1-butil-nonil-benzeno, substância identificada no tempo de retenção 12,360 min.

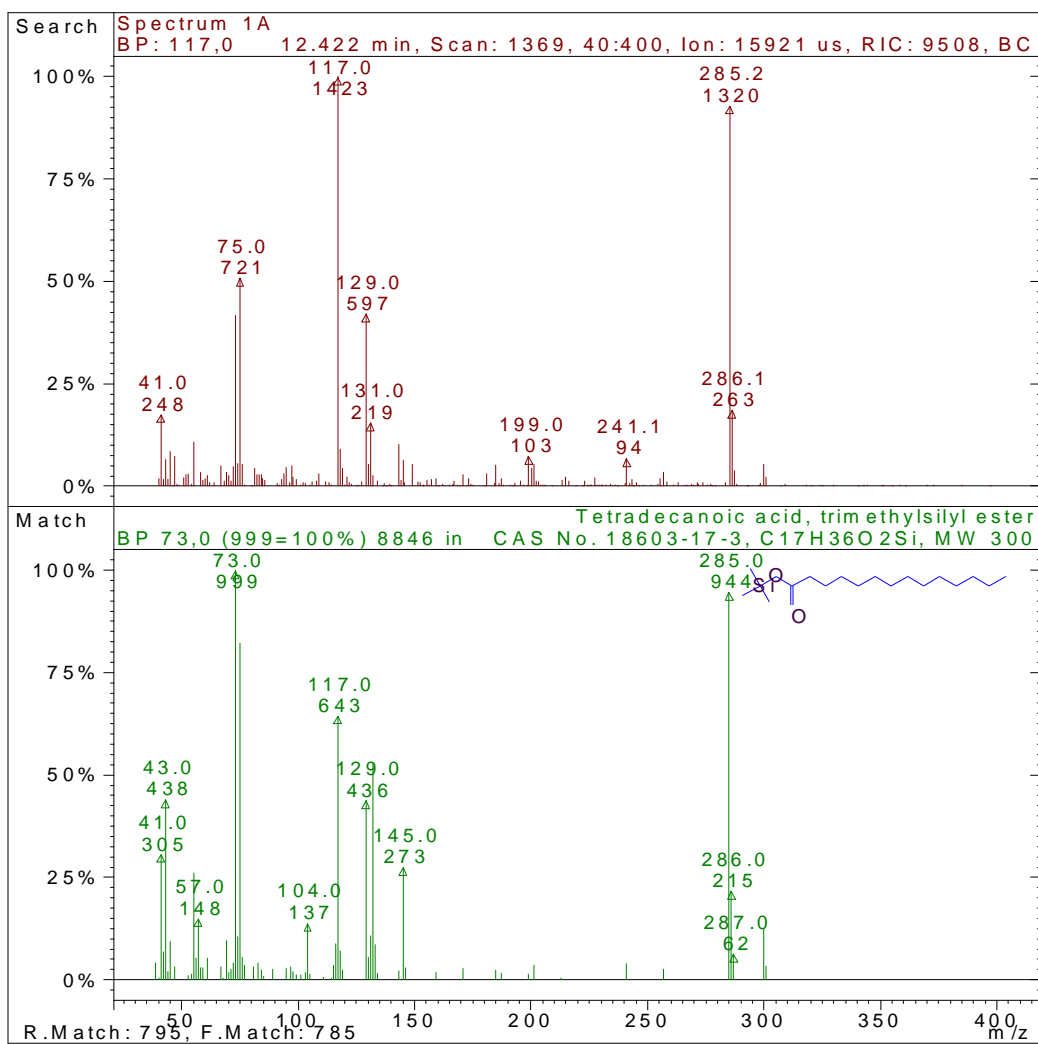


Figura 31B - Trimetilsilil éster de ácido tetradecanóico, substância identificada no tempo de retenção 12,422 min.

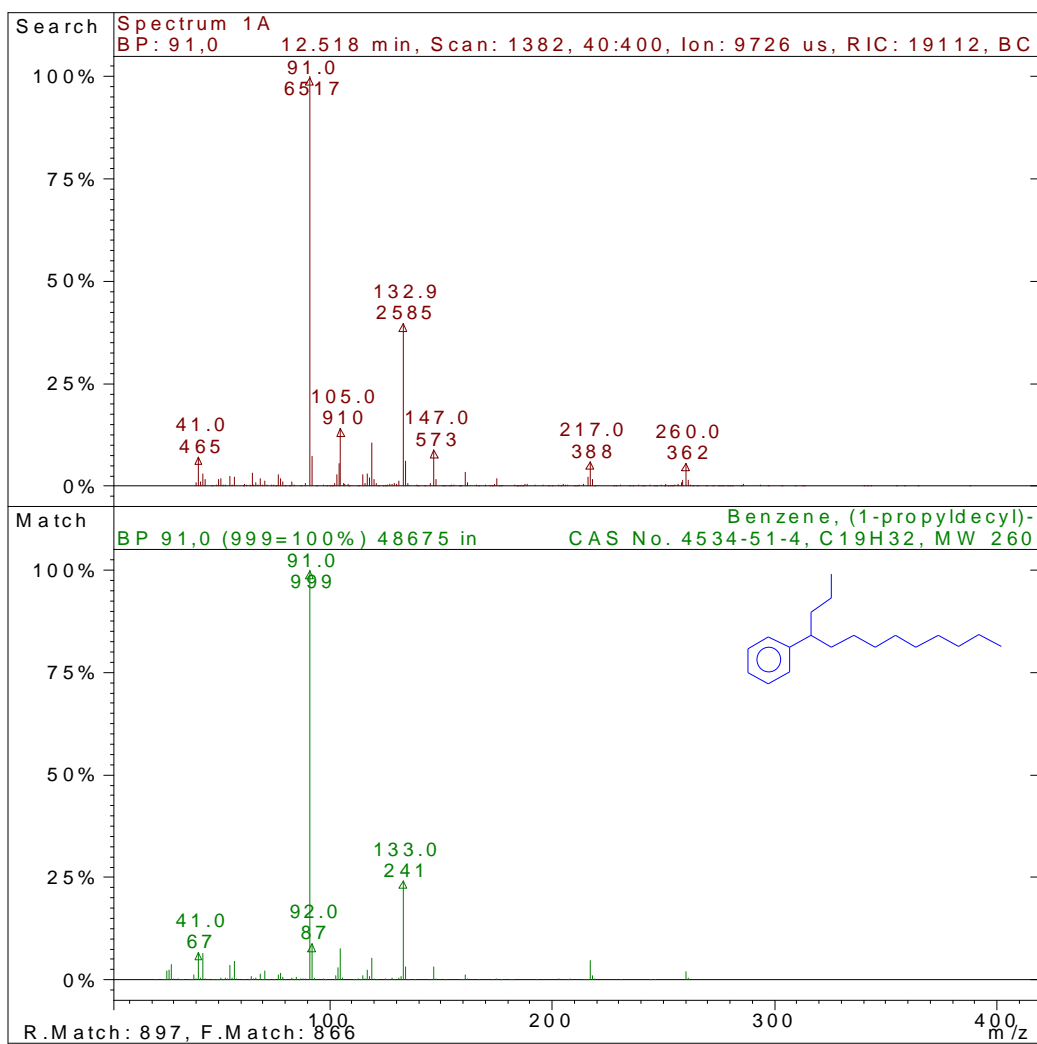


Figura 32B - 1-propil-decil-benzeno, substância identificada no tempo de retenção 12,518 min.

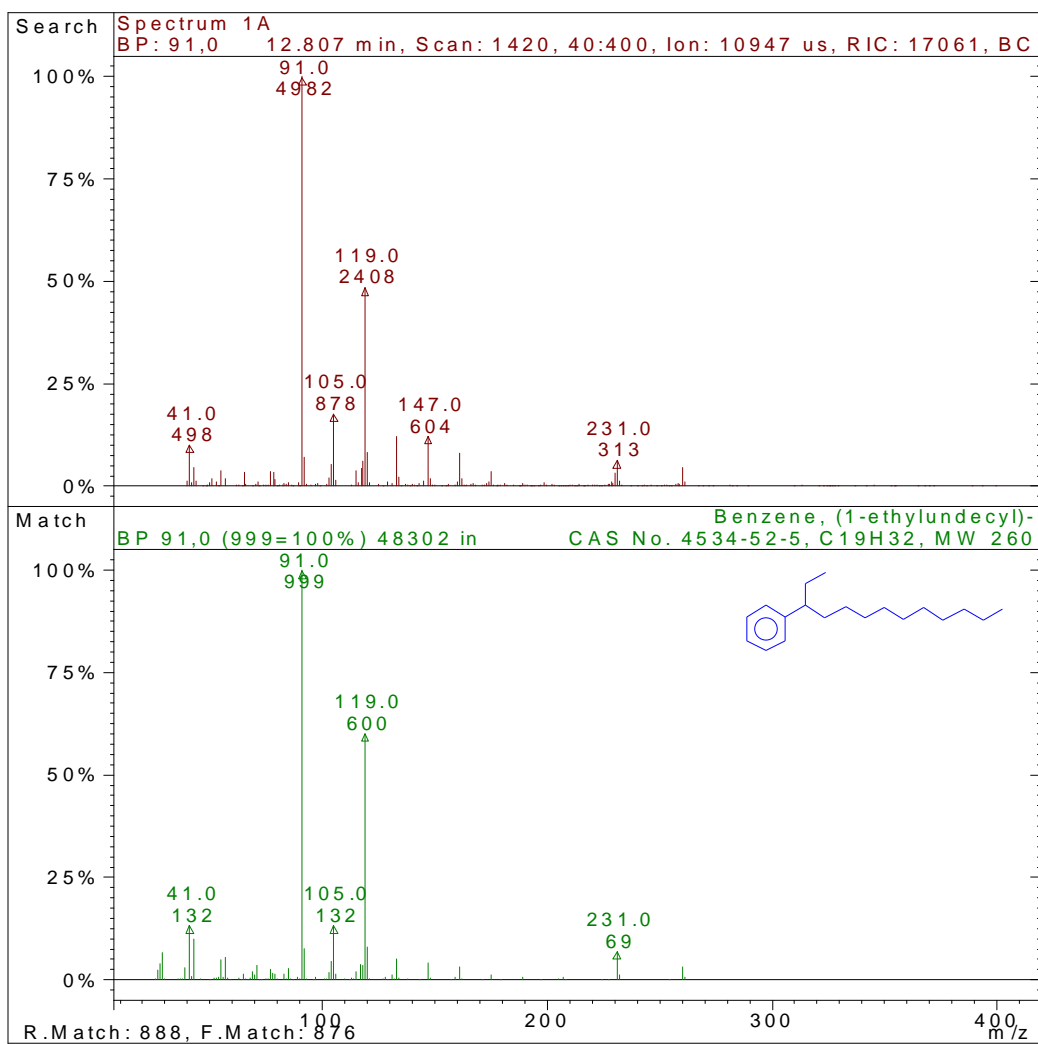


Figura 33B - 1-etil-undecil-benzeno, substância identificada no tempo de retenção 12,807 min.

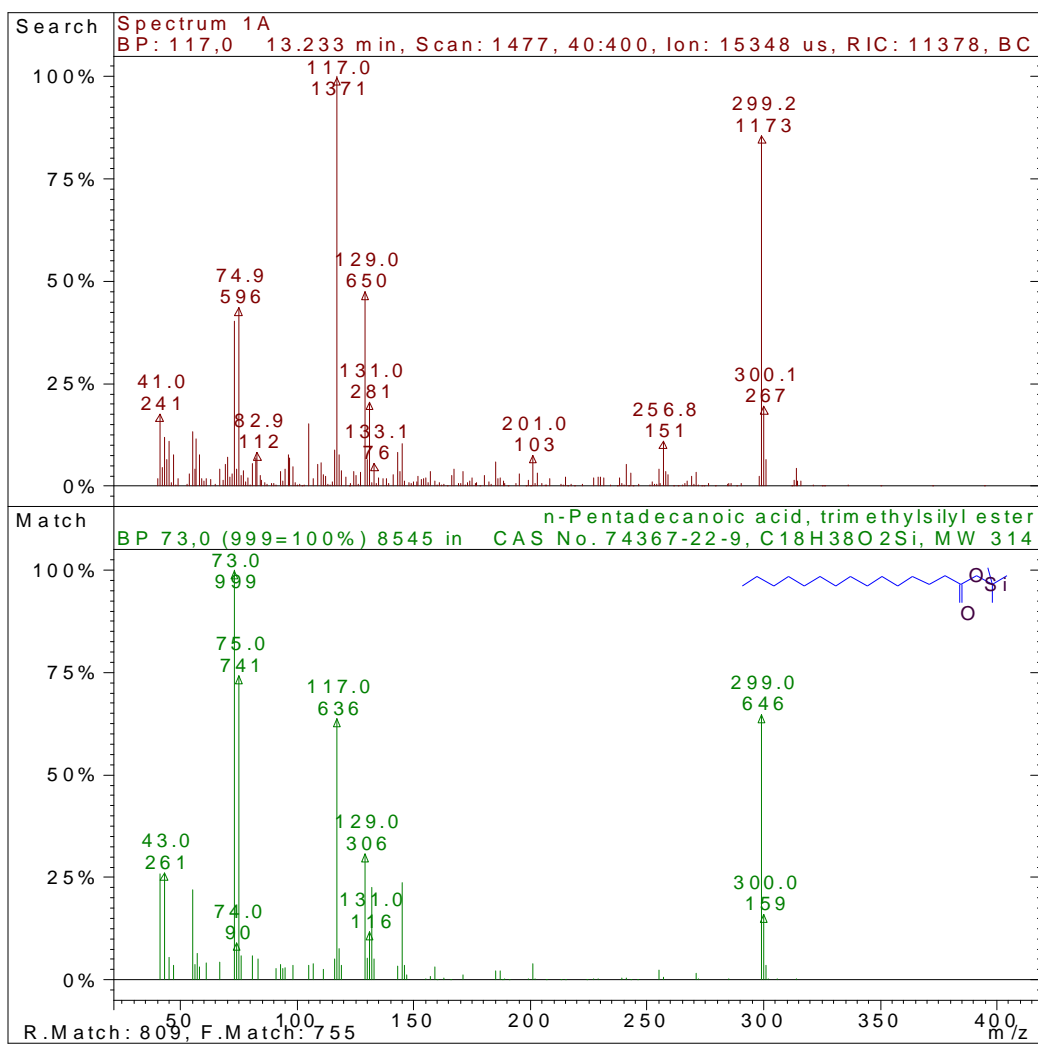


Figura 34B - Trimetilsilil Ester de ácido n-Pentadecanóico, substância identificada no tempo de retenção 13,233 min.

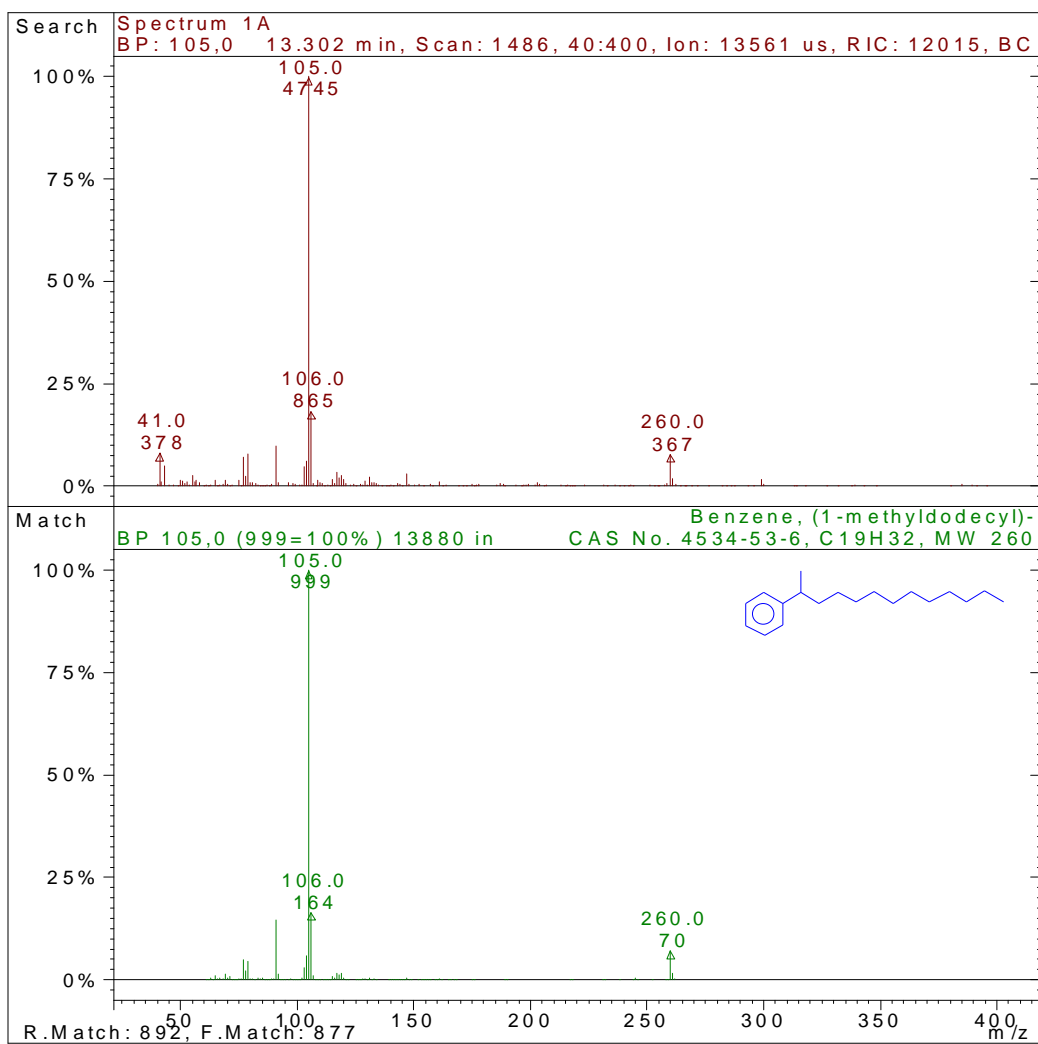


Figura 35B - 1-metil-dodecil-benzeno, substância identificada no tempo de retenção 13,302 min.

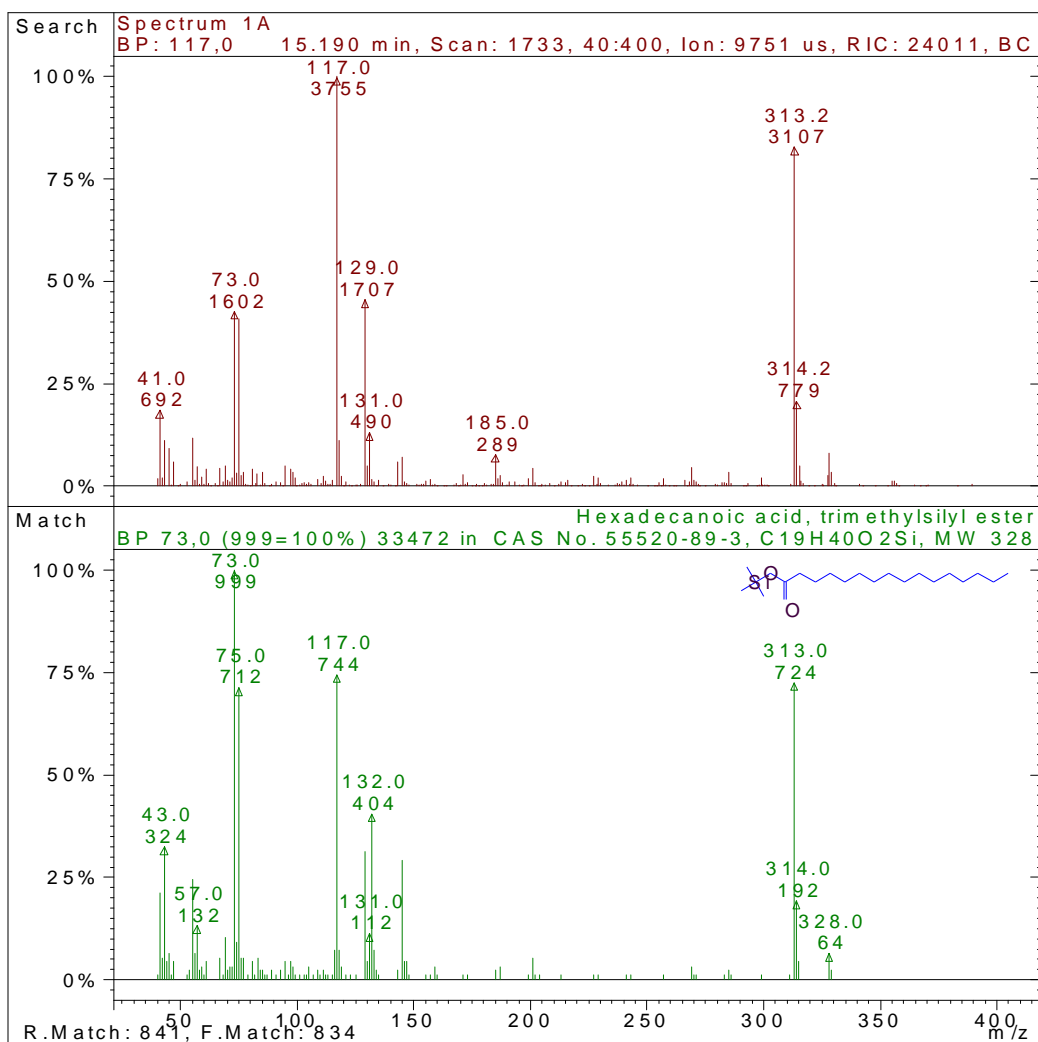


Figura 36B - Trimetilsilil éster de ácido hexadecanóico, substância identificada no tempo de retenção 15,190 min.

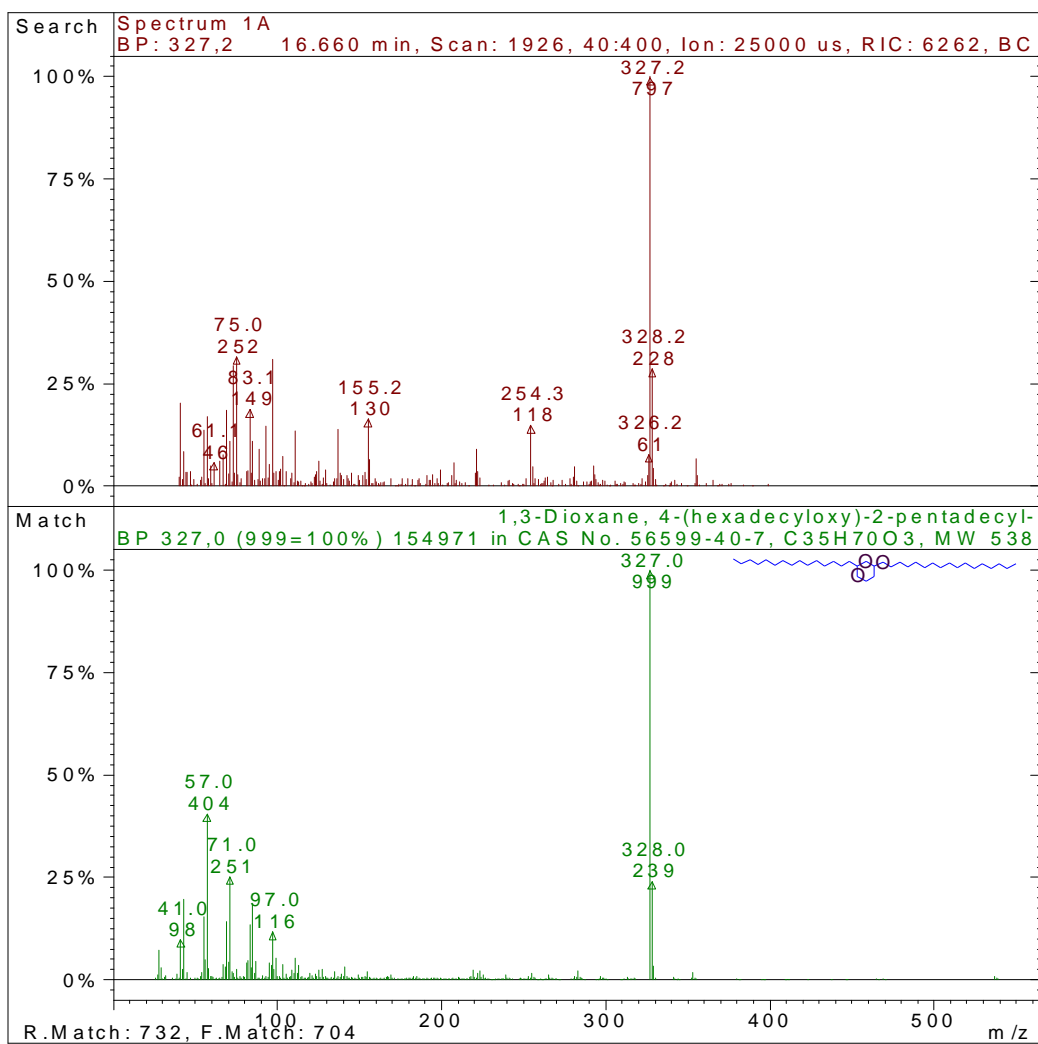


Figura 37B - 2-pentadecil-1,3-Dioxano, 4-hexadeciloxi, substância identificada no tempo de retenção 16,660 min.

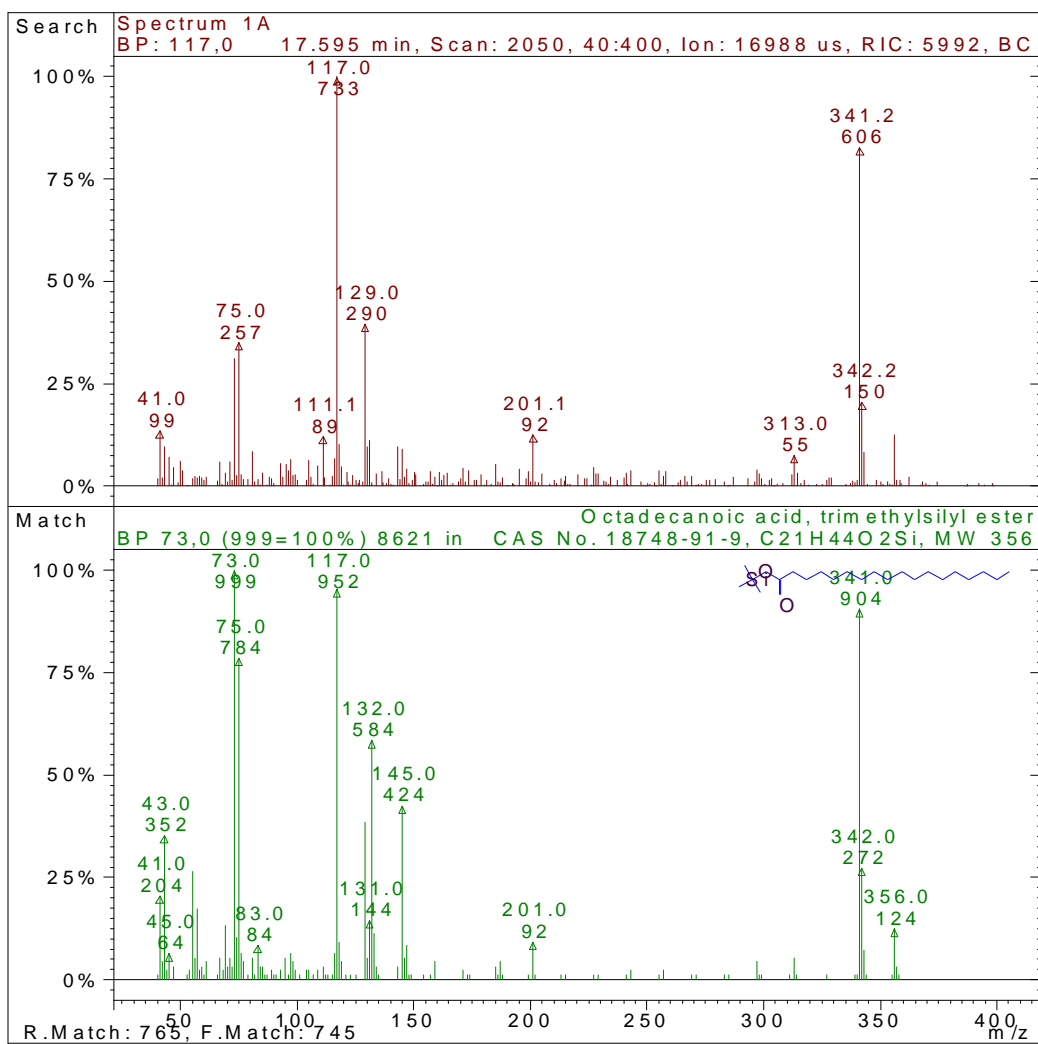


Figura 38B - Trimetilsilil éster de ácido octadecanóico, substância identificada no tempo de retenção 17,595 min.

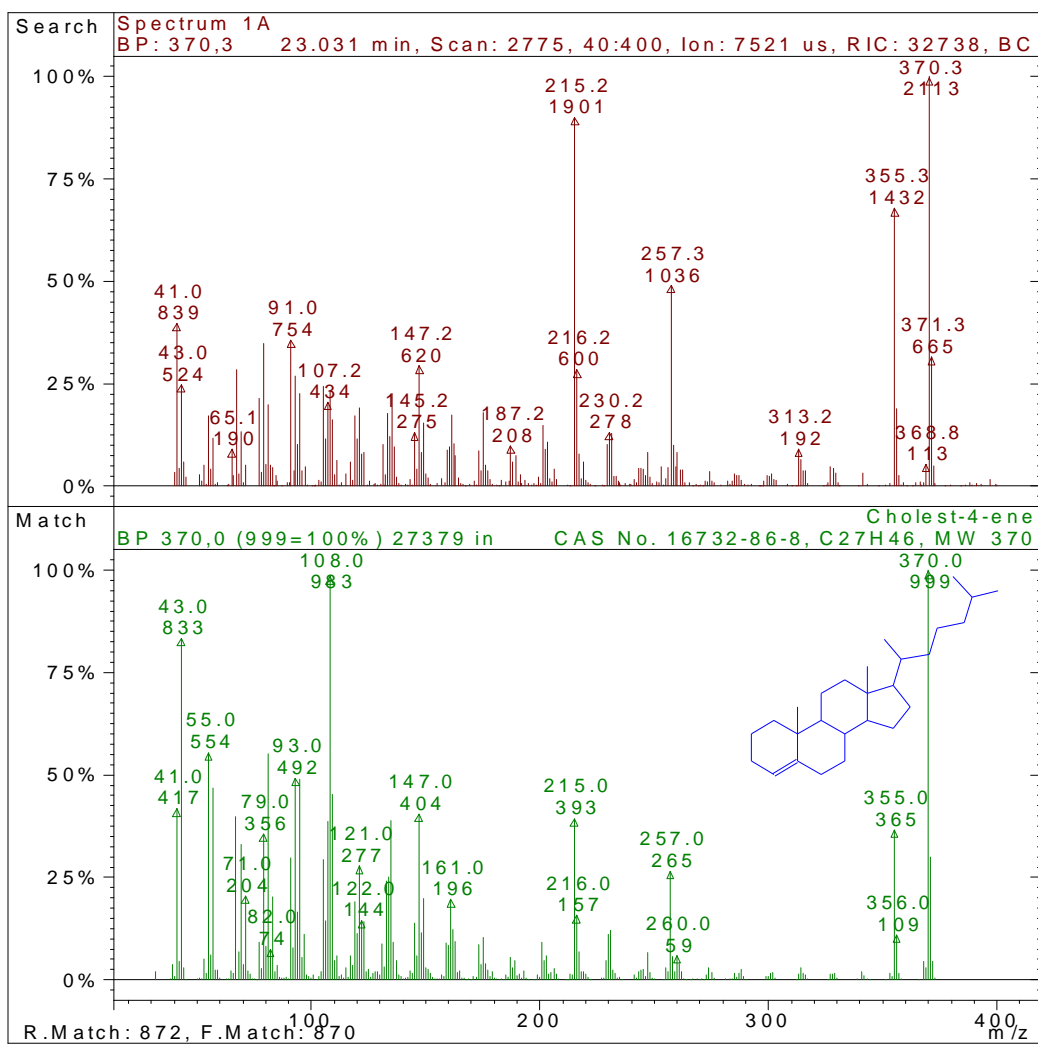


Figura 39B - Cholest-4-ene, substância identificada no tempo de retenção 23,031 min.

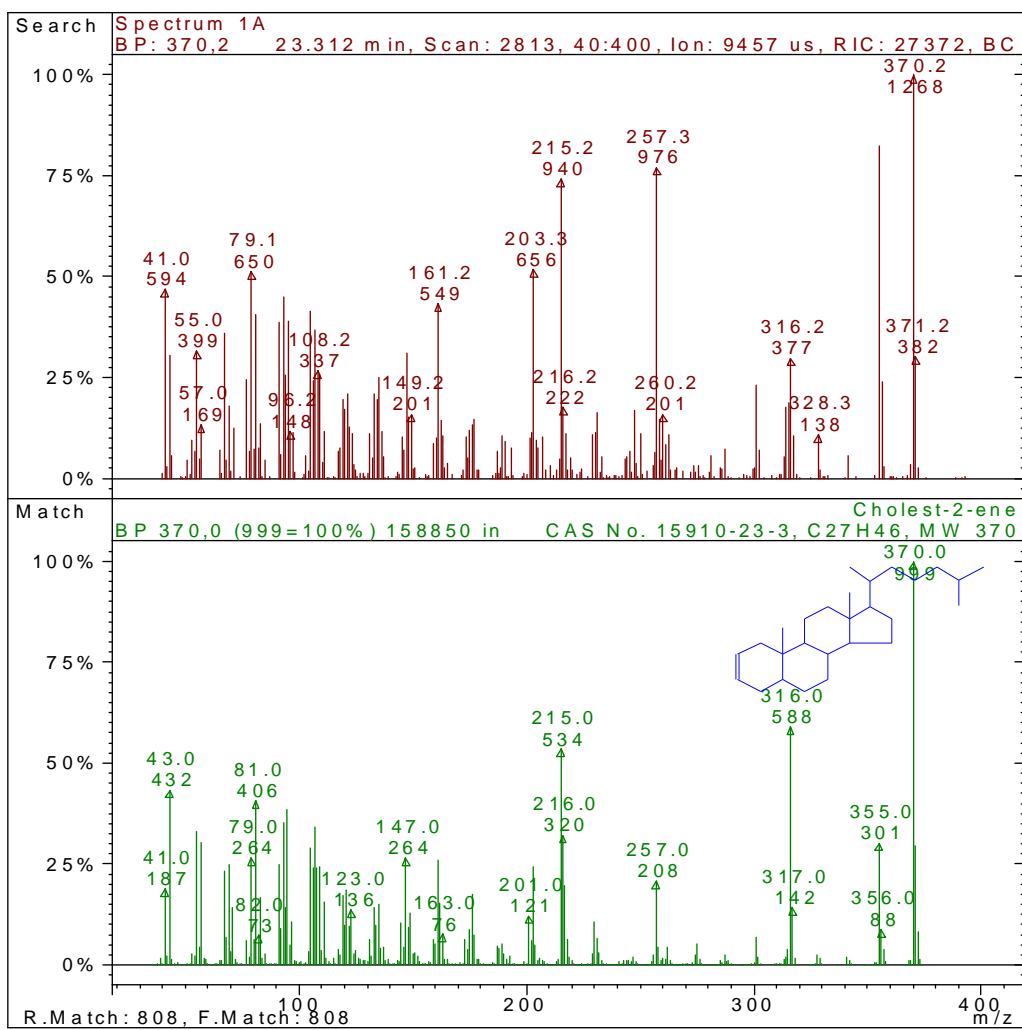


Figura 40B – Cholest-2-ene, substância identificada no tempo de retenção 23,312 min.

Espectros de massas dos correspondentes picos cromatográficos da amostra do Bioóleo 2

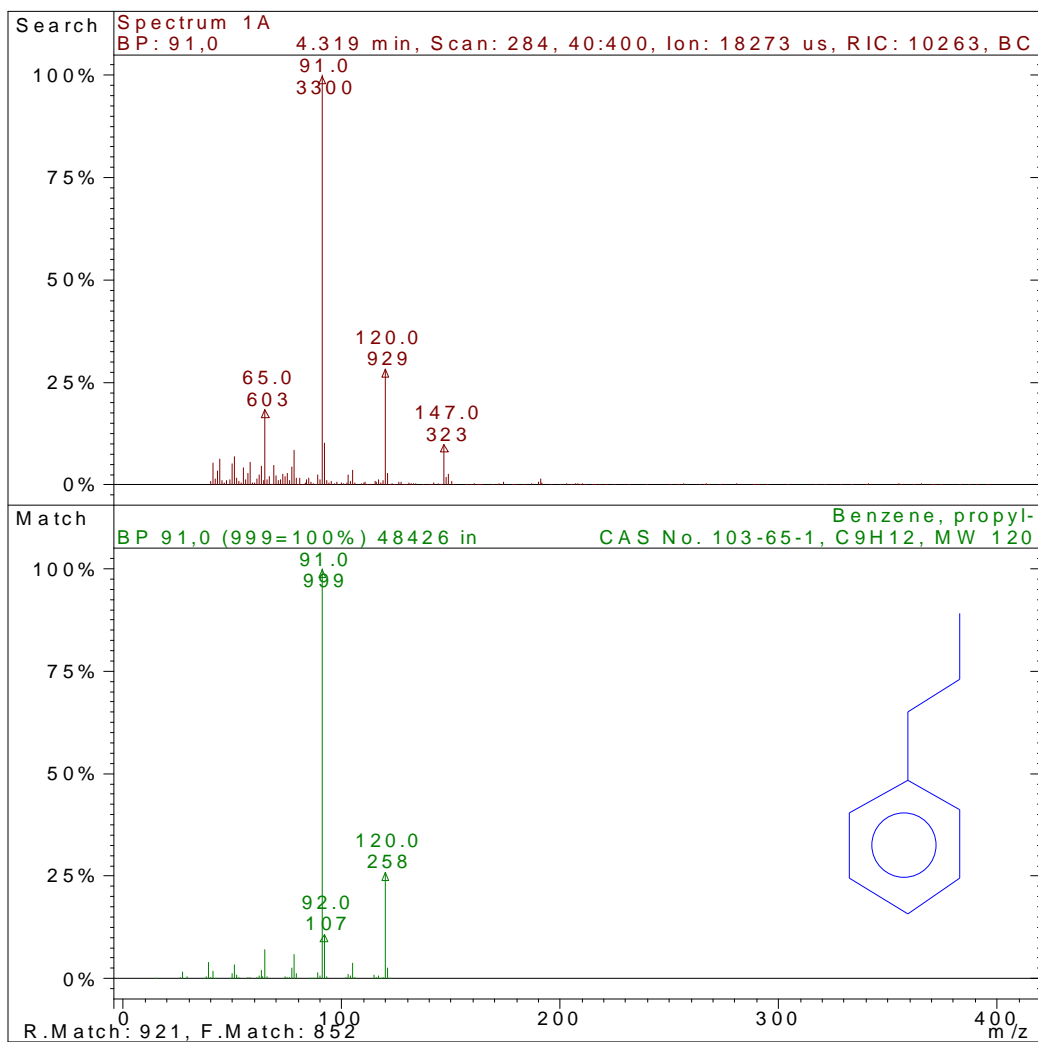


Figura 41B - Propil benzeno, substância identificada no tempo de retenção 4,319 min.

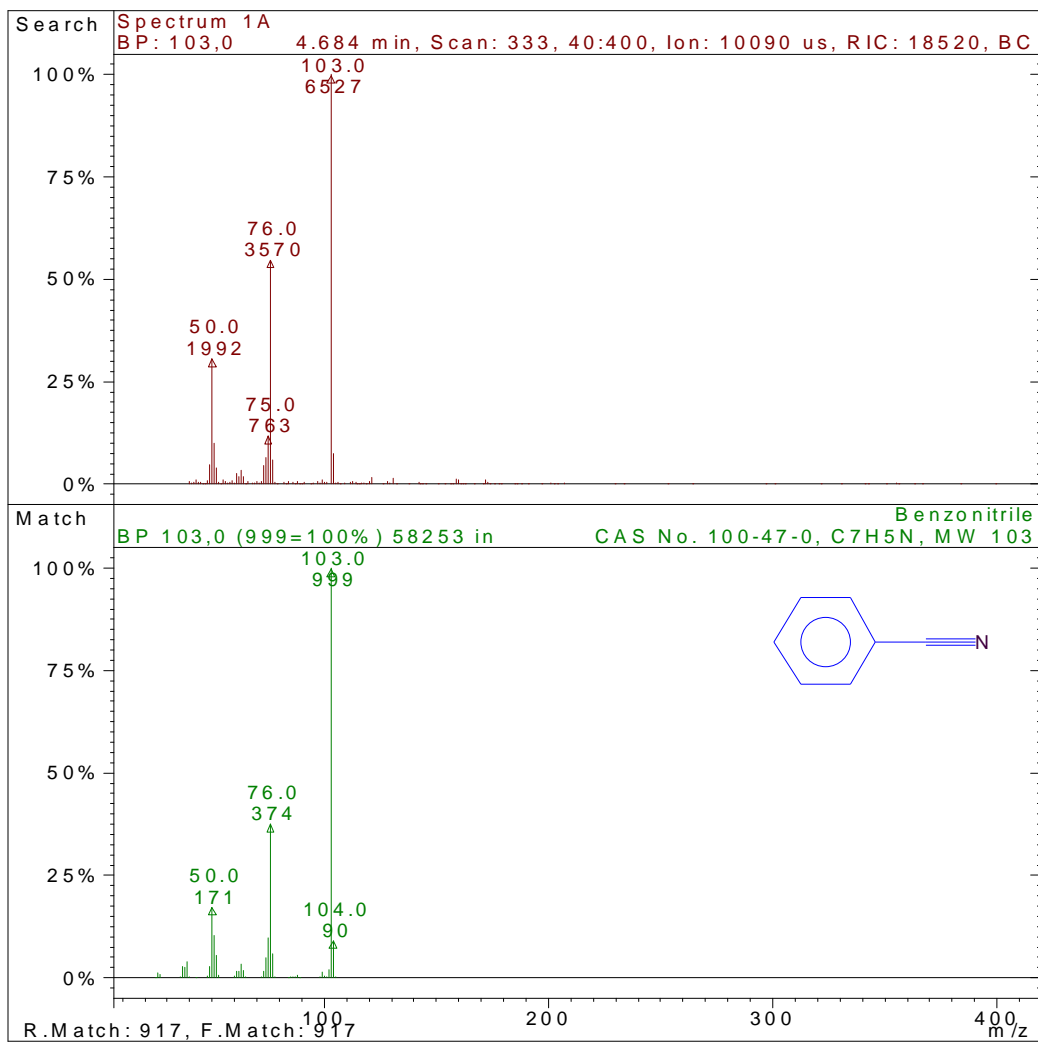


Figura 42B - Benzonitrila, substância identificada no tempo de retenção 4,684 min.

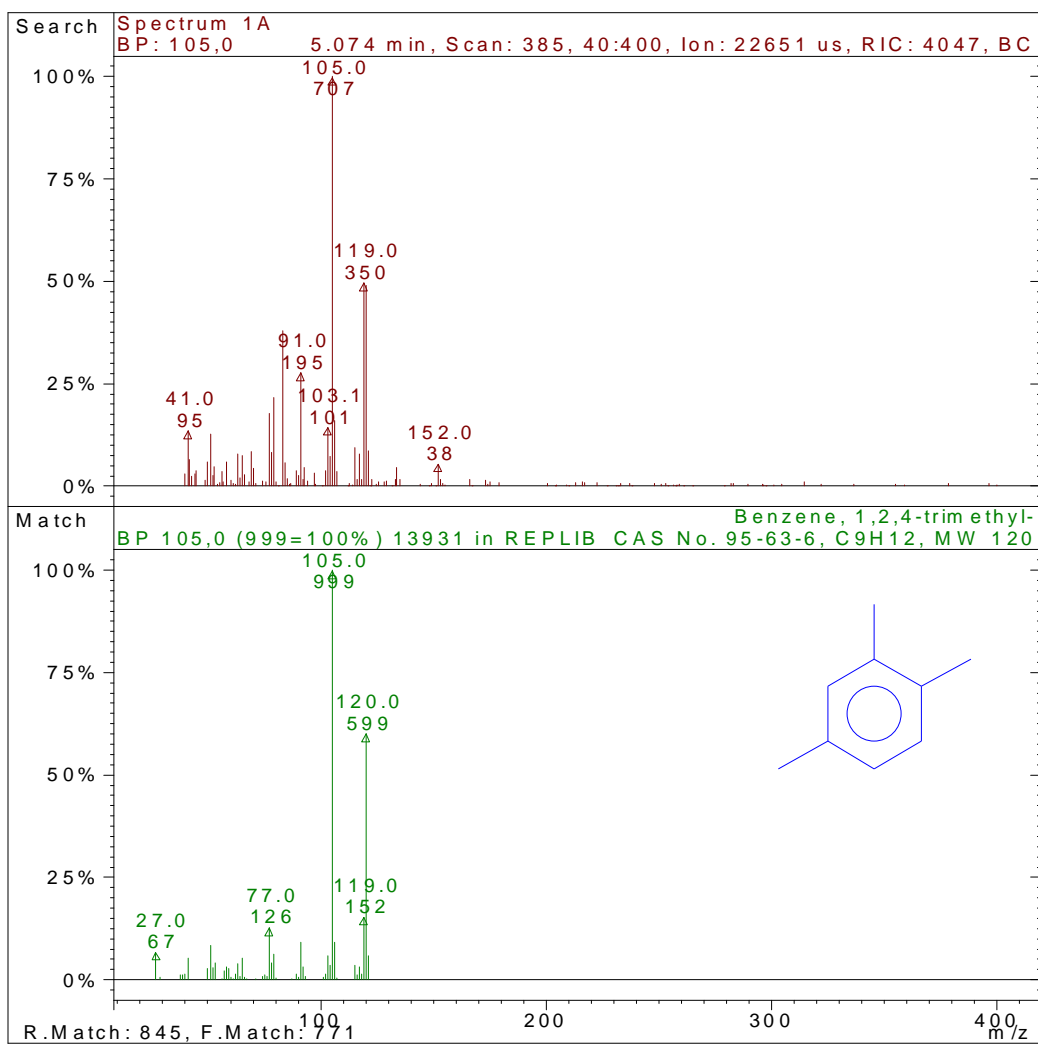


Figura 43B - 1,2,4-trimetil-benzeno, substância identificada no tempo de retenção 5,074 min.

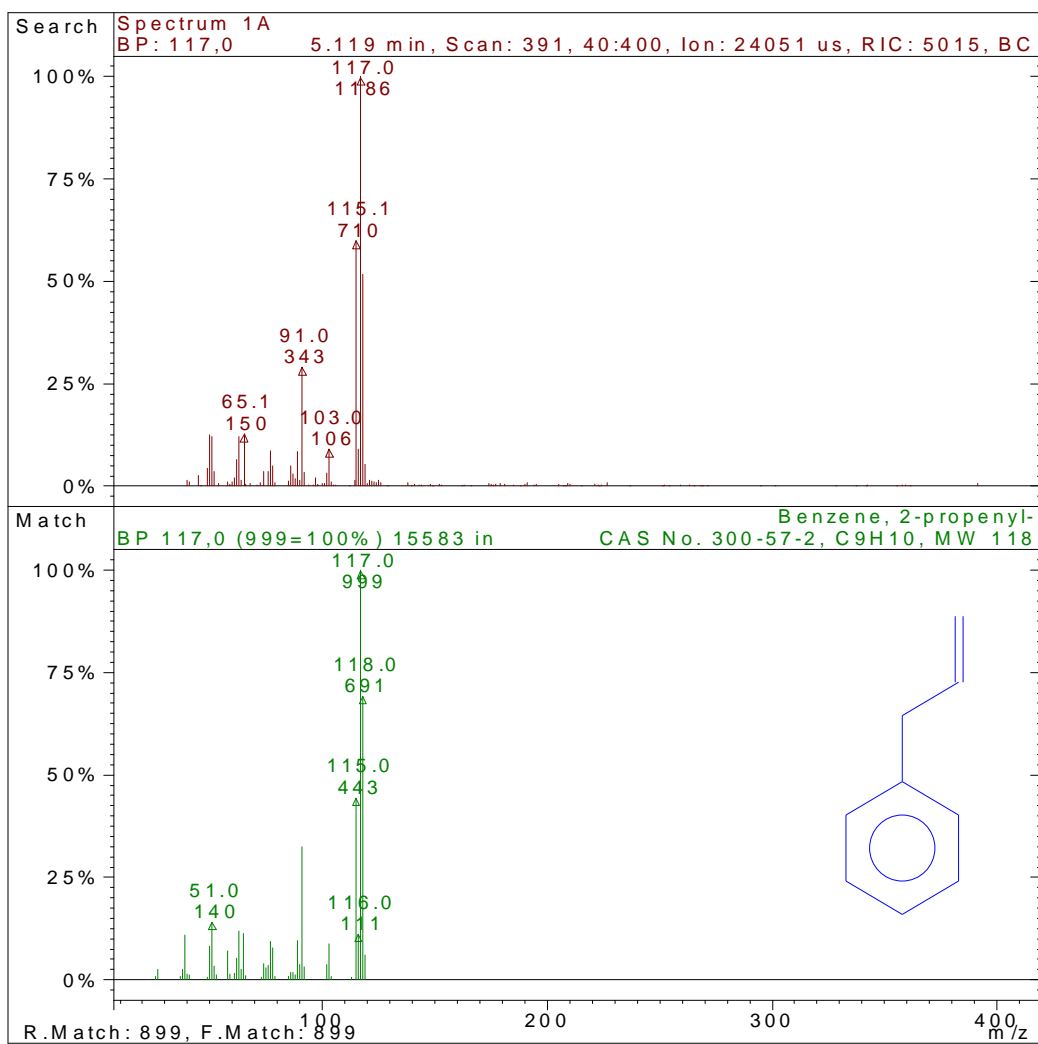


Figura 44B - 2-propenil-benzeno, substância identificada no tempo de retenção 5,119 min.

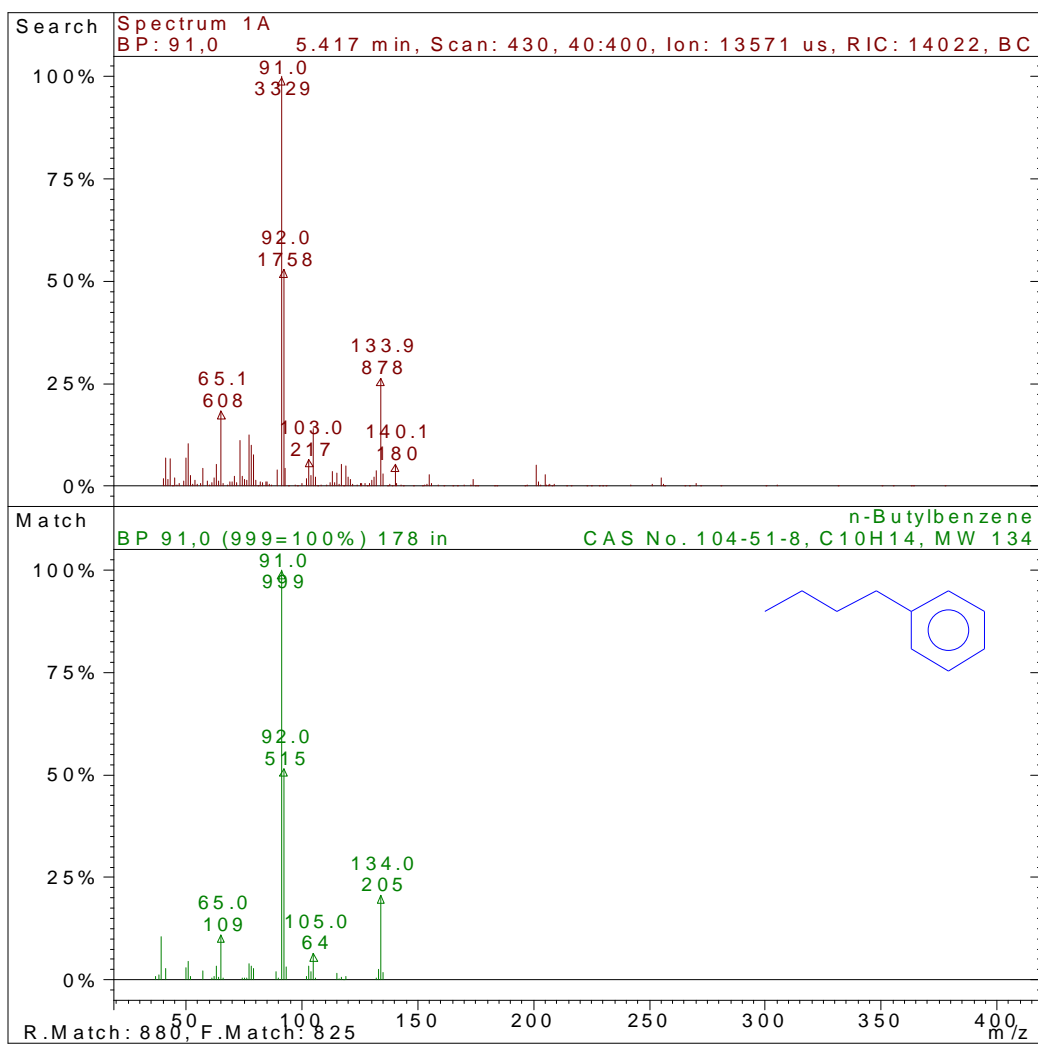


Figura 45B - n-Butil benzeno, substância identificada no tempo de retenção 5,417 min.

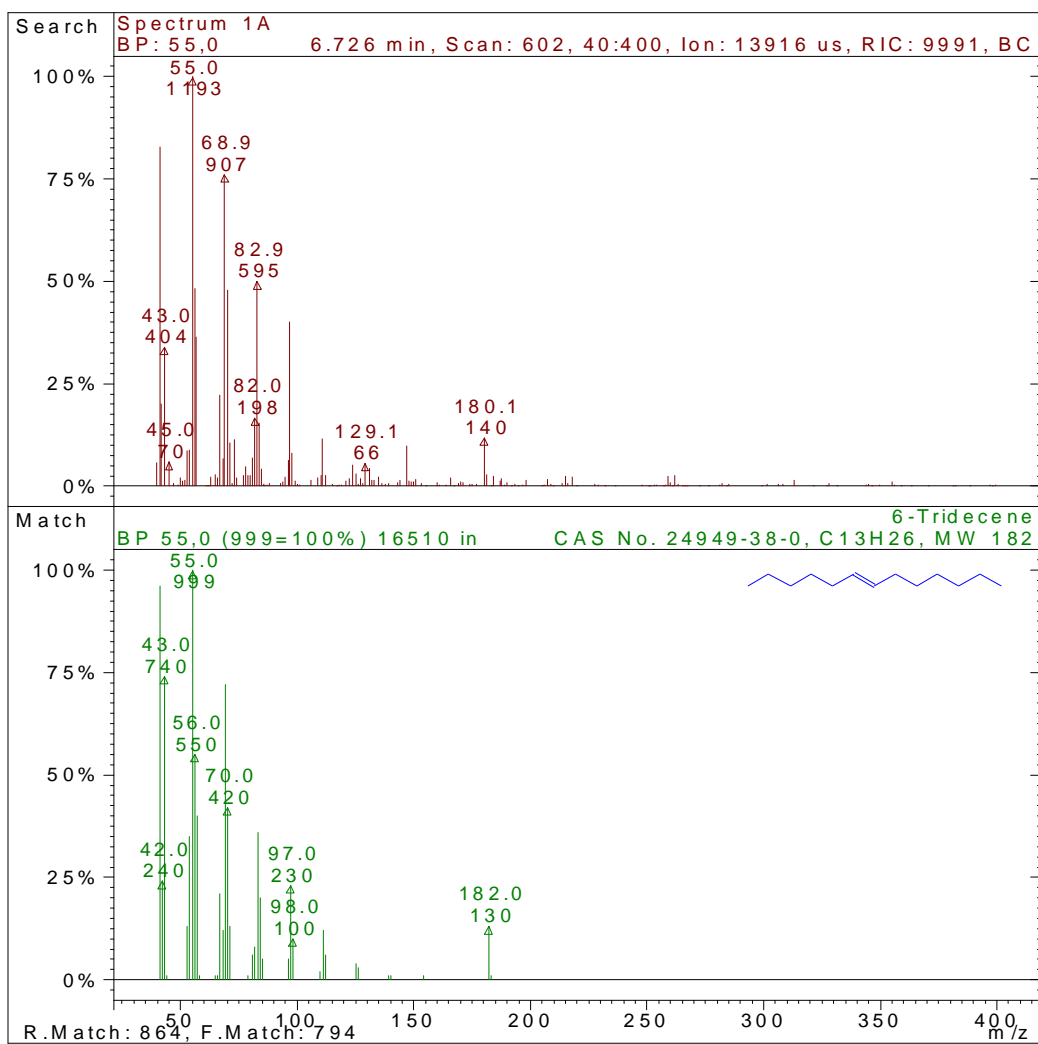


Figura 46B - 6-Trideceno, substância identificada no tempo de retenção 6,726 min.

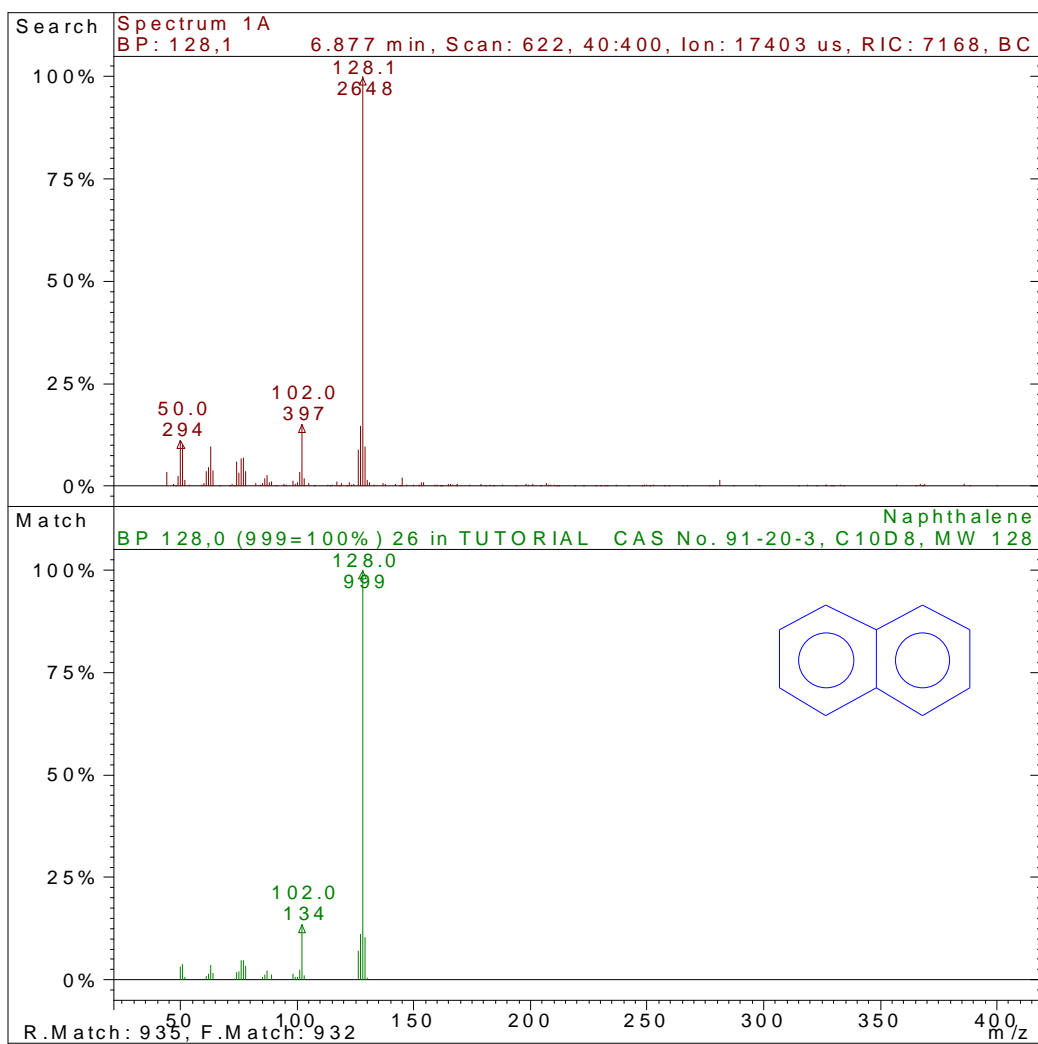


Figura 47B - Naftaleno, substância identificada no tempo de retenção 6,877 min.

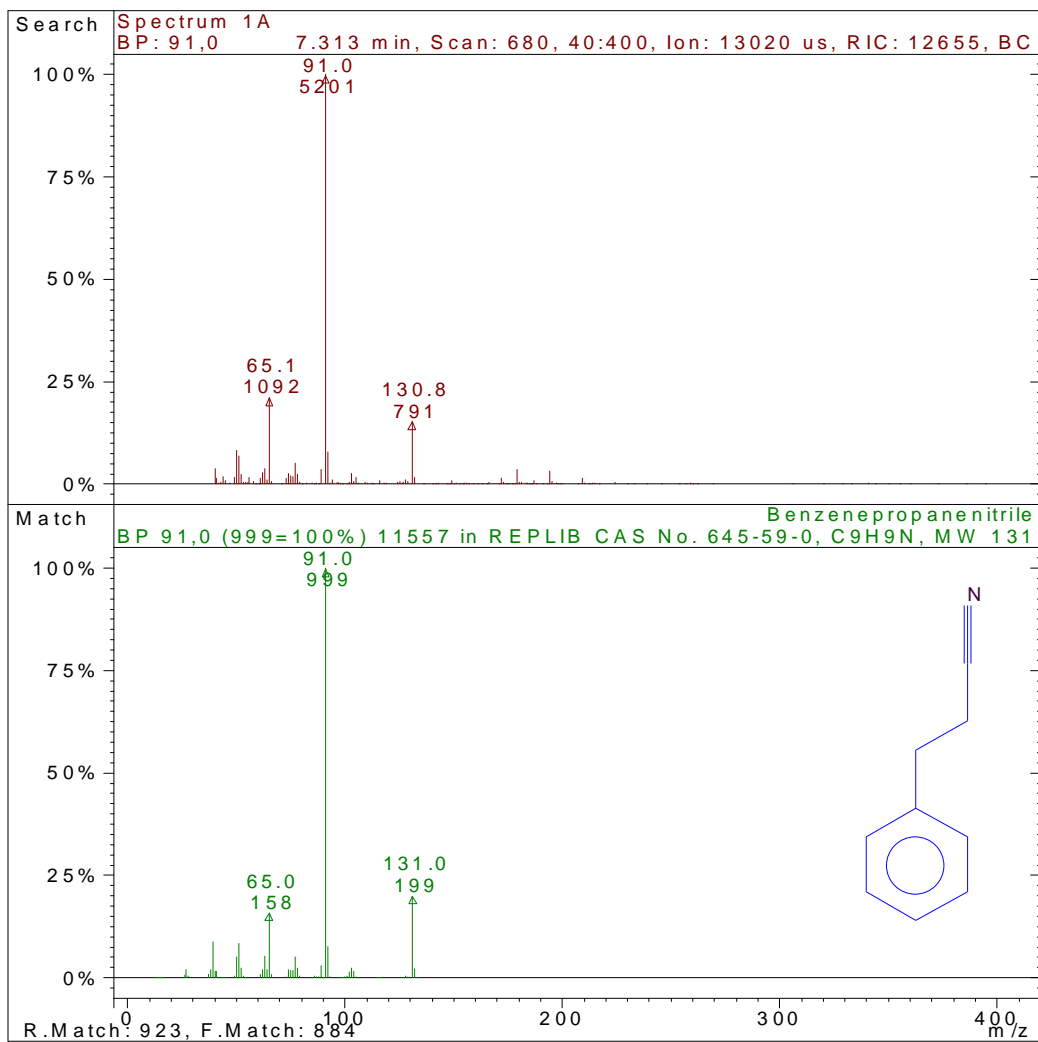


Figura 48B - Benzenopropanonitrila, substância identificada no tempo de retenção 7,313 min.

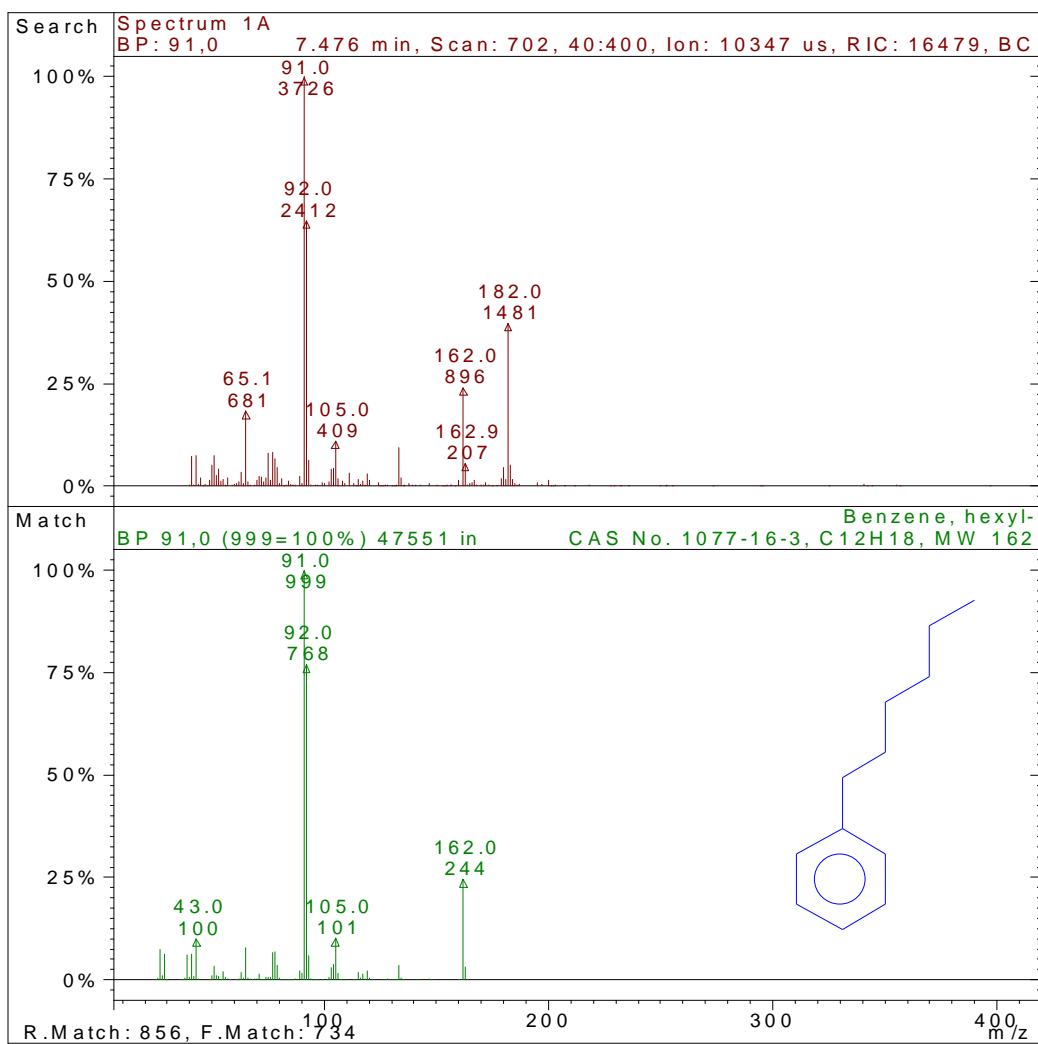


Figura 49B - Hexil benzeno, substância identificada no tempo de retenção 7,476 min.

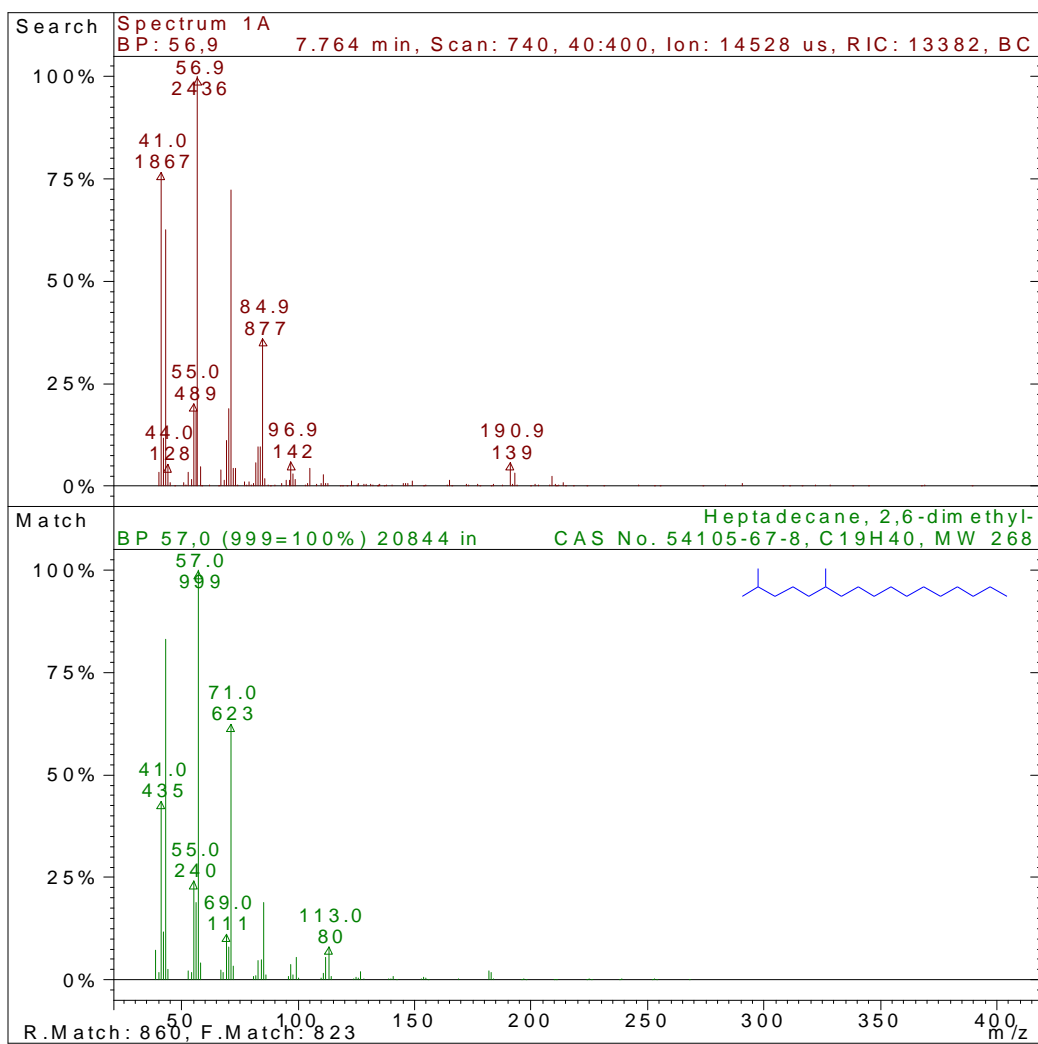


Figura 50B - 2,6-dimetil-heptadecano, substância identificada no tempo de retenção 7,764 min.

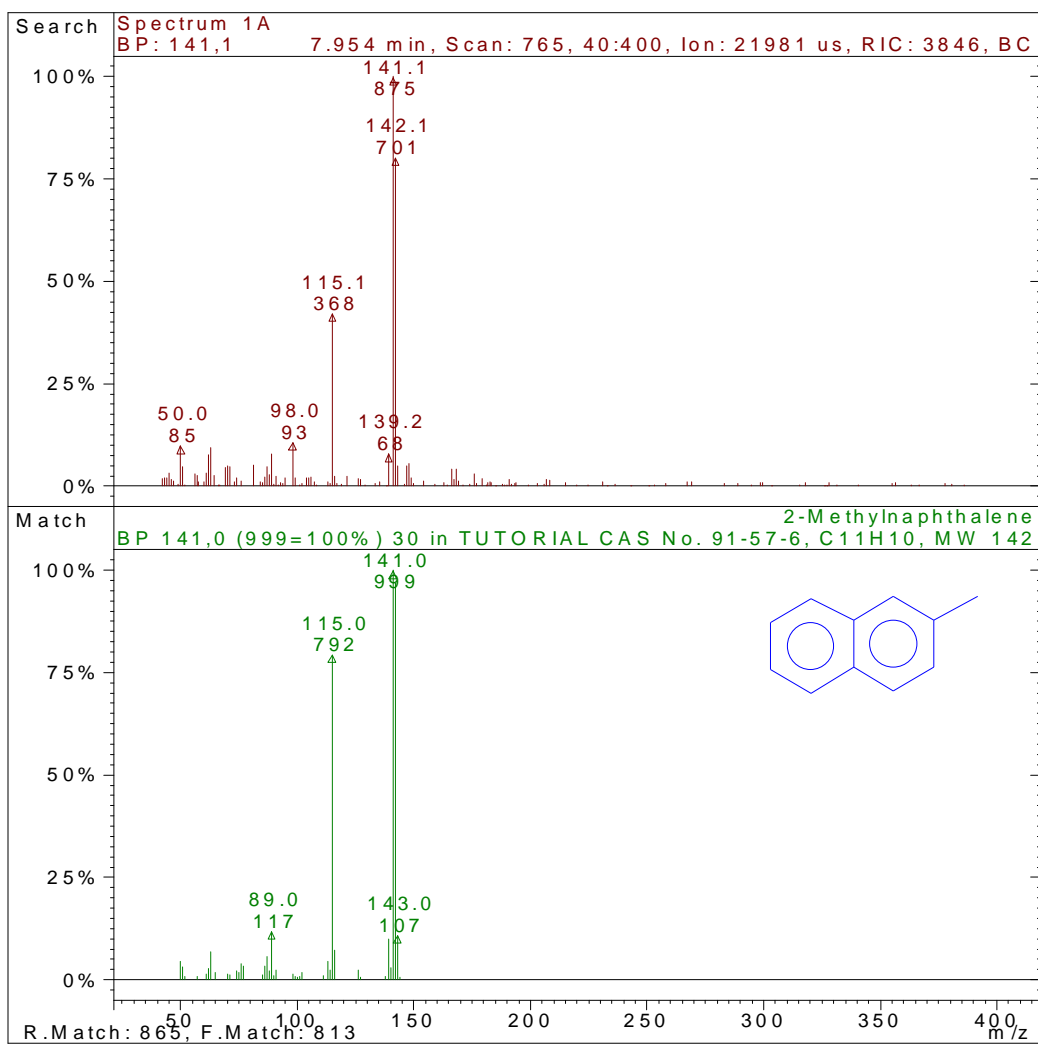


Figura 51B - 2-metil naftaleno, substância identificada no tempo de retenção 7,954 min.

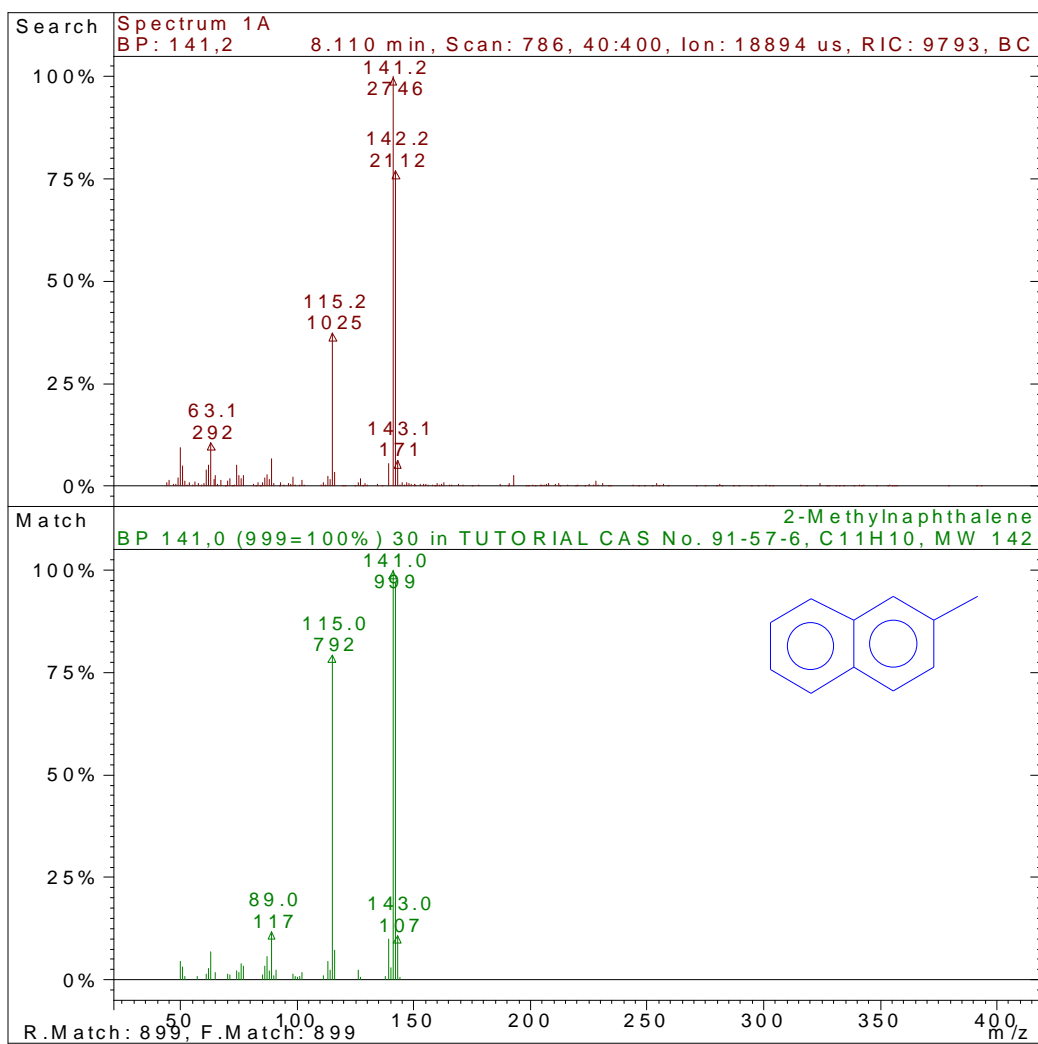


Figura 52B - 2-metil-naftaleno, substância identificada no tempo de retenção 8,110 min.

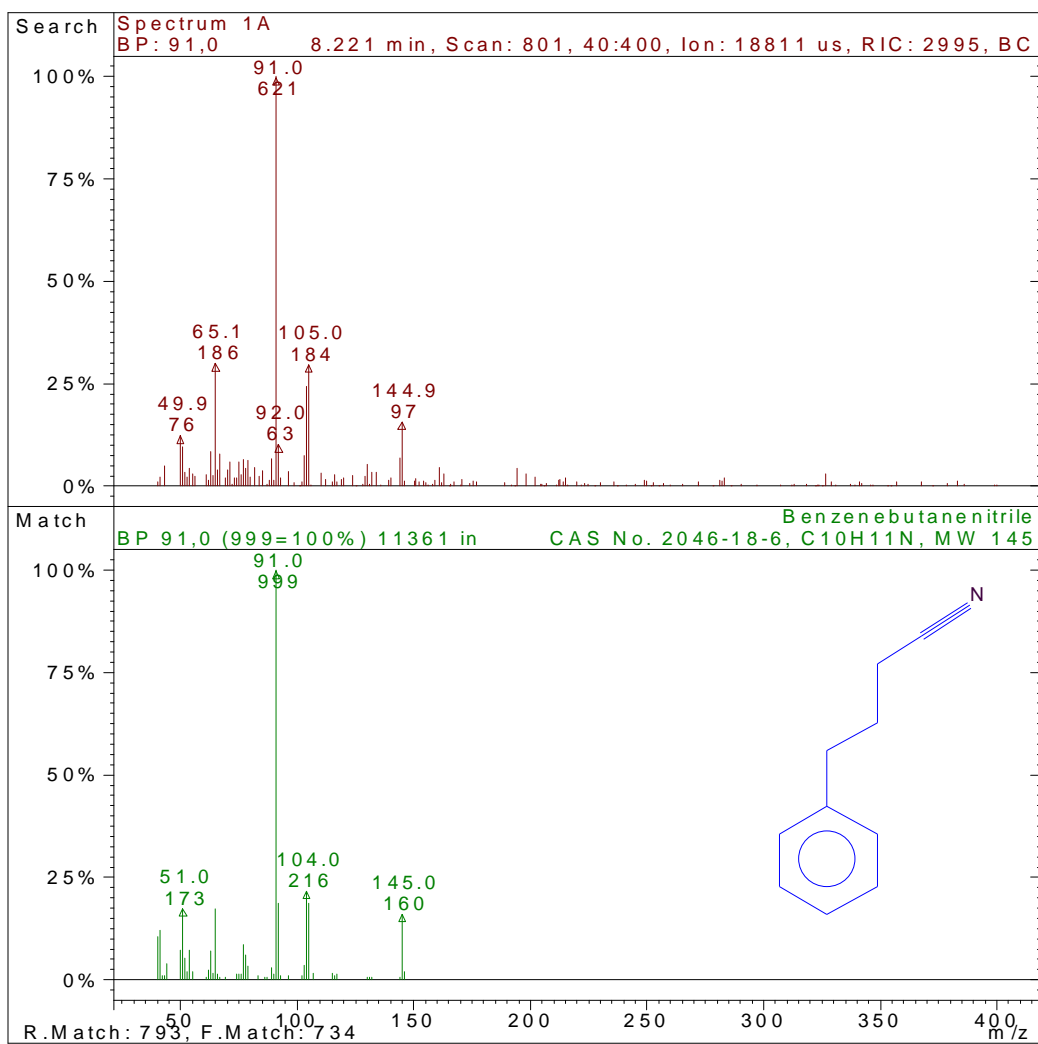


Figura 53B - Benzeno butano nitrila, substância identificada no tempo de retenção 8,221 min.

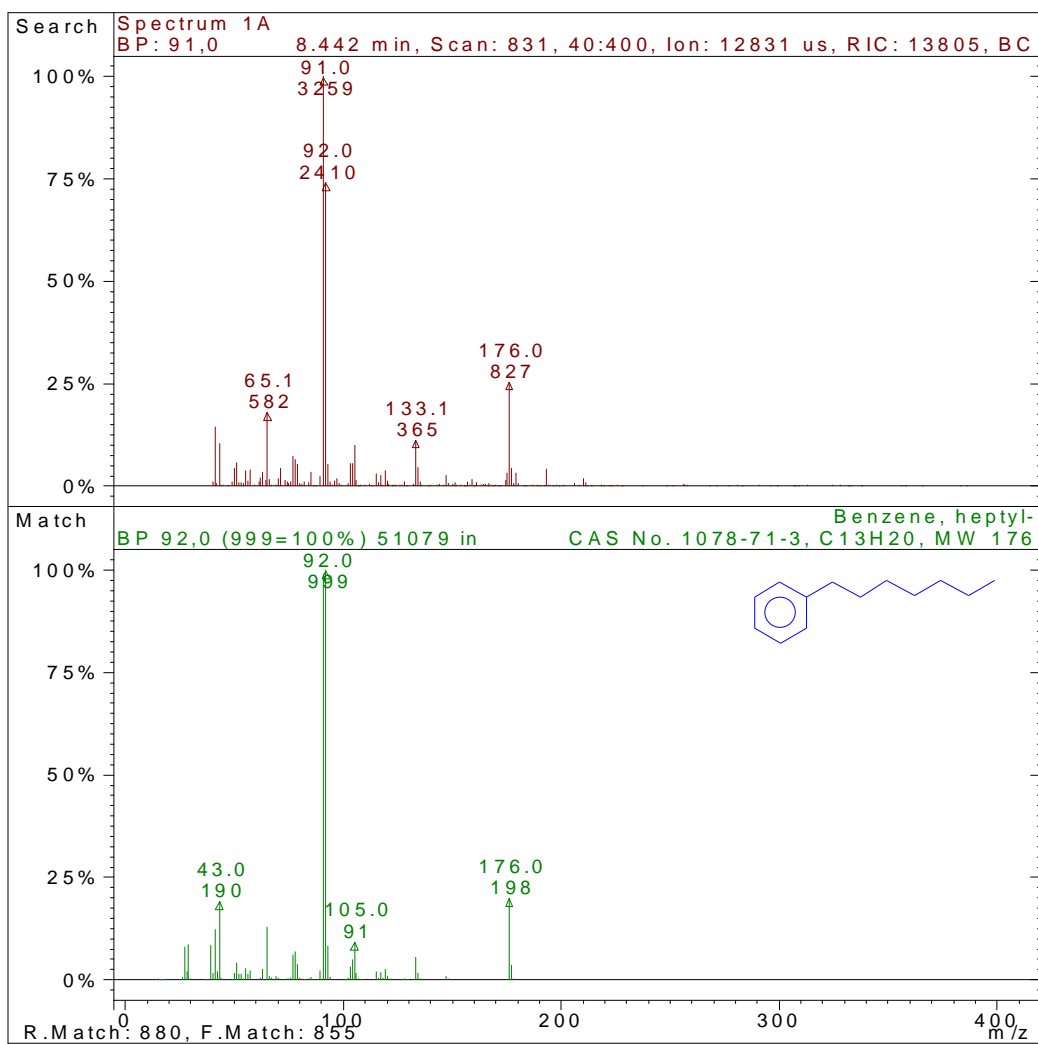


Figura 54B - Heptil benzeno, substância identificada no tempo de retenção 8,442 min.

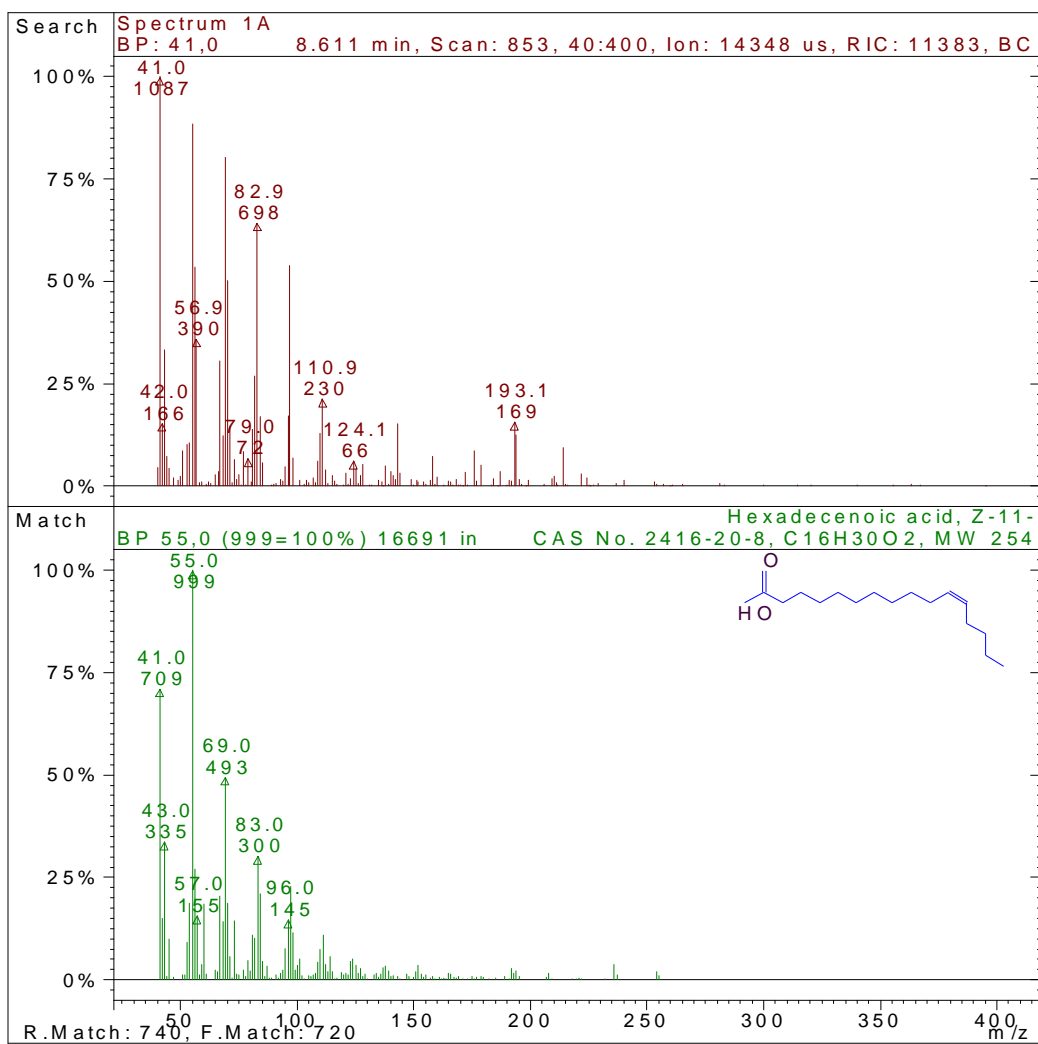


Figura 55B - Z-11-Ácido hexadecenóico, substância identificada no tempo de retenção 8,611 min.

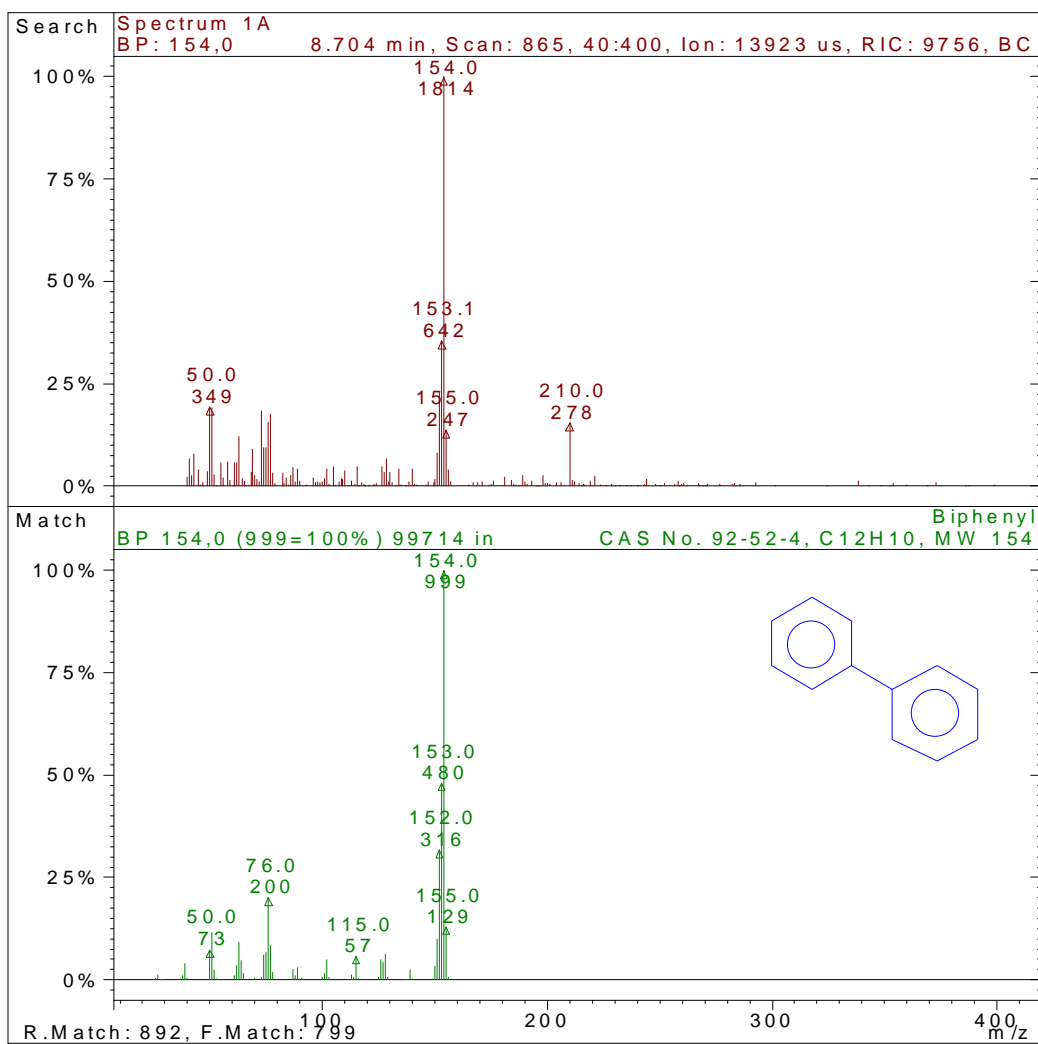


Figura 56B - Bifenil, substância identificada no tempo de retenção 8,704 min.

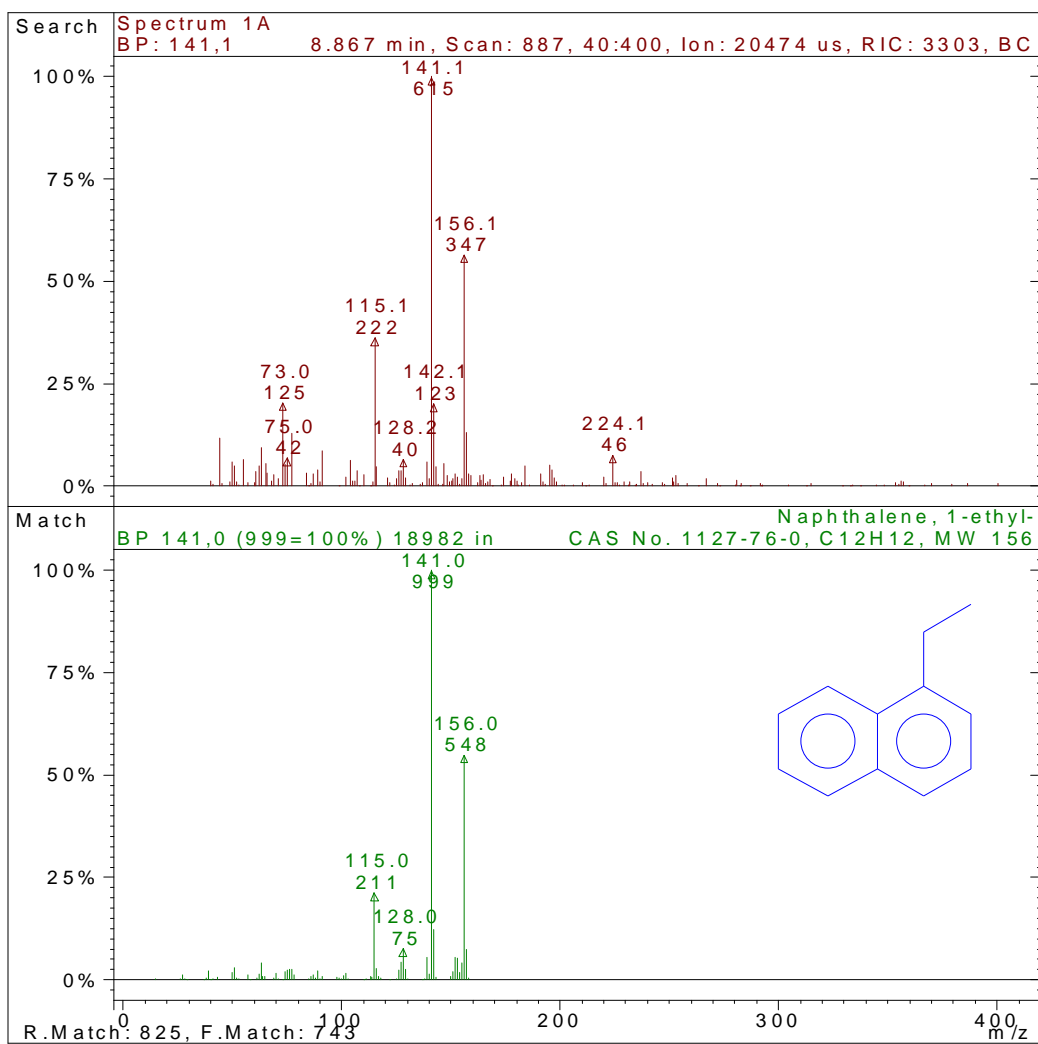


Figura 57B - 1-etil-naftaleno, substância identificada no tempo de retenção 8,867 min.

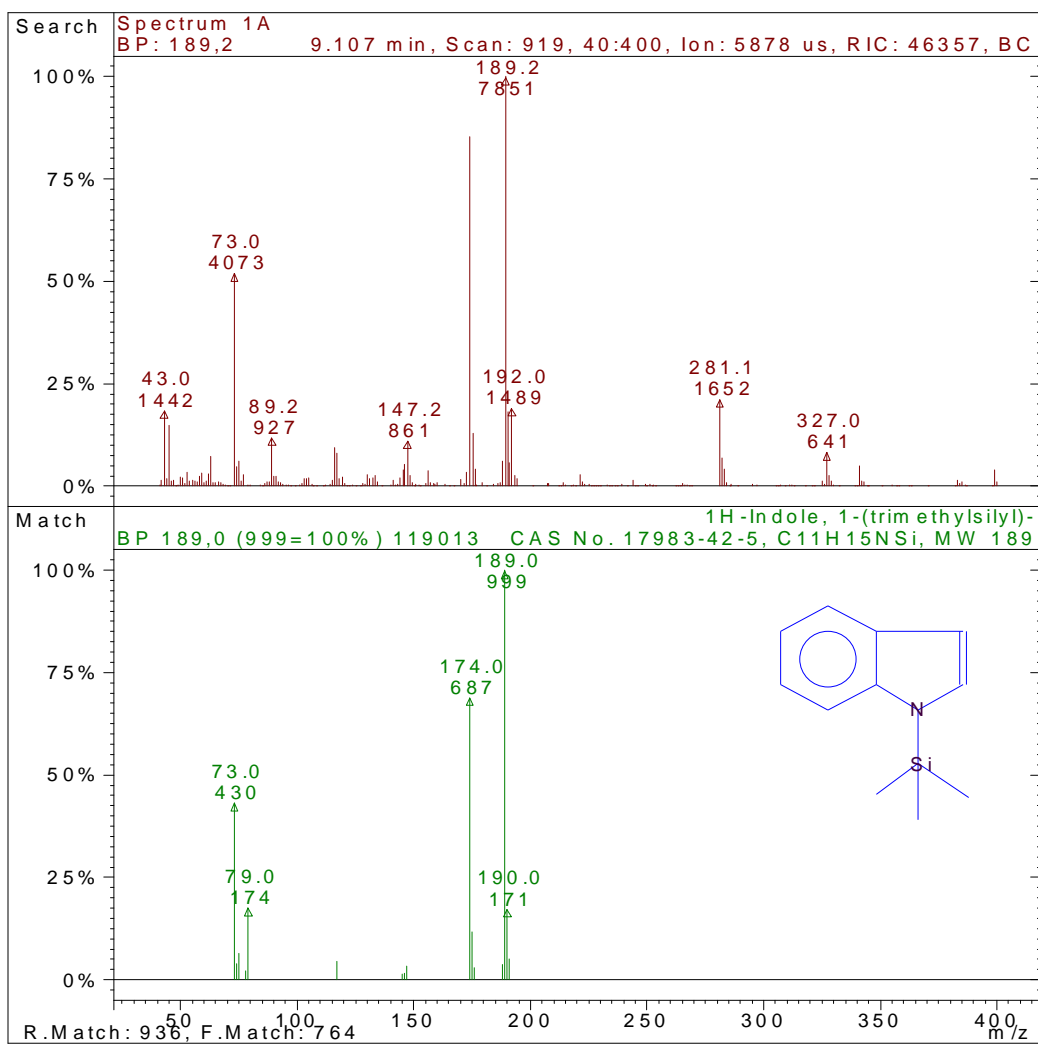


Figura 58B - 1H-Indole, 1-(trimetilsilil)-, substância identificada no tempo de retenção 9,107 min.

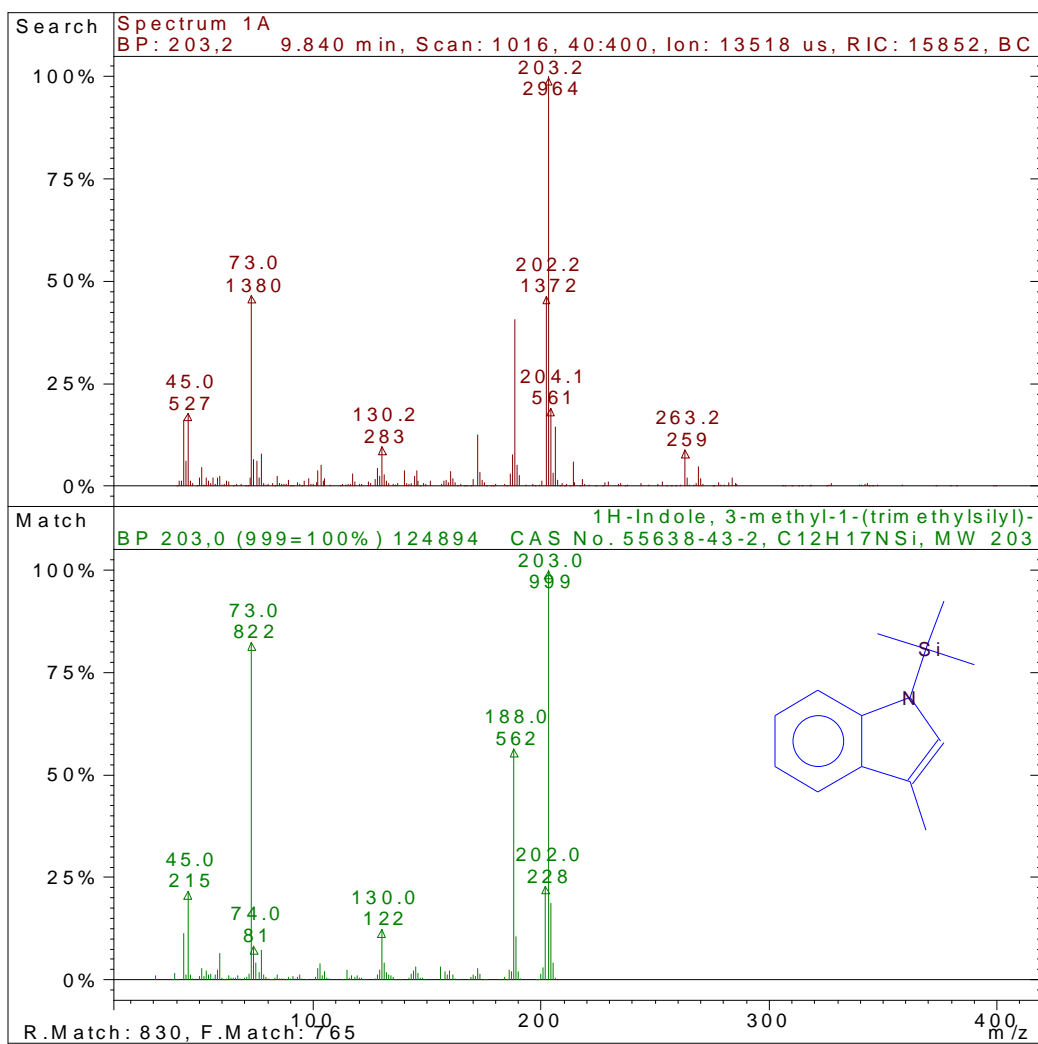


Figura 59B - 3-metil-1-(trimetilsilil)-1H-Indole, substância identificada no tempo de retenção 9,840 min.

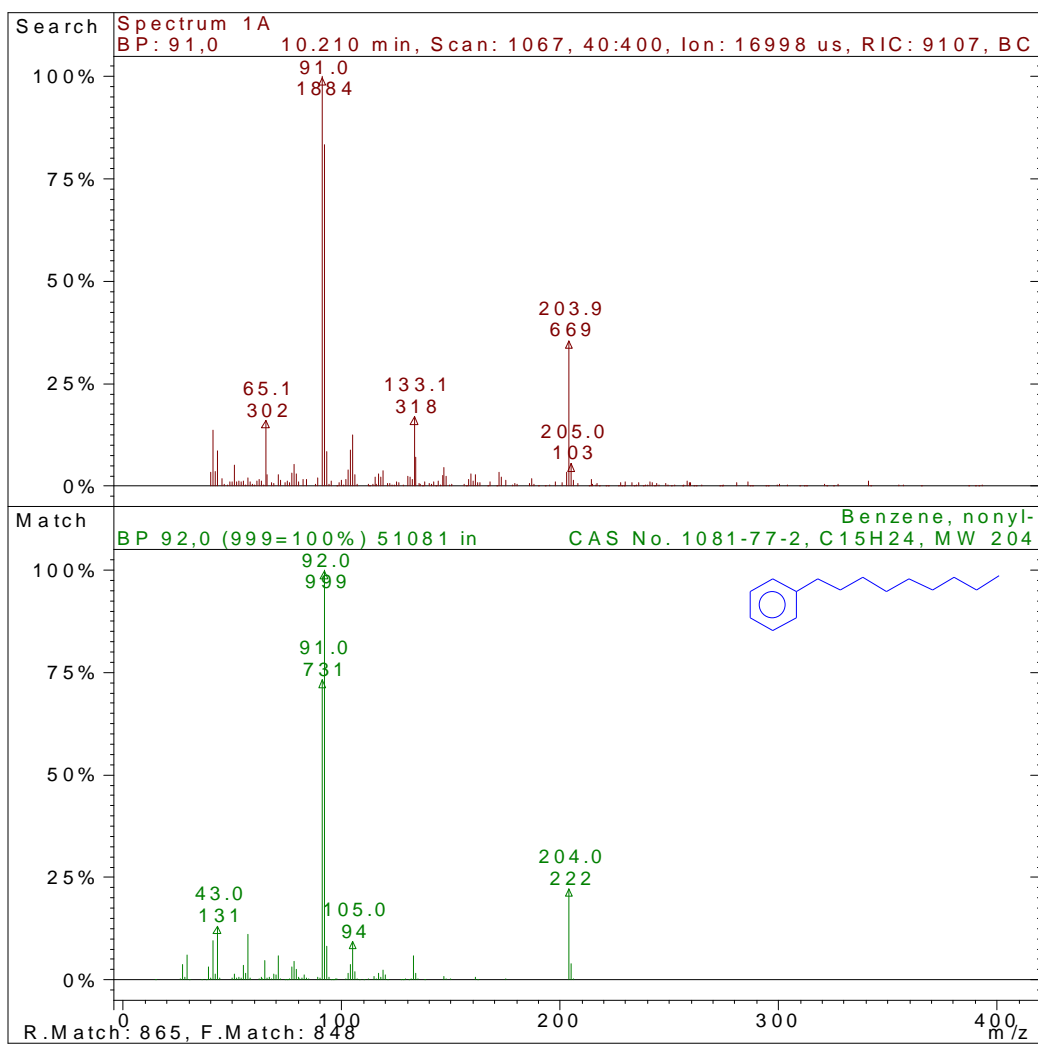


Figura 60B - Nonyl benzeno, substância identificada no tempo de retenção 10,210 min.

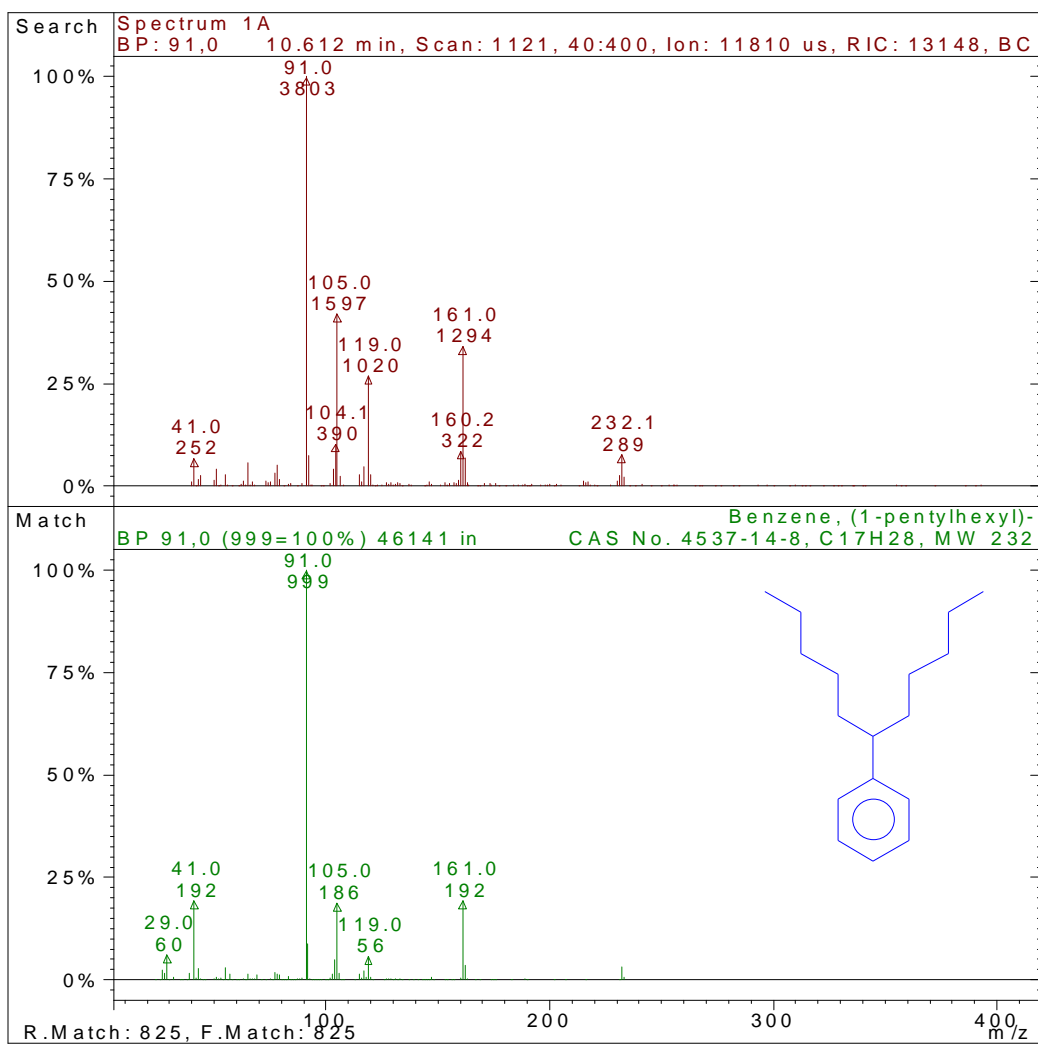


Figura 61B - 1-pentil-hexil-benzeno, substância identificada no tempo de retenção 10,612 min.

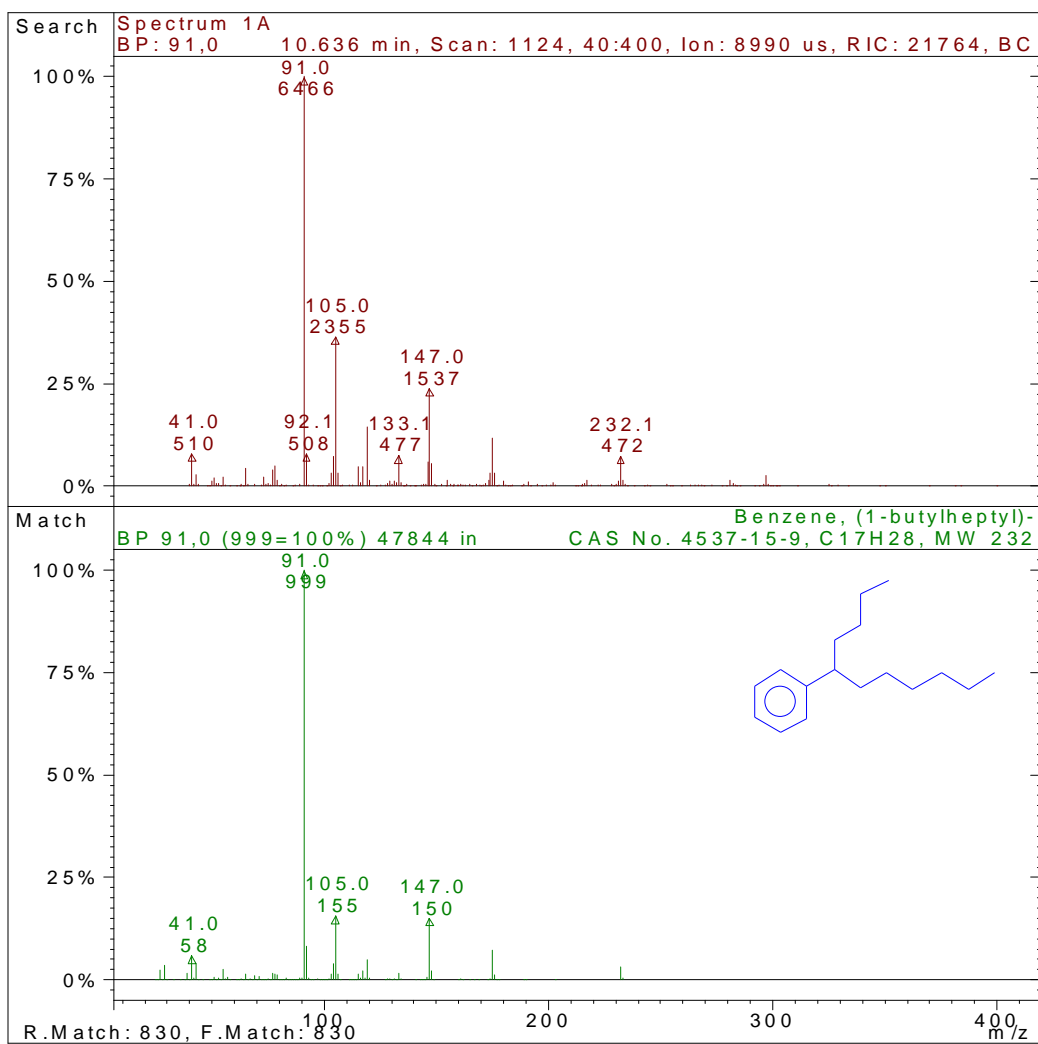


Figura 62B - 1-butyl-heptil-benzeno, substância identificada no tempo de retenção 10,636 min.

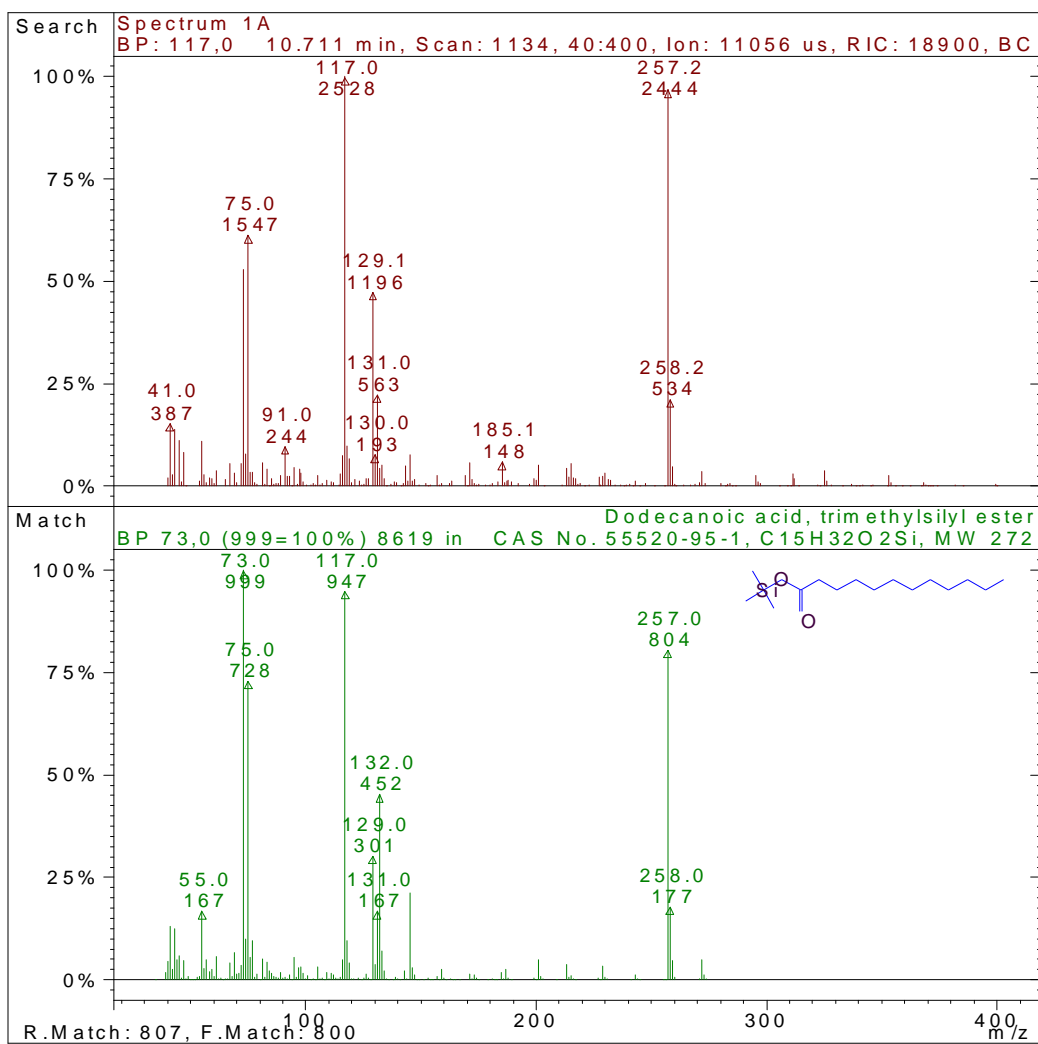


Figura 63B - Trimetilsilil ester de ácido dodecanóico, substância identificada no tempo de retenção 10,711 min.

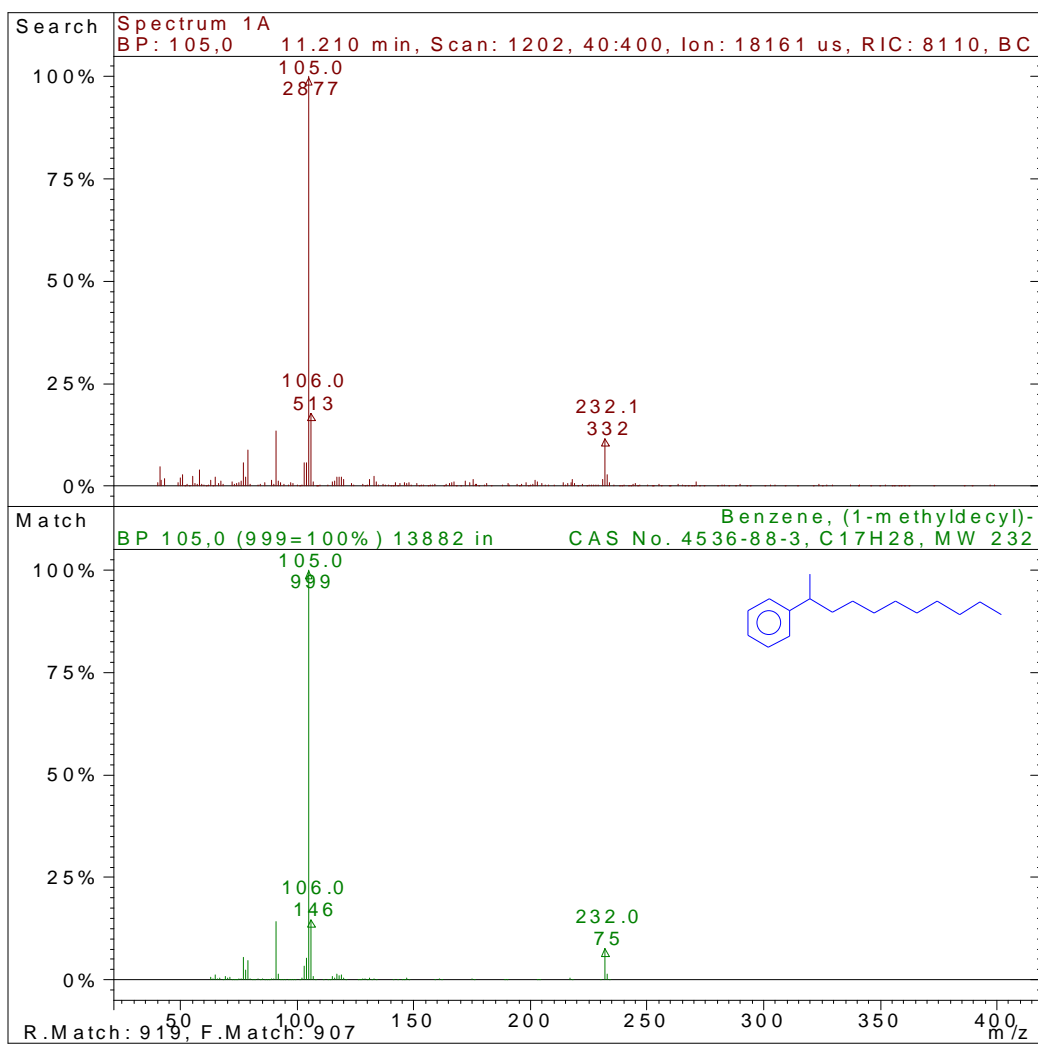


Figura 64B - 1-metil-decil-benzeno, substância identificada no tempo de retenção 11,210 min.

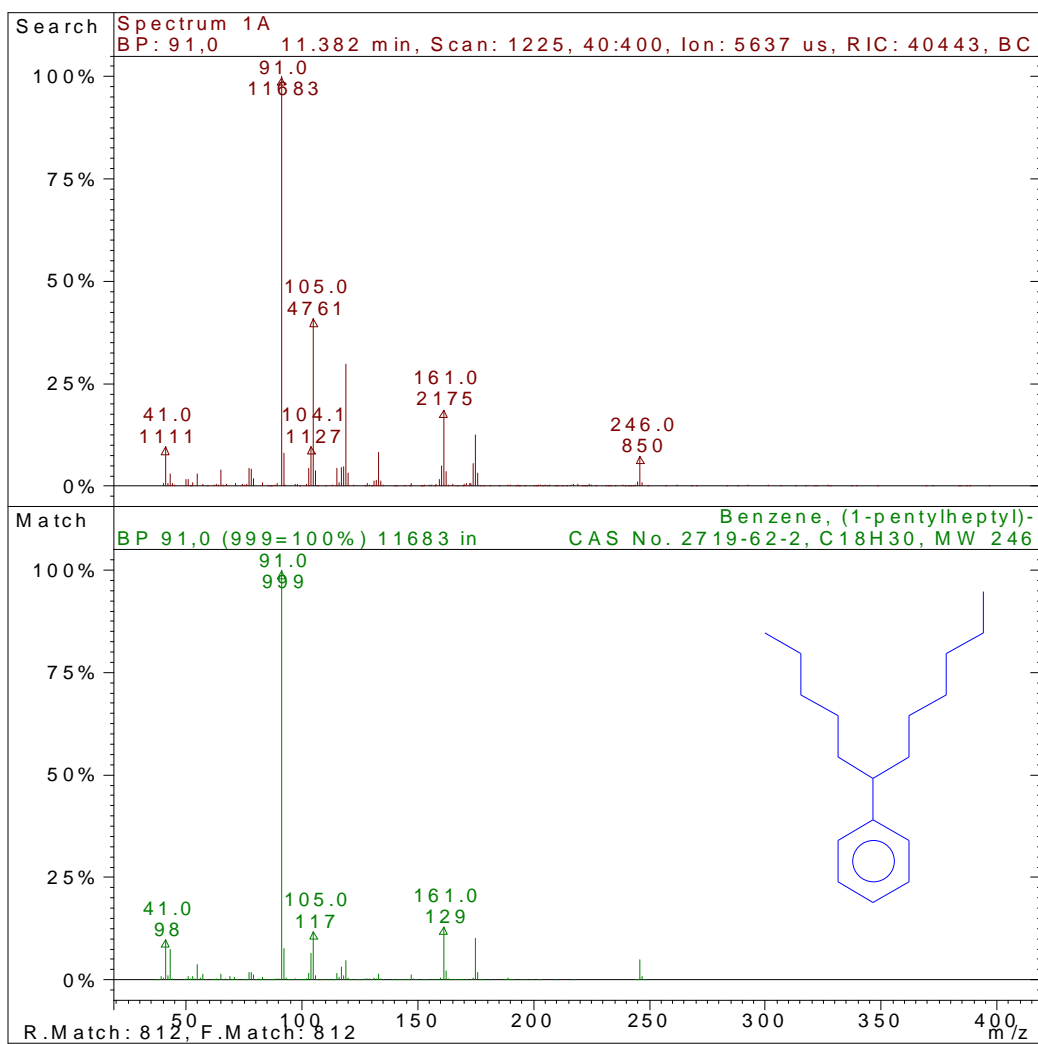


Figura 65B - 1-pentil-heptil-benzeno, substância identificada no tempo de retenção 11,382 min.

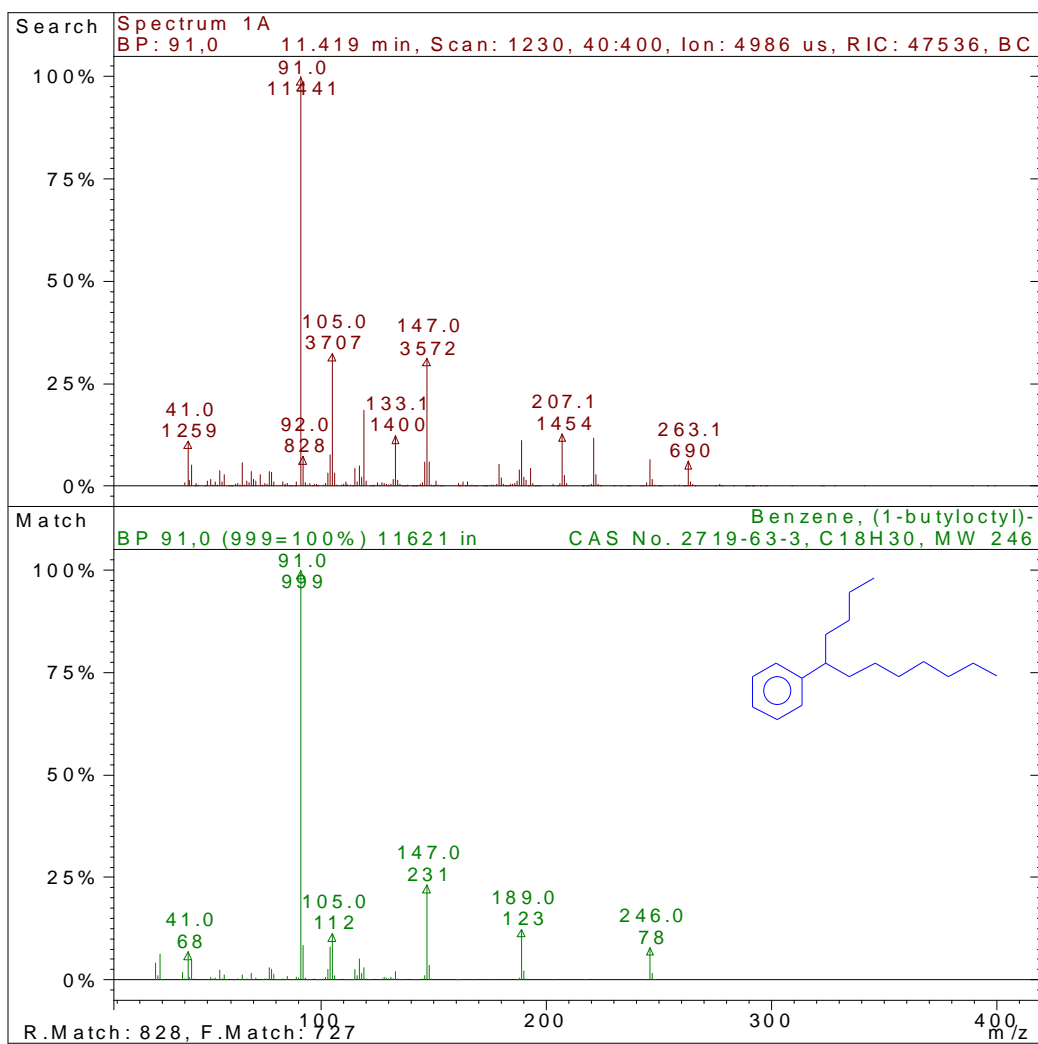


Figura 66B - 1-butil-octil-benzeno, substância identificada no tempo de retenção 11,419 min.

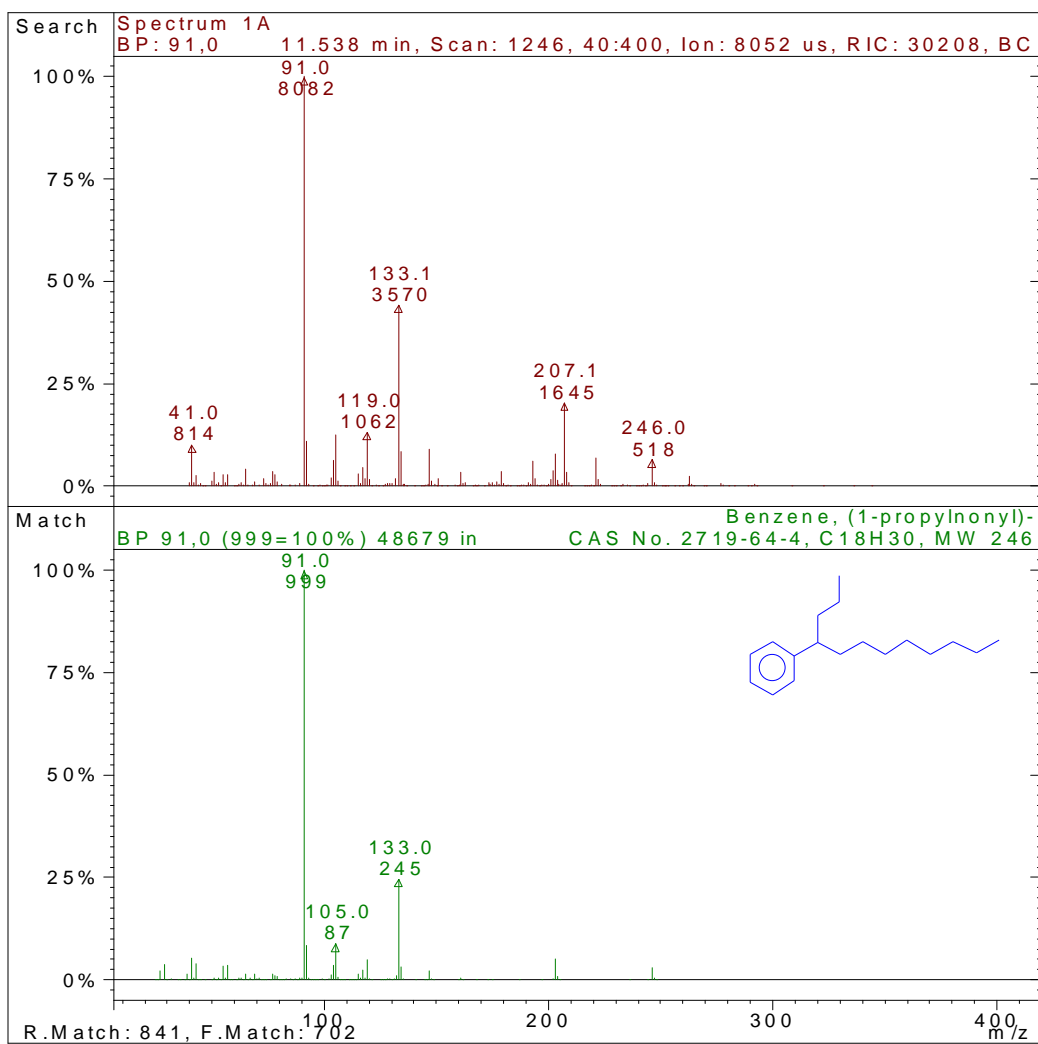


Figura 67B - 1-propil-nonil-benzeno, substância identificada no tempo de retenção 11,538 min.

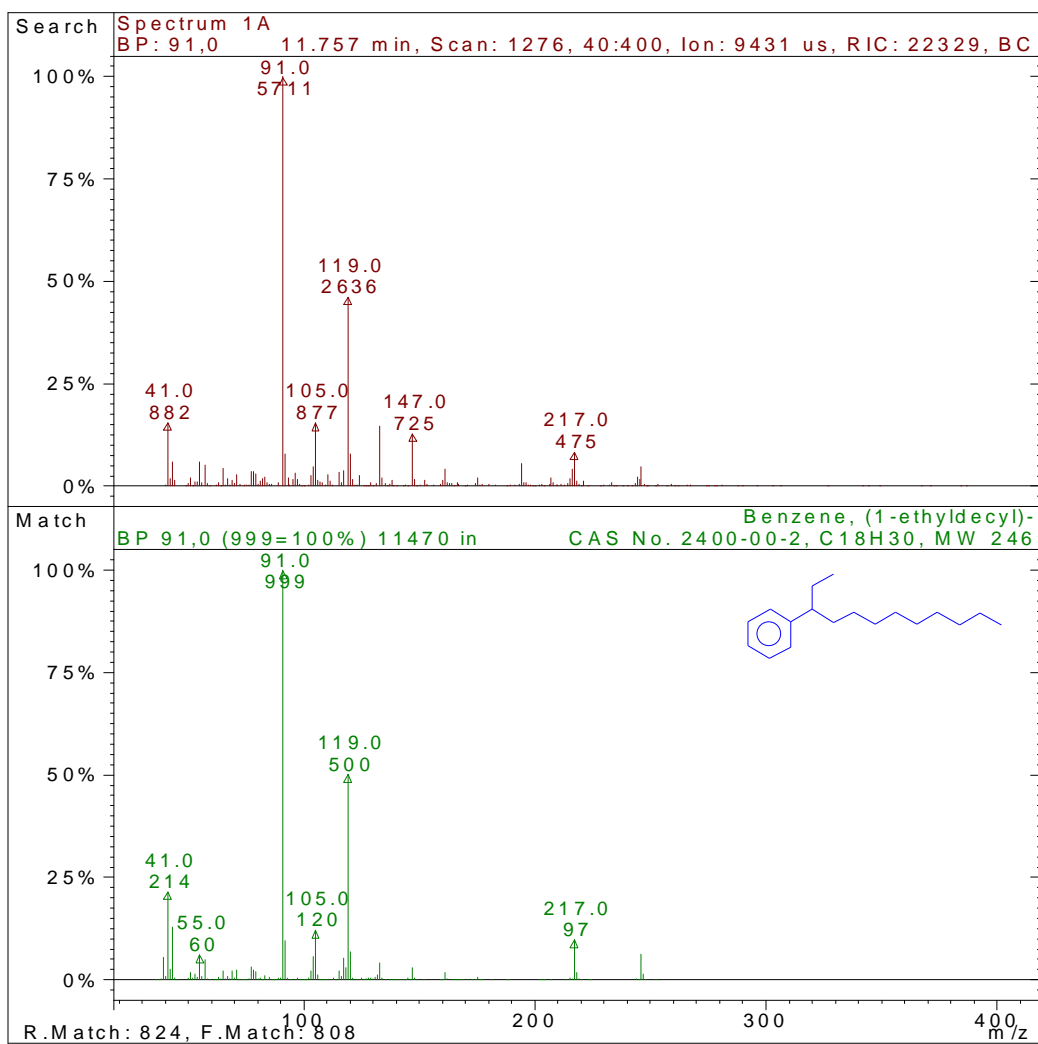


Figura 68B - 1-etil-decil-benzeno, substância identificada no tempo de retenção 11,757 min.

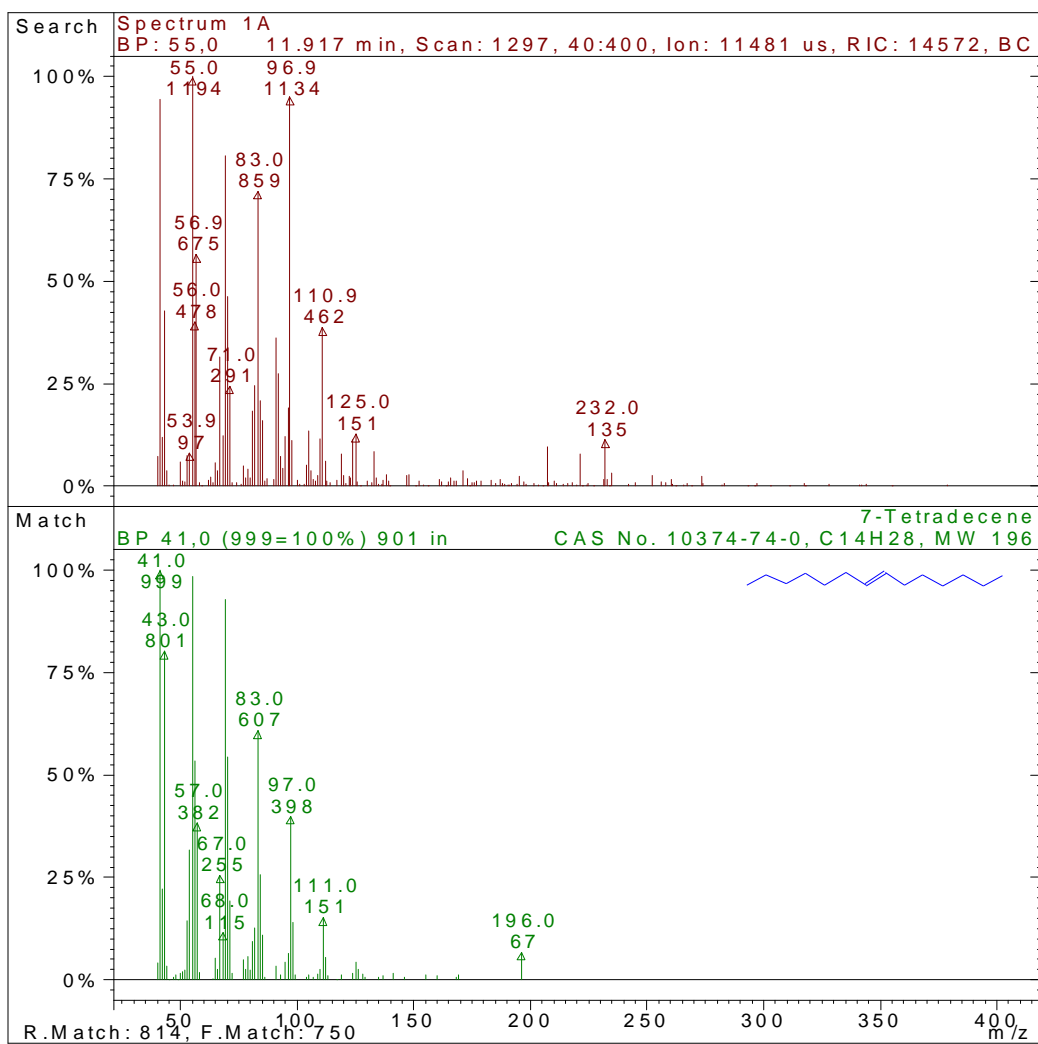


Figura 69B - 7-tetradeceno, substância identificada no tempo de retenção 11,917 min.

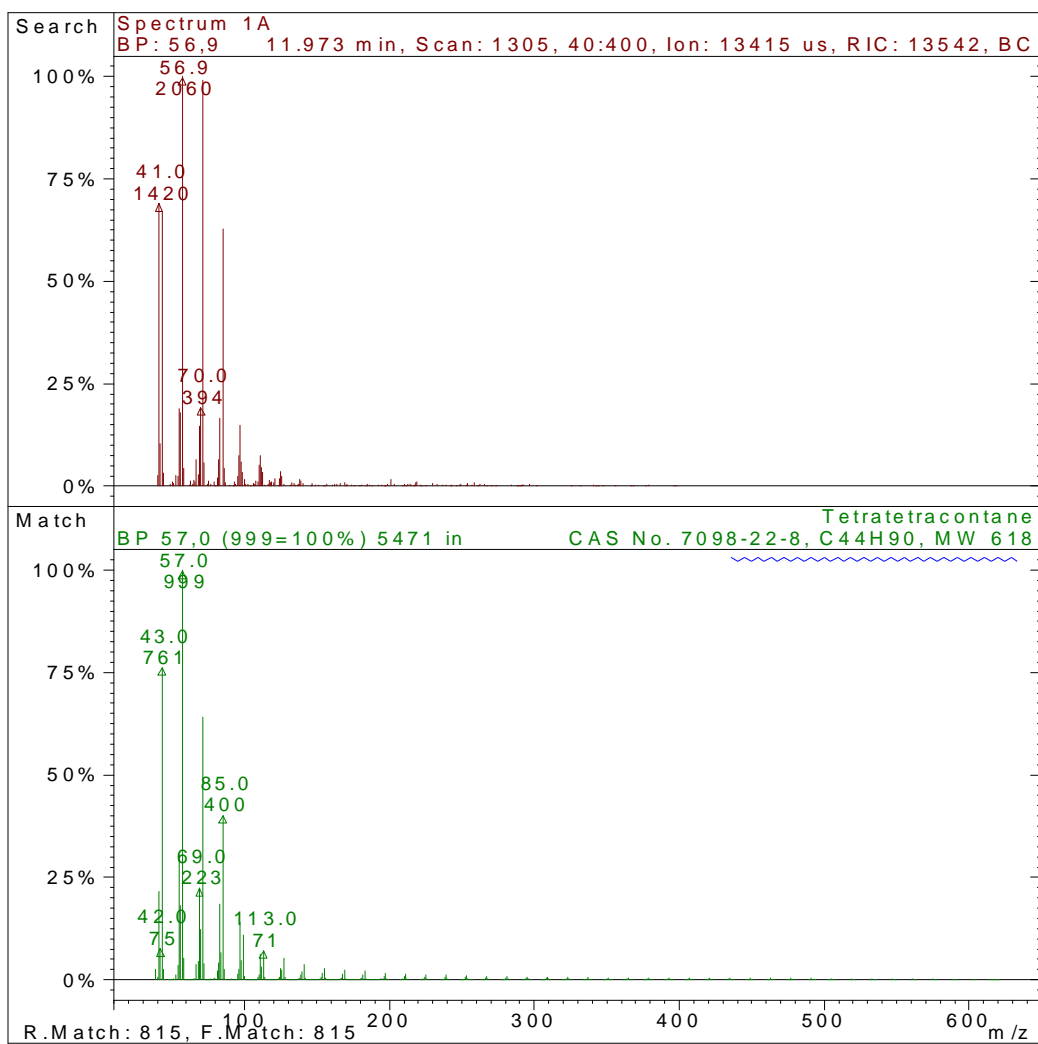


Figura 70B - Tetratetracontano, substância identificada no tempo de retenção 11,973 min.

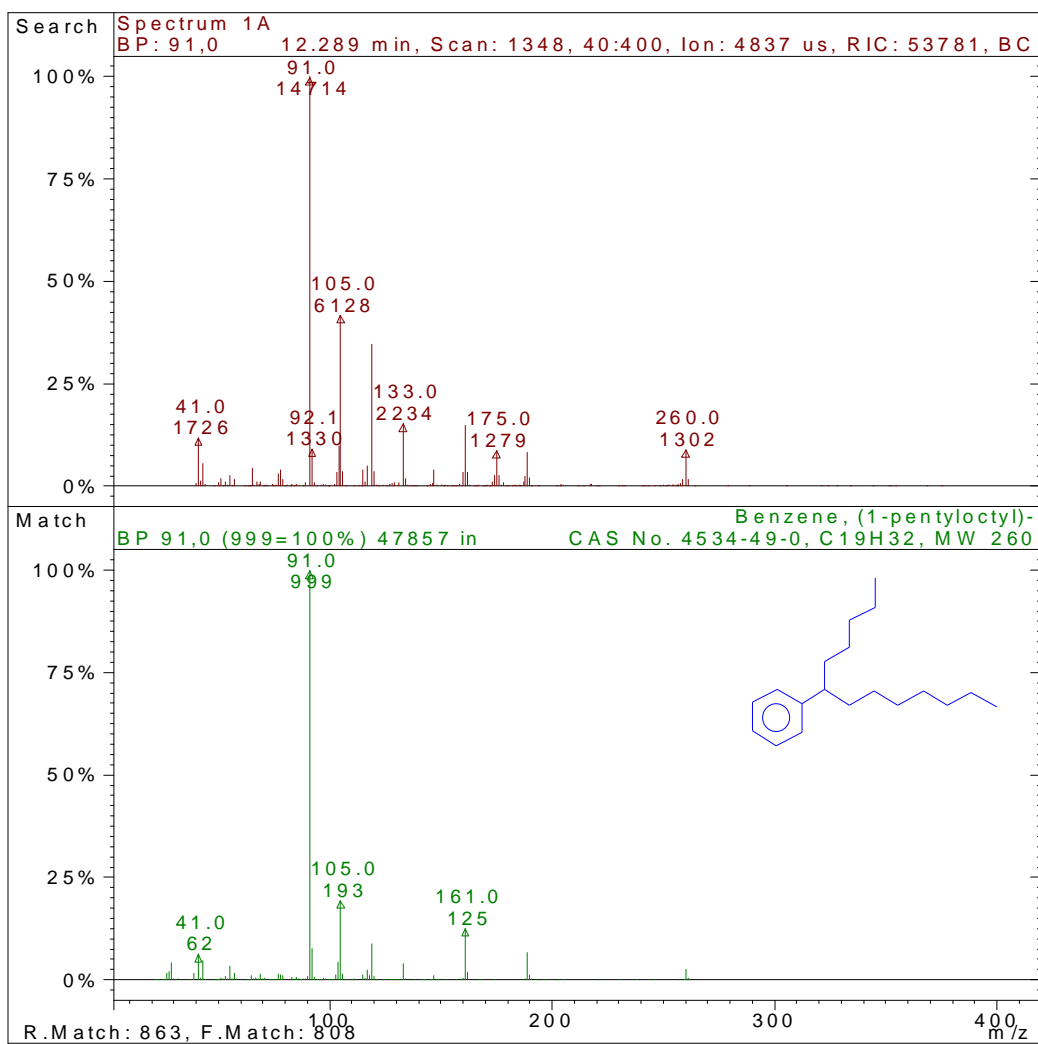


Figura 71B - 1-pentil-octil-benzeno, substância identificada no tempo de retenção 12,289 min.

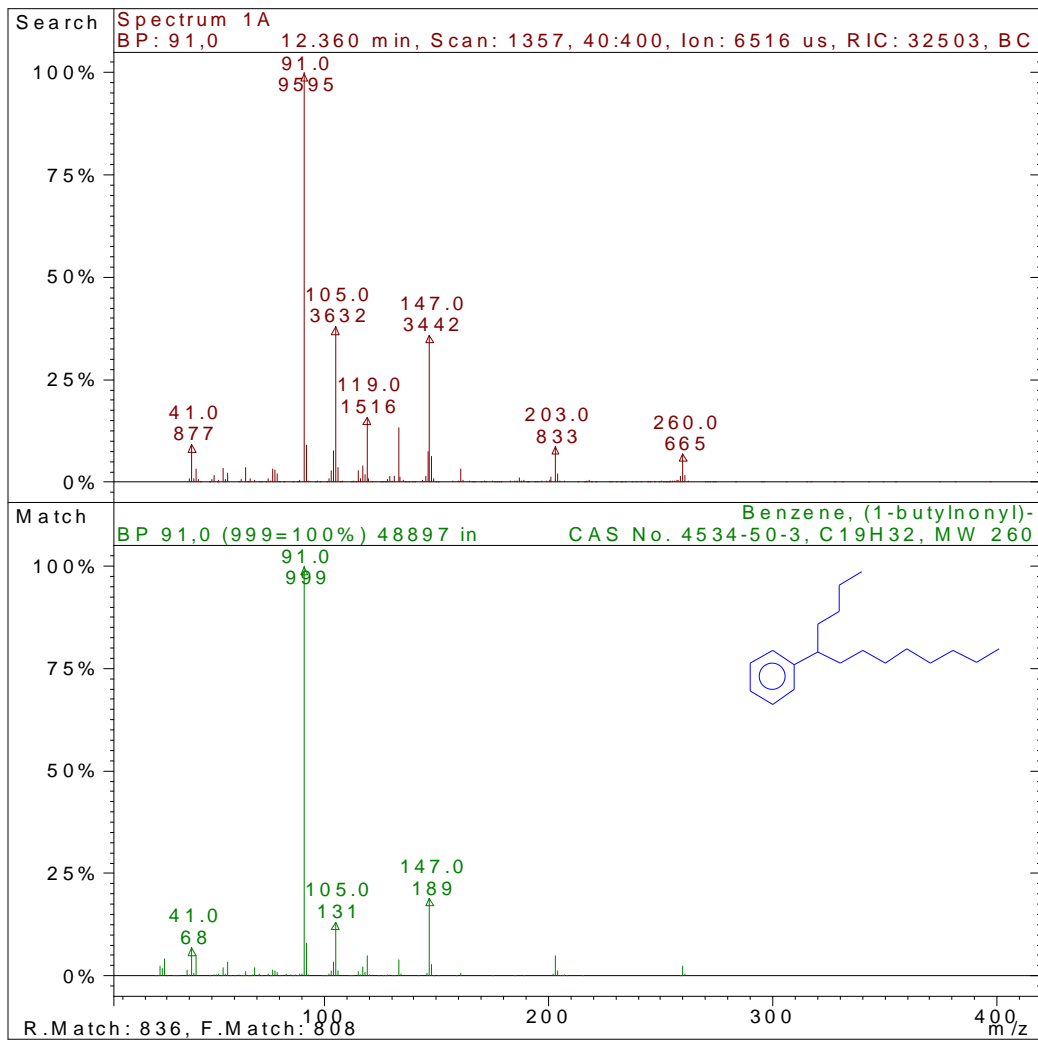


Figura 72B - 1-butil-nonil-benzeno, substância identificada no tempo de retenção 12,360 min.

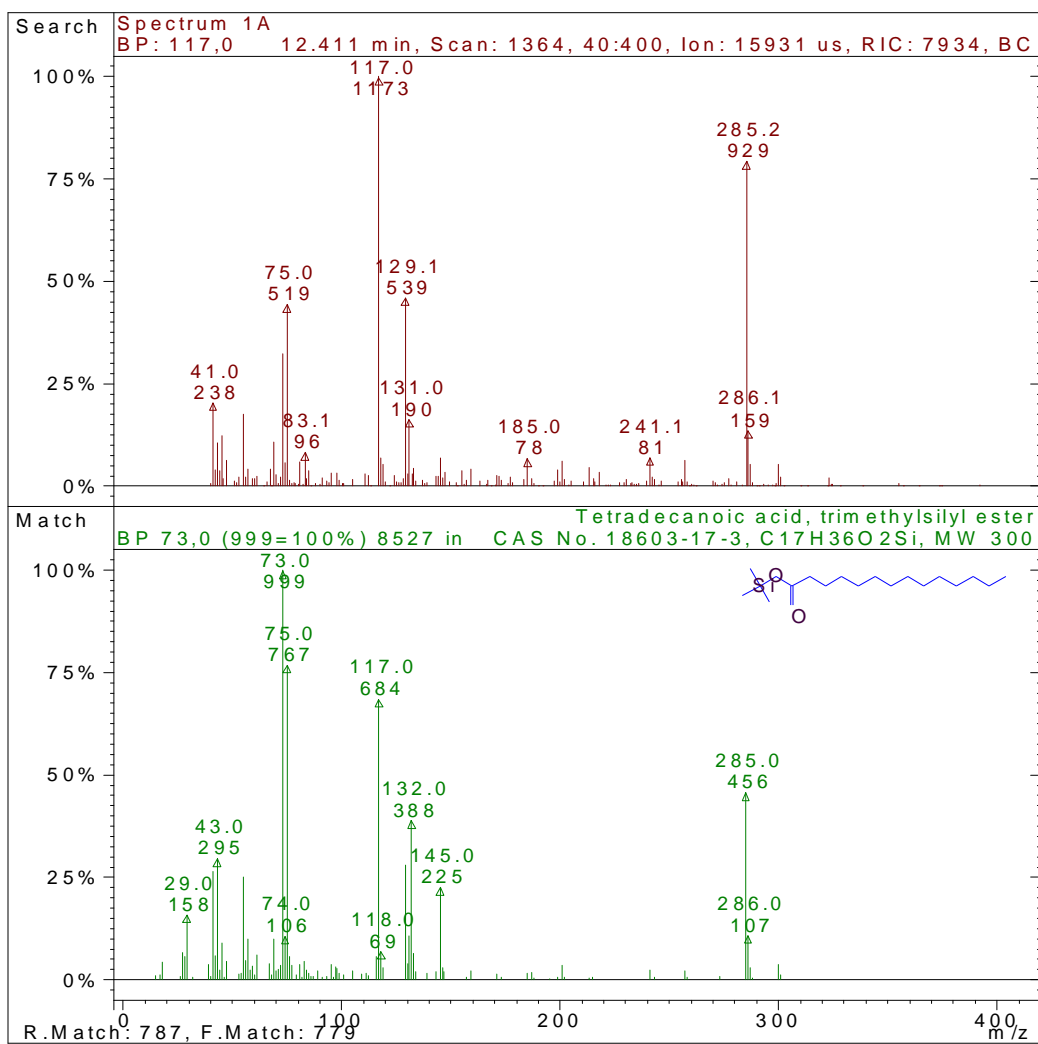


Figura 73B - Trimetilsilil ester de ácido tetradecanóico, substância identificada no tempo de retenção 12,411 min.

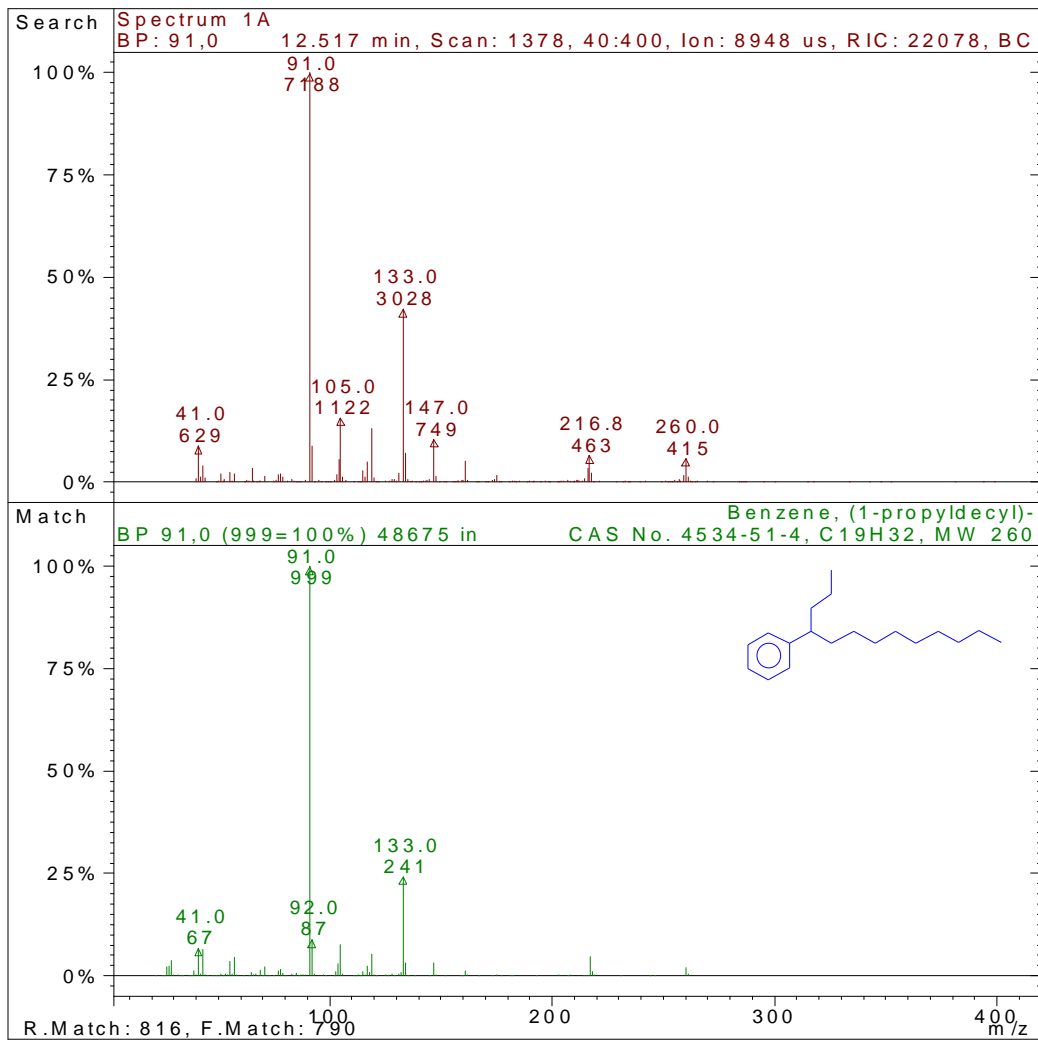


Figura 74B - 1-propil-decil-benzeno, substância identificada no tempo de retenção 12,517 min.

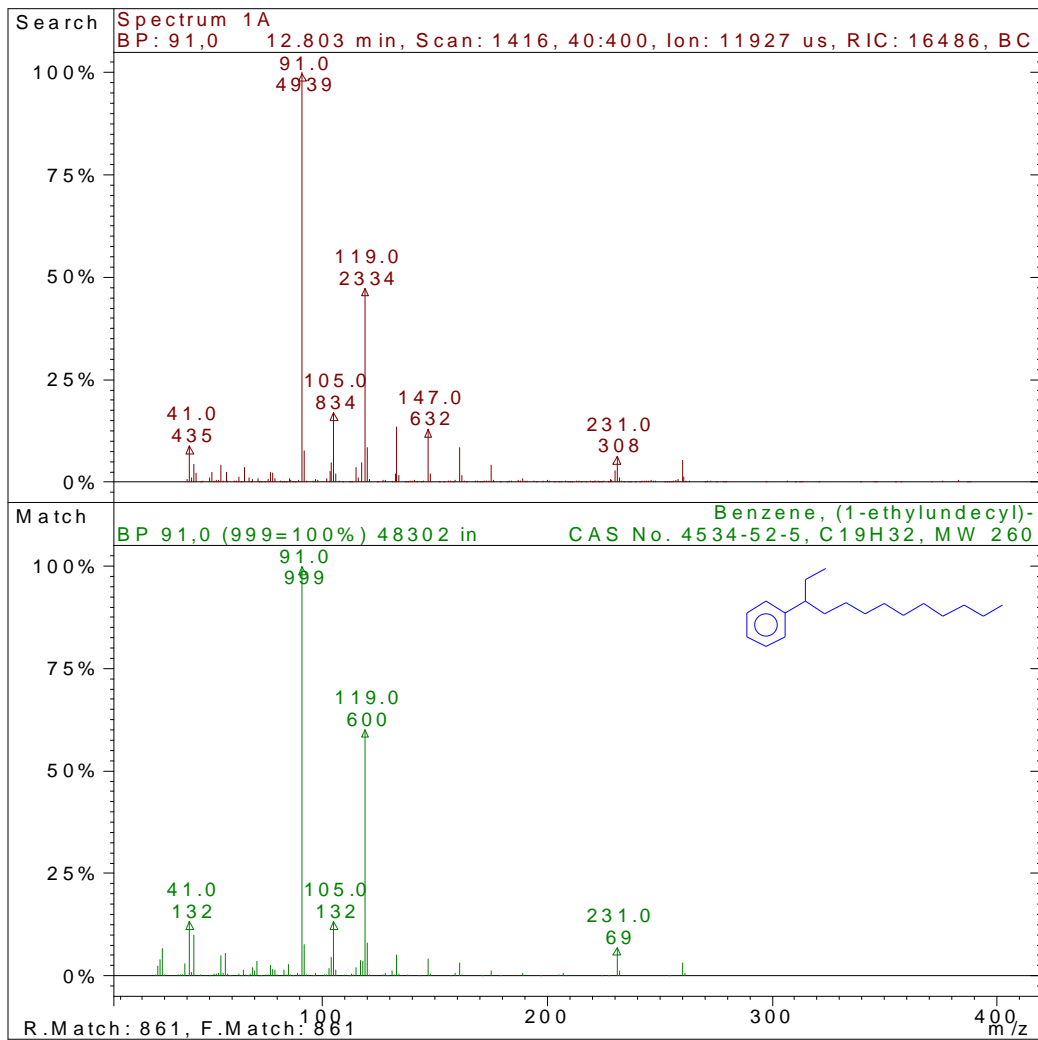


Figura 75B - 1-etil-undecil-benzeno, substância identificada no tempo de retenção 12,803 min.

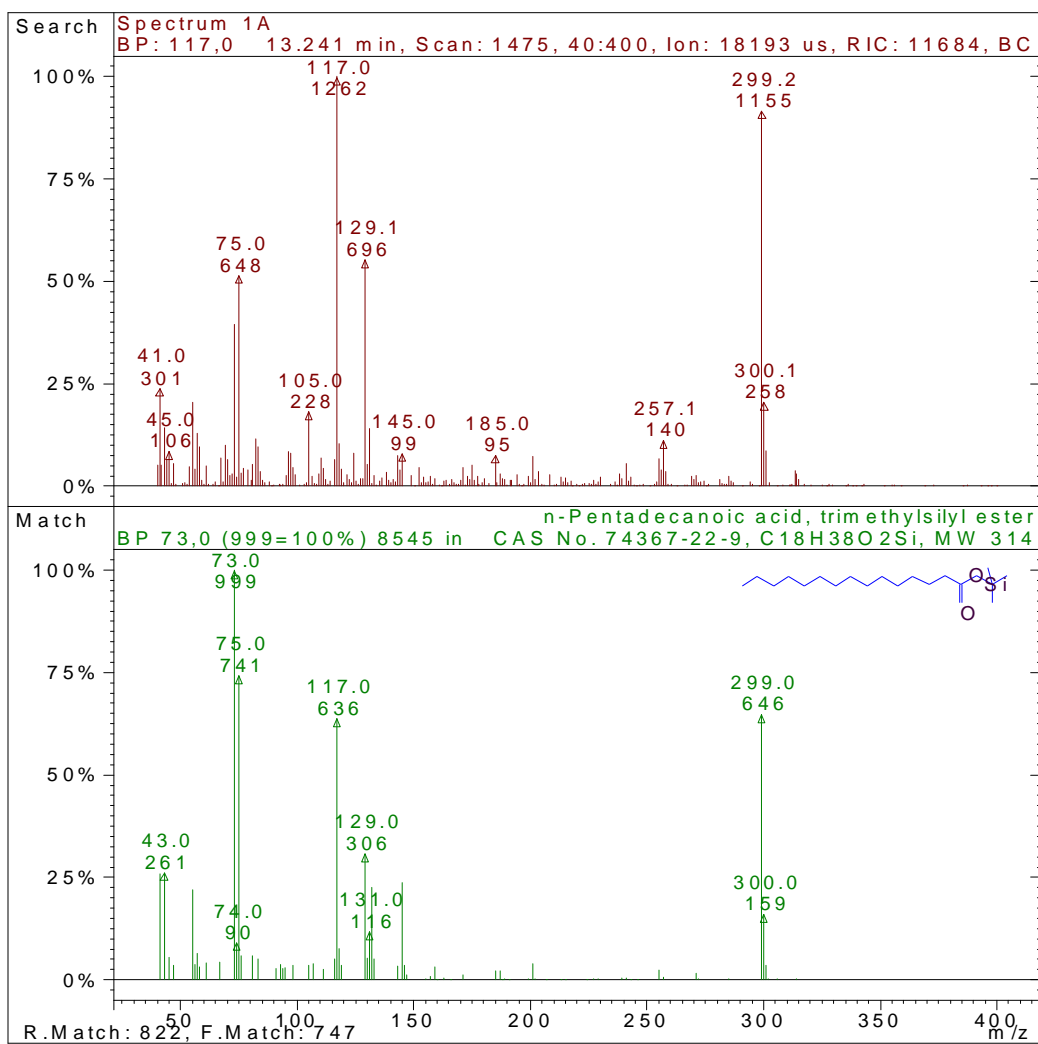


Figura 76B - Trimetilsilil ester de ácido n-pentadecanóico, substância identificada no tempo de retenção 13,241min.

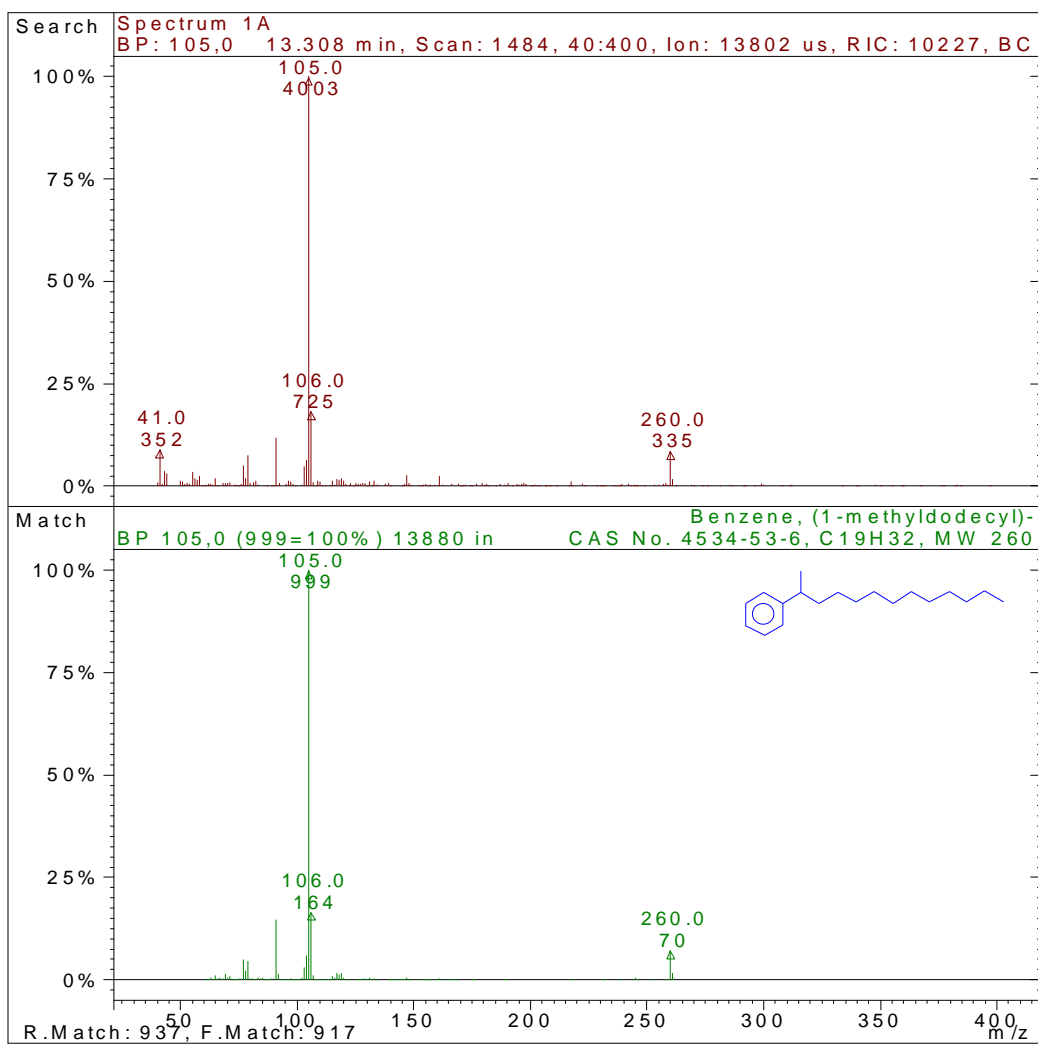


Figura 77B - 1-metil-dodecil-benzeno, substância identificada no tempo de retenção 13,308 min.

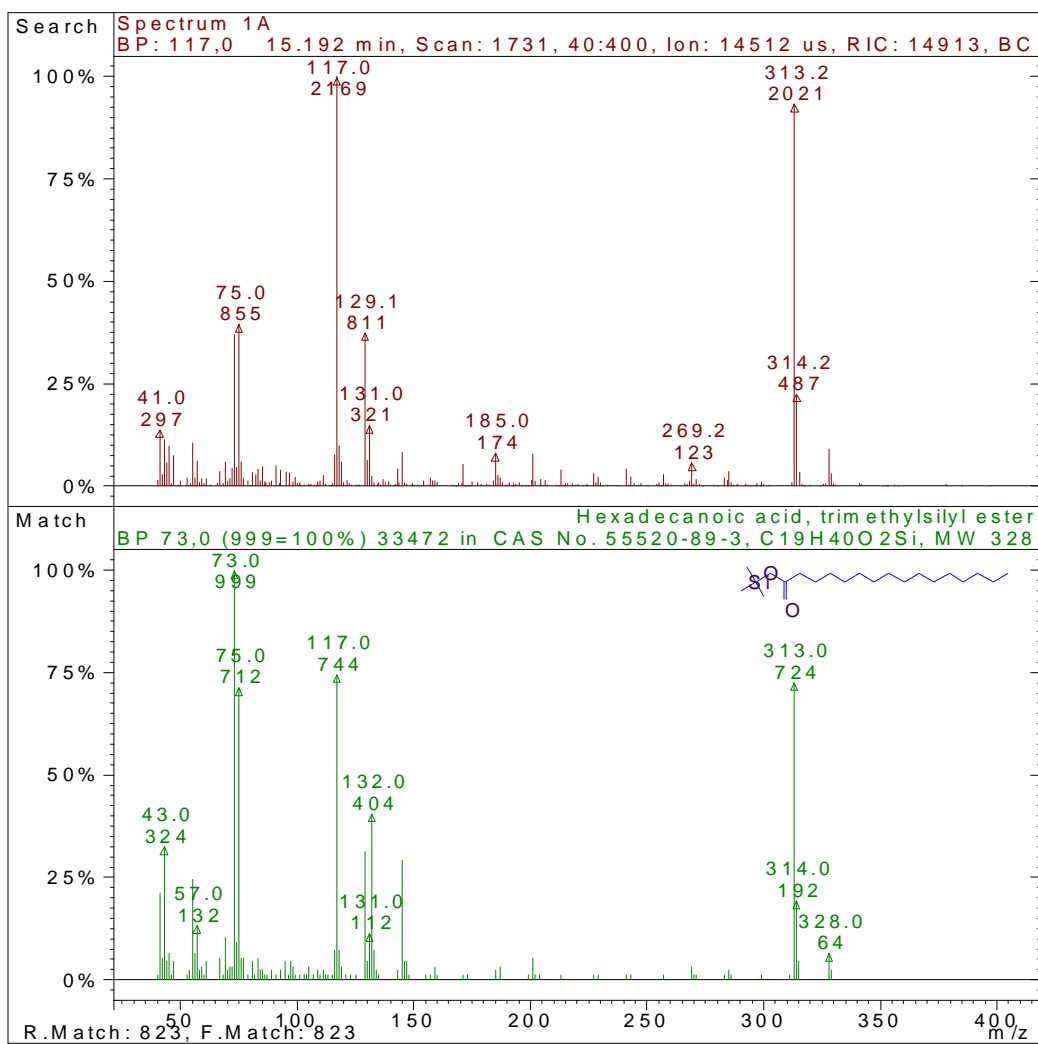


Figura 78B - Trimetisilil ester de ácido hexadecanóico, substância identificada no tempo de retenção 15,192 min.

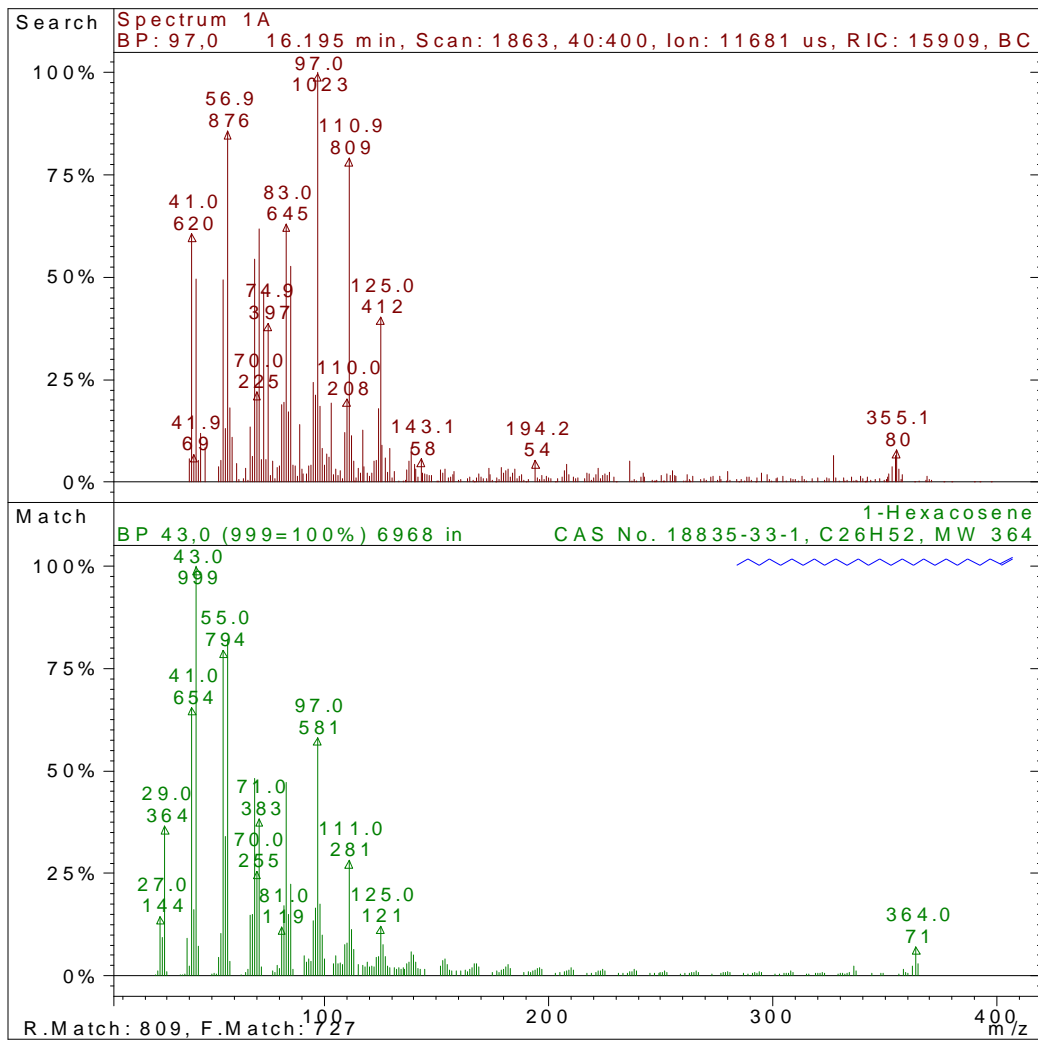


Figura 79B - 1-Hexacosano, substância identificada no tempo de retenção 16,195 min.

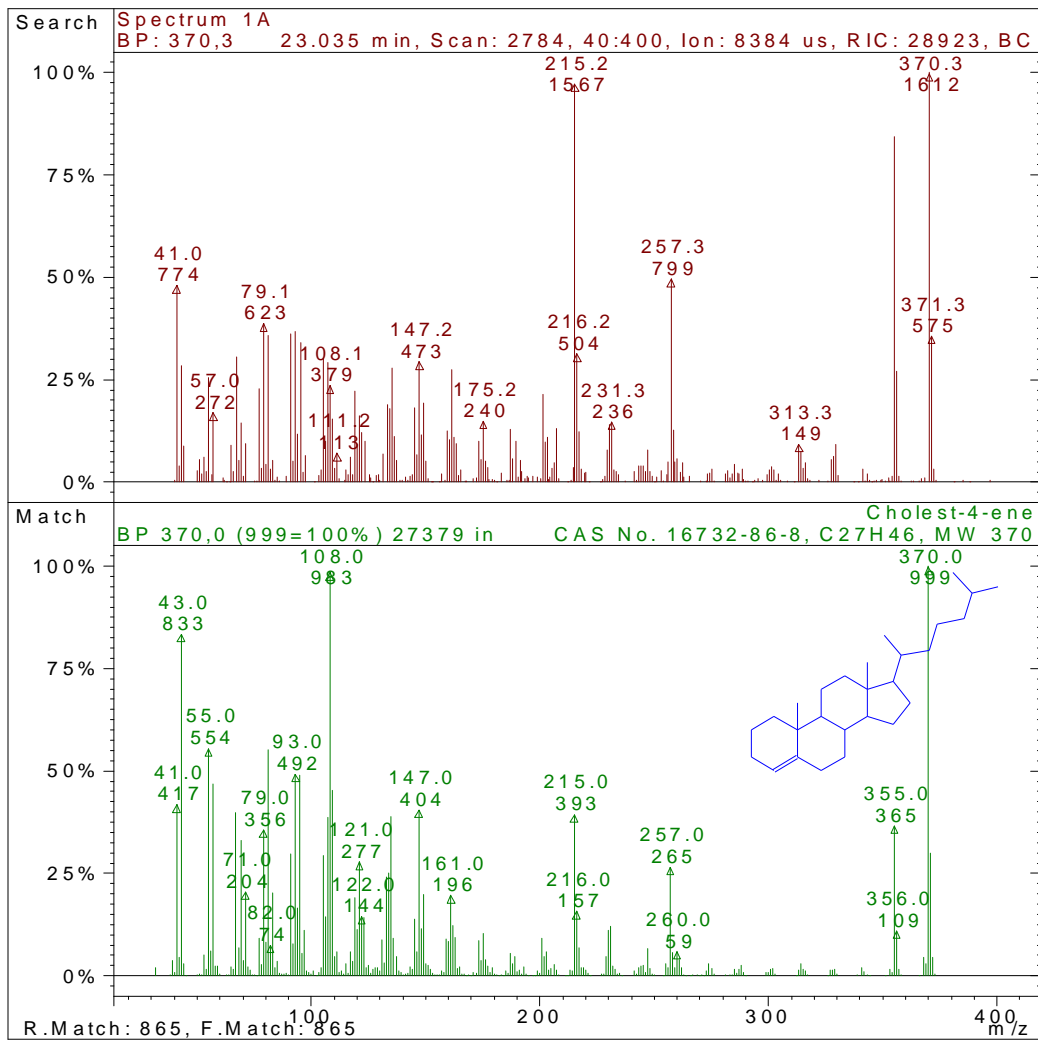


Figura 80B - Cholest-4-ene, substância identificada no tempo de retenção 23,035 min.

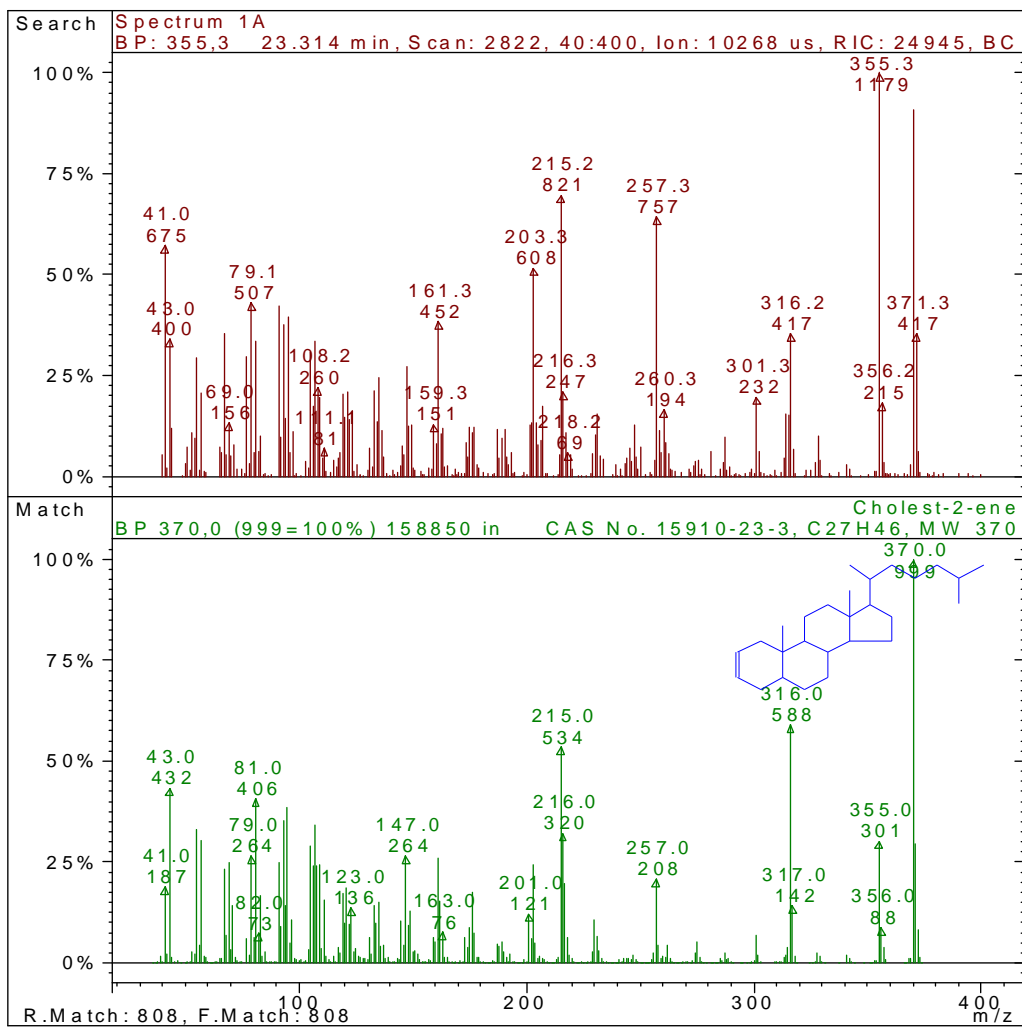


Figura 81B - Cholest-2-ene, substância identificada no tempo de retenção 23,314 min.

ANEXO C

Trabalhos Publicados em eventos



TÍTULO: ANÁLISE POR GC/MS DE BIO-ÓLEO OBTIDO A PARTIR DA PIRÓLISE DE AMÊNDOAS DE BABAÇU (*Orbignya* sp.)

AUTORES: VIEIRA, G.E.G (LEDBIO/UFT) ; PICKLER, A. (CENPES) ; CASTRO, J.G.D. (LEDBIO/UFT) ; LEAL, E.R.M (LEDBIO/UFT) ; MILHOMEM, C.C. (LEDBIO/UFT) ; PEDROZA, M.M (LEDBIO/UFT) ; MAFRA, W.A (LEDBIO/UFT) ; CARDOSO, A.S (LEDBIO/UFT) ; FIGUEIREDO, R.L (LEDBIO/UFT) ; CARVALHO, M.B (LEDBIO/UFT) ; LIMA, M.M (LEDBIO/UFT) ; SILVA, F.C (LEDBIO/UFT) ; BOAS, V.F.V (LEDBIO/UFT)

RESUMO: O estudo de novas formas de aproveitamento do babaçu se faz de grande importância por permitir que as Matas do Cocais, bioma presente no Estado do Tocantins, seja conservado, podendo assim ser utilizado de forma sustentável. O presente trabalho busca caracterizar quimicamente por CG/MS um bio-óleo obtido por pirólise de amêndoas de babaçu a uma temperatura de 500°C. A partir da análise do bio-óleo, pode-se concluir que o mesmo é rico em parafinas, aromáticos, ácidos graxos e nitrilas, sendo um forte indicio de aplicação do mesmo para geração de energia no Estado do Tocantins.

PALAVRAS CHAVES: *babaçu, bio-óleo e gc/ms.*

INTRODUÇÃO: O babaçu é uma palmácea encontrada com grande intensidade nos estados do Mato Grosso, Tocantins, Maranhão e Piauí (MIC/STI, 1982; COPENAT, 1981). O aproveitamento deste recurso sempre se deu de forma extrativa, muito provavelmente condicionada a essa disponibilidade natural. Os principais experimentos, envolvendo pirólise, com o objetivo de produzir combustível líquido a partir de biomassa, ocorreram na Europa em 1970 (BRIDGWATER & PEACOCKE, 2000). Tal processo consiste na decomposição química de biomassa, pelo calor, na ausência de ar, onde o calor fornecido à biomassa provoca ruptura e recombinações de ligações químicas e de interações físicas, fracionando assim a estrutura molecular da biomassa, liberando compostos de carbono na forma líquida, sólida e gasosa, que poderão ser utilizados como combustíveis ou insumos químicos (DINIZ, 2005).

Desta forma, este trabalho tem como objetivo caracterizar quimicamente por GC/MS um bio-óleo obtido por pirólise de amêndoas de babaçu. **MATERIAL E MÉTODOS:** Para a obtenção do bio-óleo, uma amostra de amêndoas de babaçu foi submetida a um processo de pirólise a uma temperatura reacional de 500°C.

Em seguida o bio-óleo foi caracterizado quimicamente por cromatografia em fase gasosa acoplada ao espectrômetro de massas por impacto de elétrons e analisador íon trap (CG-EM-IE-Ion trap), equipamento Varian 2200, utilizando hélio como gás de arraste, com fluxo na coluna de 1 mL min⁻¹; temperatura do injetor: 250°C, split 1:10; coluna capilar (30 m x 0,25 mm) com fase estacionária VF-17ms (50 % fenil, 50% dimetil polisiloxano 0,25 µm) e programação de temperatura do forno de: isoterma a 60°C por 1 min, 60 a 260 °C, (isoterma a 210 °C por 4 min) com taxa de aquecimento de 15 °C min⁻¹ e de 260 a 300 °C, (isoterma final de 2,67 min) com taxa de aquecimento de 40°C min⁻¹. No espectrômetro de massas as temperaturas do manifold, íon trap e da linha de transferência foram de 60, 190 e 200 °C, respectivamente.

Foram injetadas alíquotas de 1,0 µL (injetor automático CP – 8400) das amostras diluídas na proporção de 1:1 em diclorometano. O bio-óleo também foi esterificado para análise dos correspondentes ácidos graxos presentes em sua constituição química, utilizando na reação 50 ml de bio-óleo de babaçu, o mesmo volume de etanol previamente destilado e 3 ml de HCl 10%, ficando essa mistura em refluxo a temperatura branda por 2 horas. Após esta etapa, a fração orgânica foi analisada por CG/MS.

RESULTADOS E DISCUSSÃO: Pode-se observar na Figura 1, que o bio-óleo é composto por alcoóis, hidrocarbonetos saturados, nitrilas, ácidos graxos e hidrocarbonetos aromáticos. Os espectros de massas obtidos foram comparados com os espectros de massas da biblioteca do programa, onde pode-se notar que os hidrocarbonetos apresentam como pico base o íon m/z 57, característico para esse tipo de substância, pico de íon molecular de baixa intensidade, resultante da alta taxa de fragmentação dos hidrocarbonetos, e perda de 15 unidades de massa em cada quebra molecular ($m/z = M - 15$) devido a perda de radicais metila. Quanto aos espectros de massas de ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos saturados e insaturados, os mesmos apresentam fragmentos característicos que são descritos através da fragmentação proposta por McLafferty (ROCHA et al., 2008). Segundo o rearranjo proposto, ésteres metílicos apresentam o fragmento com m/z igual a 74, enquanto que ésteres etílicos o fragmento característico apresenta m/z = 88.

No caso do bio-óleo esterificado, foi possível a identificação dos respectivos ésteres etílicos dos ácidos de graxos presentes na composição química do mesmo (Figura 2). Onde nota-se a presença dos ácidos láurico (dodecanóico), palmítico (hexadecanóico), mirístico (tetradecanóico), que segundo Santos (2007), também estão presentes na composição do óleo de babaçu. Concluindo-se que a temperatura de 500°C aplicada a biomassa, ocasionou a ruptura de moléculas de mono, di ou triacilglicerídeos presentes nas amêndoas de babaçu. Segundo GUSMÃO et al. (1989), a descarboxilação de ácidos carboxílicos dá

origem a hidrocarbonetos insaturados terminais e dióxido de carbono. Tal consideração pode explicar a presença de hidrocarbonetos no bio-óleo, considerando a hipótese de também ocorrer reações paralelas de hidrogenação durante o processo, levando à formação de hidrocarbonetos saturados.

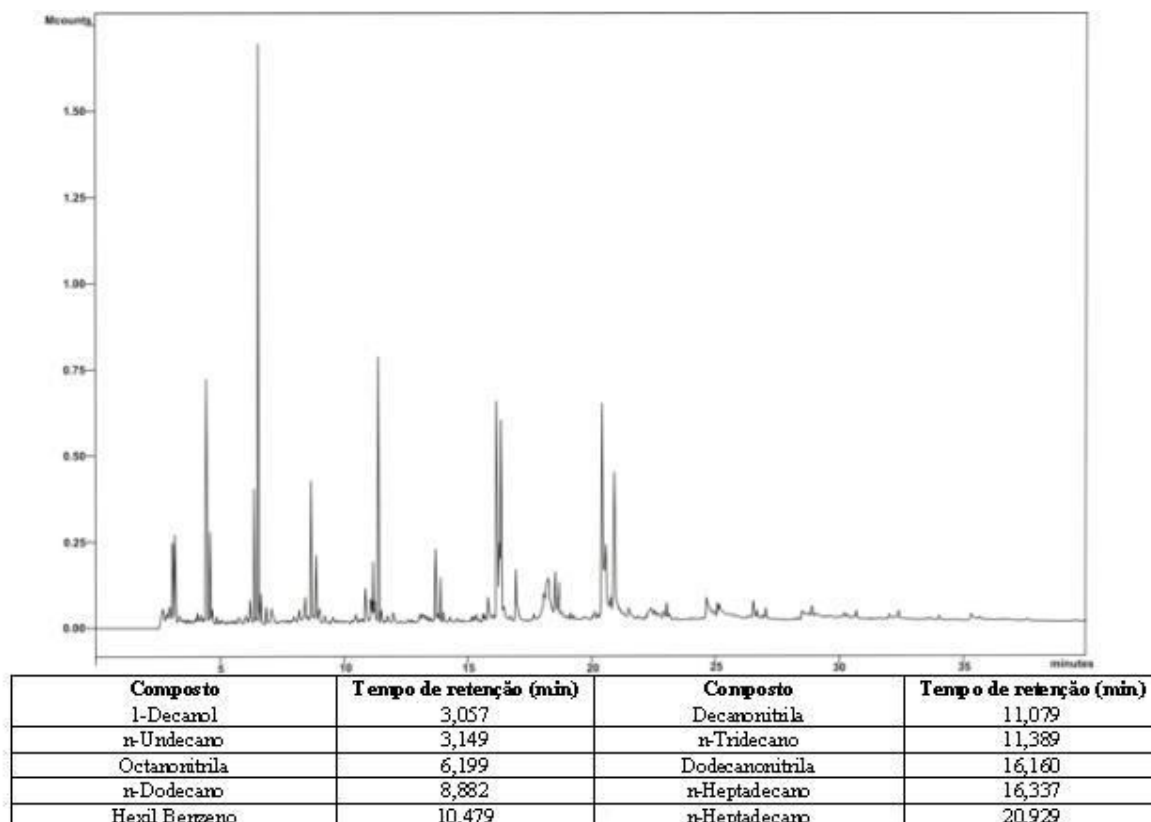


Figura 1. a) Cromatograma do bio-óleo de amêndoas de babaçu e b) compostos identificados no bio-óleo através de espectrometria de massas.

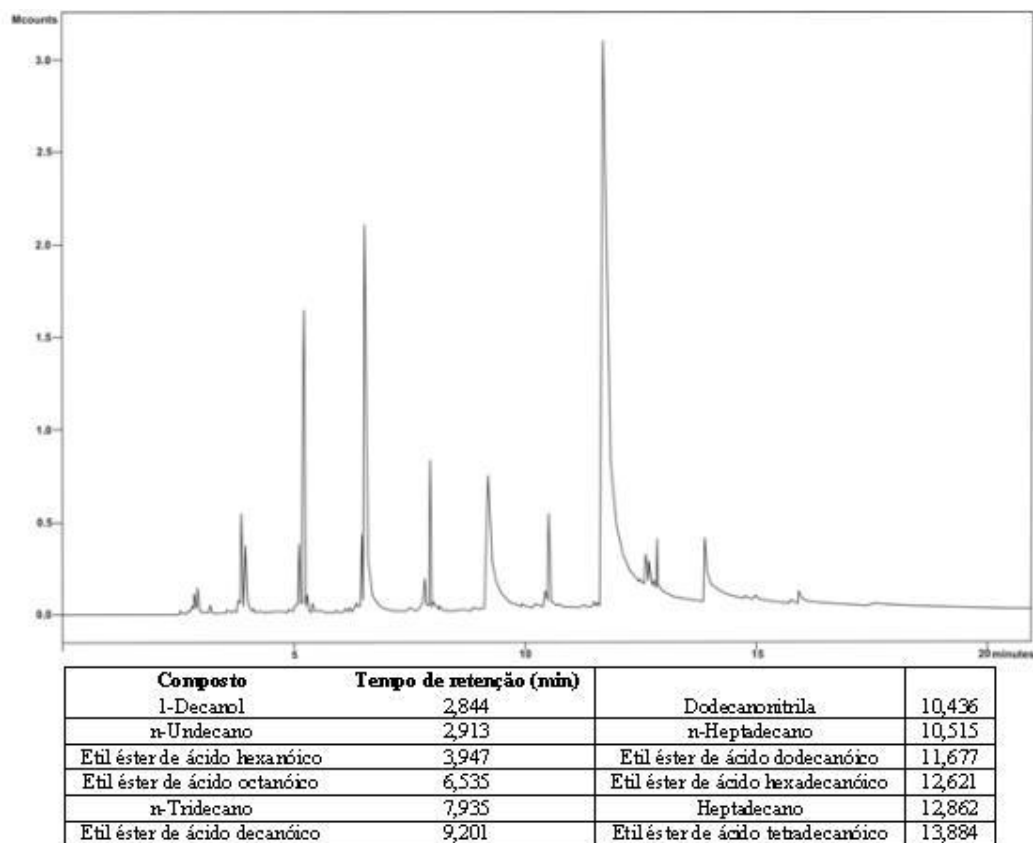


Figura 2. a) Cromatograma do bio-óleo esterificado de amêndoas de babaçu e b) compostos identificados no bio-óleo através de espectrometria de massas.

CONCLUSÕES: A partir da análise do bio-óleo, pode-se concluir que o mesmo é rico em parafinas, aromáticos, ácidos graxos e nitrilas, sendo um forte indício de aplicação do mesmo para geração de energia no Estado do Tocantins.

AGRADECIMENTOS: CENPES/PETROBRAS. LEDBIO/UFT.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA: BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass, Chem. Eng. J. 91, 87-1020, 2003.

COPENAT – Companhia de Pesquisa e Aproveitamento de Recursos Naturais & Instituto Estadual do Babaçu – INEB. Mapeamento das ocorrências e prospecção do potencial atual do babaçu no Maranhão. São Luís: INEB, 1981.

DINIZ, J. Conversão térmica de casca de arroz à baixa temperatura: Produção de bio-óleo e resíduo sílico-carbonoso adsorvente. Tese apresentada ao curso de doutorado do programa de pós-graduação em Química, área de concentração em química analítica da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS). Santa Maria, 2005.

GUSMÃO, J.; BRODZKI, D.; DJÉGA-MARIADASSOU, G.; FRETTY, R. Catalysis Today 1989, 5, 533.

MIC/STI. Mapeamento e levantamento do potencial das ocorrências de babaçuais – Estados de Maranhão, Piauí, Mato Grosso e Goiás. Brasília: MIC/STI, 1982.

ROCHA, D.Q.; BARROS,D.K.; et al. Determinação da matéria – prima utilizada na produção do biodiesel adicionado ao diesel mineral através de monitoramento seletivos de íons. Revista química nova, Vol.31. Nº 05, 1062-1066, 2008.

SANTOS, A. L. F. Produção de Bio-Óleo a partir de Craqueamento Térmico de Gorduras Residuais Derivadas de Biomassa Animal e Vegetal. Brasília: UnB, 2007. 80p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação, Laboratório de Materiais e Combustíveis, Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

ABQ - Associação Brasileira de Química
Av. Presidente Vargas, 633 sala 2208 - Centro Rio de Janeiro - RJ - Brasil
Telefone:(21) 2224-4480 E-mail: abqeventos@abq.org.br



TÍTULO: Obtenção de etanol a partir do mesocarpo de babaçu (*Orbignya sp.*)

AUTORES: VIEIRA, G.E.G (LEDBIO/UFT) ; PICKLER, A. (CENPES) ; CASTRO, J.G.D (LEDBIO/UFT) ; CARDOSO, A.S (LEDBIO/UFT) ; FIGUEIREDO, R.L (LEDBIO/UFT) ; SILVEIRA, A.S (LEDBIO/UFT) ; MILHOMEM, C.C (LEDBIO/UFT) ; LEAL, E.R.M (LEDBIO/UFT) ; PEDROZA, M.M (LEDBIO/UFT) ; MAFRA, W.A (LEDBIO/UFT) ; SILVA, F.C (LEDBIO/UFT) ; LIMA, M.M (LEDBIO/UFT) ; CARVALHO, M.B (LEDBIO/UFT) ; BOAS, V.F.V (LEDBIO/UFT)

RESUMO: Neste trabalho objetivou-se obter etanol combustível utilizando a farinha do mesocarpo do babaçu (*Orbignya sp.*), que é rica em amido, a partir do processo de hidrólise seguido da fermentação utilizando como enzimas α -amilase e amiloglicosidade e levedura *Saccharomyces cerevisiae*. O teor de sólido solúvel °Brix e grau °GL (Gay-Lussac) foram utilizados como parâmetros de avaliação do processo. O (°Brix) foi determinado com um Densímetro Sacarímetro de Brix e grau °GL foi obtido com um Alcoolômetro Gay-Lussac 20°C da Incoterm. Obteve-se um grau °Brix de 17,5 e 80°GL Pretende-se aumentar, com a continuidade da pesquisa, o rendimento do processo e avaliá-lo economicamente a fim de realizar a aplicação em escala piloto.

PALAVRAS CHAVES: *babaçu, amido, etanol.*

INTRODUÇÃO: O Brasil é o maior produtor, consumidor e exportador de etanol. Em 2005, o volume exportado foi de 2,1 bilhões de litros. A demanda interna por etanol poderá chegar, em 2014, a cerca de 32 bilhões de litros devido ao aumento da frota de flex-fuel. Logo, o Brasil precisa investir em pesquisas a fim de encontrar outras biomassas potenciais para a produção de etanol (ROCHA, 2009). O babaçu (*Orbygnia sp.*) é uma das várias biomassas que podem ser utilizadas na produção de etanol. A floresta de babaçu, no nosso território, possui grandes extensões (cerca de 17 milhões de hectares), sendo o Maranhão o estado com a maior concentração, seguido do Tocantins. Além de está presente em outras regiões do país (HOLANDA, 2004).

A via de obtenção de etanol mais utilizada no Brasil é a fermentativa por questões econômicas, domínio de tecnologia e disponibilidade de biomassa. O processo fermentativo ocorre em três etapas: preparação da matéria-prima, fermentação e

destilação. No caso de se utilizar uma biomassa rica em amido, este deve ser hidrolisado para a obtenção de açúcares fermentescíveis, visto que, as leveduras utilizadas no processo de fermentação não possuem enzimas capazes de hidrolisar o amido (LIMA, 1975).

Quando o babaçu é utilizado para a obtenção de etanol, via fermentativa, apenas o mesocarpo (um amiláceo) é a parte utilizada. Os componentes da farinha do mesocarpo do babaçu (preparada artesanalmente) estão representados na Tabela 1.

Portanto, este trabalho teve como objetivo obter álcool combustível utilizando o mesocarpo de babaçu, visando estudar a potencialidade dessa biomassa para tal fim.

MATERIAL E MÉTODOS: Preparação da matéria-prima
A farinha do mesocarpo do babaçu foi obtida através de um processo mecânico, utilizando um triturador (MALLORY) e uma peneira (BERTER) de 100 mesh.

Hidrólise

A quantidade de farinha de mesocarpo utilizada no experimento foi de 1Kg. Essa farinha foi colocada em um recipiente de alumínio e, a este, foram adicionados 2L de água. Foi verificado o pH da mistura (pH 6) e, logo após, teve início a hidrólise do amido com a adição da enzima α -amilase, aquecendo (em uma chapa aquecedora BIOMIXER DB-IVAC HOTPLATE) e agitando a mistura a temperatura de 85-90°C durante 2 horas.

Em seguida, diminui-se a temperatura (55-60°C) do meio, e foi realizada a correção do pH para a faixa entre 4,5-5,0 com a adição de HCl 2M. A segunda enzima, AMG 300, foi adicionada e a mistura foi posta para aquecer durante 2 horas a 55-60°C. Depois de completado o processo de hidrólise, a temperatura do mosto foi diminuída para 30-35°C, mediu-se o °Brix (com um densímetro sacarímetro de Brix) e o volume do meio hidrolisado.

Fermentação

Para realizar a fermentação do mosto, foi utilizada a levedura *Saccharomyces cerevisiae*, iniciando quando o mosto apresentou um °Brix de 13-15. Sendo que o tempo de fermentação foi de 36-40 horas.

Destilação

Para a separação do álcool dos outros compostos presentes no meio fermentado, primeiramente foi realizada uma filtração para a retirada dos sólidos que ainda estavam presentes e, em seguida, a parte líquida foi transferida para um microdestilador operando a uma temperatura de 75-80°C. Esse processo durou cerca de

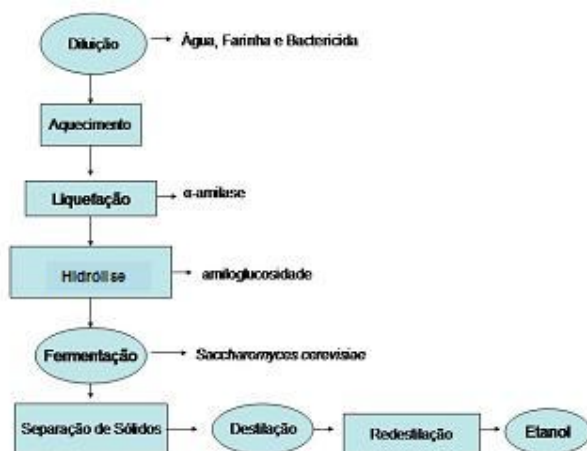
duas horas. O resíduo sólido foi seco em estufa e posto para estudo e o grau °GL foi medido com um Alcoolômetro Gay-Lussac 20°C da Incoterm.

O processo resumido pode ser observado no Fluxograma 01.

RESULTADOS E DISCUSSÃO: O rendimento obtido em etanol foi de 0,350L de etanol/kg de amido a 80°GL. De acordo com Baruque Filho (2000), o processo de obtenção de etanol a partir do mesocarpo do babaçu atinge um rendimento de aproximadamente 0,350L de etanol/kg de amido a 96°GL. A diferença do teor de álcool pode estar relacionada ao processo de fermentação, uma vez que a quantidade de açúcares diretamente fermentescíveis teve um grau °Brix de 17,5 e com um teor muito elevado fica mais fácil à ocorrência de contaminação através de outros microrganismos, onde estes realizam fermentações diferentes da desejada (fermentação alcoólica).

Tabela 1: Composição da Farinha de Babaçu (PEIXOTO, 1973).

COMPONENTES	Origem [% composição]	
	TOCANTINS	MARANHÃO
ÁGUA	17,00	16,30
AMIDO	63,75	71,29
OUTROS	18,80	10,39



Fluxograma 01. Representação do processo de produção de etanol a partir da farinha do mesocarpo do babaçu.

CONCLUSÕES: Com a realização desse trabalho, pôde-se concluir que é possível realizar a obtenção de etanol combustível a partir da farinha do mesocarpo do babaçu (*Orbignya sp.*), pois a quantidade de álcool obtida foi significativa e, após otimização do processo, pode-se realizar uma produção em escala industrial.

AGRADECIMENTOS: CENPES/PETROBRAS. LEDBIO/UFT.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA:

BARUQUE FILHO, Edmond Aziz. Amido de Coco de Babaçu: uma fonte alternativa para a produção de etanol. 2000. 132p. Tese – (Doutorado em Ciências em Engenharia Química) – COPPE, Universidade do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000.

HOLANDA, Ariosto. Biodiesel e inclusão social. Brasília: Câmara dos Deputados, Coordenação de Publicações – Série Cadernos de altos estudos; n.1. pg. 13-57. 2004.

LIMA, Urgel de Almeida. Produção do Etanol. Tecnologia das Fermentações. São Paulo, Edgard Bücher, 1975. pg. 48-68.

ROCHA, Délcio. Demanda interna deve guiar produção de etanol no Brasil. Disponível em: <http://brasilatual.com.br/sistema/?p=1036>. Acessado em: 12/03/2009.

ABQ - Associação Brasileira de Química
Av. Presidente Vargas, 633 sala 2208 - Centro Rio de Janeiro - RJ - Brasil
Telefone:(21) 2224-4480 E-mail: abqeventos@abq.org.br



TÍTULO: RENDIMENTO DOS PRODUTOS OBTIDOS A PARTIR DA PIRÓLISE DE LODO DE ESGOTO DOMÉSTICO PROVENIENTE DE REATOR UASB DA ETE VILA UNIAO – PALMAS/TO

AUTORES: VIEIRA, G.E.G (LEDBIO/UFT) ; PICKLER, A. (CENPES) ; LEAL, E.R.M (LEDBIO/UFT) ; MILHOMEM, C.C. (LEDBIO/UFT) ; PEDROZA, M.M (LEDBIO/UFT) ; CARVALHO, M.B (LEDBIO/UFT) ; CARDOSO, A.S (LEDBIO/UFT) ; FIGUEIREDO, R.L (LEDBIO/UFT) ; MAFRA, W.A (LEDBIO/UFT) ; LIMA, M.M (LEDBIO/UFT) ; SILVA, F.C (LEDBIO/UFT) ; BOAS, V.F.V (LEDBIO/UFT)

RESUMO: Dentre as diversas soluções de longo prazo de destinação desse tipo de resíduo sólido, destaca-se o uso do mesmo como matéria-prima na obtenção de biocombustíveis (bio-óleo) a partir da aplicação de processo térmico. Desta forma, este trabalho tem como objetivo mostrar os rendimentos dos produtos obtidos a partir da pirólise de um lodo de esgoto doméstico proveniente do reator UASB da Estação de Tratamento de Esgotos Vila União, localizada em Palmas-TO. O lodo residual em estudo apresentou 27% de cinzas e 47% de umidade, e ao final do processo de pirólise foram observados os seguintes rendimentos das frações obtidas: 3,45% (bio-óleo); 36,86% (fração sólida) e emulsão-água/óleo (43,94%).

PALAVRAS CHAVES: *lodo, pirólise e produtos.*

INTRODUÇÃO: O manejo ambientalmente saudável dos resíduos sólidos, incluindo neste caso, os gerados nas estações de tratamento de esgotos, é um dos grandes desafios deste século, tema este preconizado na Conferência Mundial do Meio Ambiente, a Rio-92. Tal preocupação se dá em virtude da sua grande problemática ambiental e sanitária (BORANGA, 2002).

Dentre as diversas soluções de longo prazo de destinação desse tipo de resíduo sólido, destaca-se o uso do mesmo como matéria-prima na obtenção de biocombustíveis (bio-óleo) a partir da aplicação de processo térmico. Desta forma, o lodo pode ser considerado uma fonte alternativa e renovável de energia (VIEIRA, 2004).

Desta forma, este trabalho tem como objetivo mostrar os rendimentos dos produtos obtidos a partir da pirólise de um lodo de esgoto doméstico proveniente do reator UASB da Estação de Tratamento de Esgotos Vila União, localizada em Palmas-TO.

MATERIAL E MÉTODOS: Primeiramente, foi realizada uma caracterização físico-química da amostra de lodo residual, resultante do processo de tratamento de

esgotos domésticos da cidade de Palmas – TO, utilizando reator UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket). Para isso, foi analisado o teor de umidade e o teor de cinzas da amostra, utilizando os métodos ASTM D 3173-85 e ASTM D 2415-66, respectivamente.

Para a obtenção do bio-óleo, uma amostra de lodo de esgoto doméstico oriundo de um reator UASB foi submetida a um processo de pirólise à vácuo, onde controlou-se a temperatura da manta de aquecimento e dos gases obtidos no processo. Um manômetro foi conectado à linha de vácuo a fim de se controlar a pressão do processo, visando à diminuição das perdas dos gases condensáveis durante a pirólise. A pressão oscilou entre -0,6 Kgf/cm² e -0,1 Kgf/cm² no decorrer do processo.

A temperatura do processo oscilou entre 300°C e 600°C. Ao final, foi realizado um balanço mássico dos produtos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO: O lodo residual em estudo foi coletado no mês de abril de 2008 e apresentou 27% de cinzas e 47% de umidade, e ao final do processo de pirólise foram observados os seguintes rendimentos das frações obtidas: 3,45% (bio-óleo); 36,86% (fração sólida) e emulsão-água/óleo (43,94%).

Lodos provenientes de tratamento de esgoto por processo anaeróbio, como por exemplo, os tratados em reatores UASB, têm como característica apresentarem um baixo teor de matéria orgânica, devido à digestão anaeróbia do mesmo dentro do próprio reator.

Sendo assim, o baixo rendimento em bio-óleo e o alto rendimento da fração sólida, pode está relacionado às características do lodo usado como matéria-prima. Segundo Vieira (2004) as características físico-químicas do lodo residual doméstico são determinantes no rendimento e na composição química do biocombustível produzido através de processo térmico. Lodos ativados resultantes do tratamento de efluentes líquidos domésticos apresentam maior concentração de matéria orgânica e quando submetidos a um processo térmico apresentam maior rendimento em bio-óleo, do que os lodos digeridos, como os gerados do tratamento anaeróbio de efluentes com reatores UASB.

Desta forma, uma análise físico-química prévia do lodo a ser usado como matéria-prima, pode apontar para o possível rendimento das frações a serem obtidas na pirólise.

CONCLUSÕES: O lodo anaeróbio digerido em estudo apresentou um rendimento de 3,45% em bio-óleo e a pirólise deste tipo de resíduo sólido mostra-se como uma alternativa econômica e ambientalmente viável, uma vez que previne impactos ambientais futuros devido ao grande potencial de poluição ou contaminação do meio ambiente quando o mesmo é disposto de forma errada, e por possibilitar a obtenção de um produto de valor econômico, como o bio-óleo, transformando assim um resíduo a ser descartado em matéria-prima para obtenção de ácidos graxos e hidrocarbonetos, com maior valor agregado.

AGRADECIMENTOS: CENPES/PETROBRAS. LEDBIO/UFT.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA:

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

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

BORANGA, J.A. Biossólidos na Agricultura. 2. ed. São Paulo: ABES/SP, 2002.

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, v. 63, p. 209-222, 2002.

SOBRINHO, P. A. Biossólidos na Agricultura. Tratamento da fase sólida em estações de tratamento de esgotos. Capítulo 3. / Editores Milton Tomoyuki Tsutiya, João Baptista Comparini, Pedro Alem Sobrinho et al. – 2 ed. São Paulo: ABES/SP, 2002.

VIEIRA, G. E. G. Fontes alternativas de Energia – Processo aperfeiçoado de Conversão Térmica. Tese de Doutorado. Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, 200 p, 2004.

ABQ - Associação Brasileira de Química
Av. Presidente Vargas, 633 sala 2208 - Centro Rio de Janeiro - RJ - Brasil
Telefone:(21) 2224-4480 E-mail: abqeventos@abq.org.br



TÍTULO: Obtenção de Biodiesel de óleo de soja por via etanólica utilizando KOH como catalisador

AUTORES: VIEIRA, G.E.G (LEDBIO/UFT) ; PICKER,A (CENPES) ; MILHOMEM,C.C (LEDBIO/UFT) ; PEDROZA,M.M (LEDBIO/UFT) ; LEAL,E.R.M (LEDBIO/UFT) ; CARDOSO,A.S (LEDBIO/UFT) ; FIGUEIREDO,R.L (LEDBIO/UFT) ; MAFRA,W.A (LEDBIO/UFT) ; SILVA,F.C (LEDBIO/UFT) ; LIMA,M.M (LEDBIO/UFT) ; CARVALHO,M.B (LEDBIO/UFT) ; BOAS,V.F.V (LEDBIO/UFT)

RESUMO: O biodiesel é uma mistura de ésteres obtidos por transesterificação de um óleo ou gordura, sendo necessária a presença de álcool e um catalisador. Neste trabalho a obtenção de biodiesel foi realizada via transesterificação de óleo de soja, utilizando etanol anidro (1:6) e como catalisador KOH (2% da massa do óleo). O biodiesel foi analisado quanto ao seu índice de acidez, análise qualitativa dos ésteres (GC-MS) e seu grau de saponificação. O espectro de massa apresentou picos característicos relativos a fragmentação de ésteres etílicos ($m/z = 88$) e um maior teor de éster etílico do ácido linoléico. O índice de saponificação foi de 170mgKOH/g e o de acidez foi de 0,802 mgKOH/g. O rendimento obtido em biodiesel foi de 78,73%.

PALAVRAS CHAVES: *biocombustíveis; transesterificação; catalisador*

INTRODUÇÃO: O biodiesel consiste em uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos, obtidos através de uma reação de transesterificação de um triglicerídeos.(HOLANDA, 2004).O biodiesel em termos ambientais, destaca-se por ser biodegradável e diminuir a emissão de poluentes (BRASIL, 2007). A matéria-prima utilizada para a produção de biodiesel pode ser: óleos e gorduras obtidas por diferentes formas de cocção. O óleo vegetal destaca-se como a principal matéria-prima para a produção do biodiesel no mundo. Cerca de 80% do biodiesel produzido no Brasil é obtido a partir do óleo de soja, devido a sua composição de ácidos graxos importantes tais como: palmítico (C16H32O2), oléico (C18H34O2) e linoléico (C18H32O2) e também por ser o Brasil um grande produtor dessa oleaginosa.

Geralmente, o álcool utilizado nas transesterificação é o metanol. Como normalmente se utiliza uma quantidade bem maior de álcool em relação ao óleo o uso de um álcool renovável, como o etanol, pode ser um diferencial no processo de produção do biodiesel. Já o catalisador é utilizado na proporção de 0,6% a 1% do

peso do óleo ou gordura utilizado, onde um dos mais utilizados é o NaOH. No entanto, observa-se que este favorece a saponificação, diminuindo o rendimento da reação e dificultando a separação da glicerina. Como os melhores rendimentos são obtidos quando se utiliza catalisadores básicos, deve-se realizar o índice de acidez e de saponificação do óleo, onde, se o valor obtido for muito superior ao ideal, é aconselhável realizar um tratamento preliminar para a diminuição da acidez através da redução dos ácidos graxos livres (PINHEIRO et al., 2008). Portanto, este trabalho tem como objetivo propor a utilização do etanol e KOH na cadeia produtiva do biodiesel, utilizando soja como oleaginosa.

MATERIAL E MÉTODOS: O óleo vegetal utilizado foi o de soja refinado. O álcool usado foi o etílico 99,8 °GL e o catalisador o hidróxido de potássio (KOH). Inicialmente, para a formação do etóxido misturou-se KOH em etanol (2% da massa do óleo) em balão e deixou sob agitação durante 10 minutos. Em seguida o óleo de soja (proporção molar 1: 6 óleo/álcool) foi adicionado à solução de etóxido de potássio, esta mistura reacional permaneceu sob agitação por 3 horas. Posteriormente, a mistura foi transferida para funil de separação, onde permaneceu por 2 horas. Logo após, observou-se a formação de duas fases: mais densa contendo o biodiesel e outra composta de glicerina, sabões, excesso de base e álcool. O biodiesel foi lavado utilizando uma solução de H₃PO₄(20%) e com solução de NH₄Cl (5%). Em seguida o biodiesel foi filtrado a vácuo utilizando Na₂SO₄ anidro.

O produto final da reação foi analisado qualitativamente através da técnica de cromatografia gasosa (CG/MS). O hélio foi utilizado como gás de arraste com fluxo na coluna de 1ml/ min⁻¹, temperatura do injetor: 250 °C, split 1:10; coluna capilar (30 m x 0,25 mm; 0,25 µm) com fase estacionária VF-5 ms (5% fenil, 95% dimetil polisiloxano). Foi injetada alíquota de 1,0 µL da amostra do biodiesel que foi diluída previamente na proporção de 1:10 em diclorometano.

O teste para analisar o teor de acidez do biodiesel utilizou-se o método potenciométrico adaptado de química nova vol: 29 n^o 3 593-599, 2006. Para determinação na amostra foi ministrada solução padronizada de KOH 0,0076 N, água destilada e álcool iso-propílico.

No índice de saponificação (I.S) foi utilizada solução de KOH 0,7 mol/l em etanol, solução fenolftaleína 1%, solução padronizada HCl 0,5 mol/l e tolueno. Utilizou-se como método o descrito no A.O.C.S. Official Method Cd 3b-76.

RESULTADOS E DISCUSSÃO: O experimento envolveu transesterificação de óleo de soja in natura, utilizando como catalisador o KOH em condições ambiente. Os espectros de massas de ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos apresentam fragmentos característicos que são descritos através da fragmentação proposta por McLafferty (FIGURA 01) (ROCHA et al., 2008).

Segundo o rearranjo, ésteres metílicos apresentam o fragmento com m/z igual a 74, e os etílicos m/z = 88. No fragmentograma relativo aos ésteres etílico do ácido hexadecanóico identificado na amostra de biodiesel observou-se a presença do fragmento característico de ésteres etílicos de m/z igual a 88(FIGURA 02). No cromatograma o pico de maior intensidade foi o relativo a éster etílico do ácido linoléico(C₁₈H₃₂O₂). O I.S do biodiesel, teve valor de 170 mgkoh/g. CORDEIRO et

al (2007) obtiveram valor de 204 mgKOH/g para o I.S utilizando a mesma biomassa e catalisador. VICENTE et al, 2007 demonstraram em seu trabalho, que ao utilizar o catalisador NaOH na reação de transesterificação tende-se a formar sabões mais do que aquelas realizadas na presença de KOH. Este processo de saponificação está relacionado com o efeito de solvatação dos íons sódio (Na) e potássio (K). O rendimento obtido em biodiesel foi de 78,73 %. Na literatura vários pesquisadores obtiveram valores semelhantes ao utilizar a mesma biomassa, álcool e catalisador (BERNADES et al 2007, KUCEN, 2004). FERRARI et al 2004, avaliaram em seu trabalho utilizando o catalisador NaOH rendimento médio do processo de obtenção de biodiesel de 57%. A acidez do biodiesel obtido foi de 0,802 mgKOH/g e se encontra dentro do padrão da portaria ANP nº42.

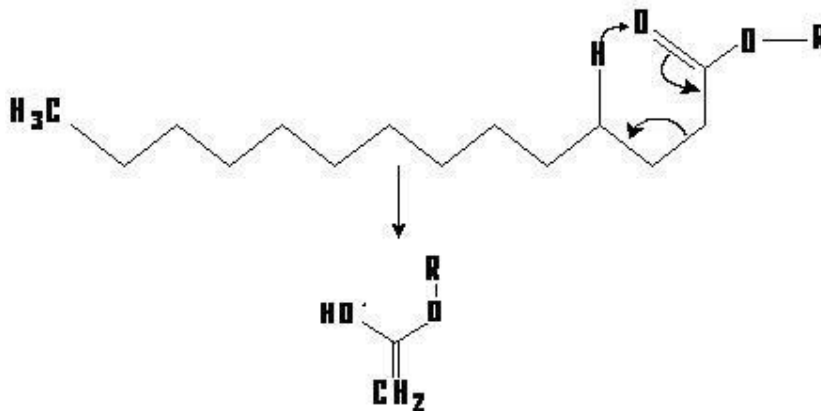


Figura 01 - Processo de fragmentograma oriundos do rearranjo de McLafferty.

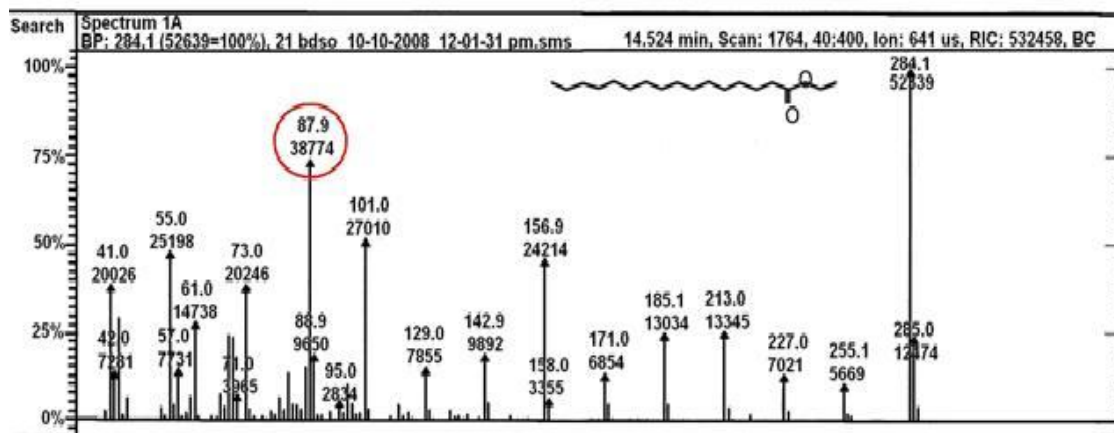


Figura 2: fragmentograma : éster etílico do ácido hexadecanóico.

CONCLUSÕES: O processo de obtenção do biodiesel a partir de óleo vegetal de soja utilizando álcool etílico e KOH como catalisador mostrou um rendimento acima de 78%. Os parâmetros analisado para o produto final mostrou que estes estão dentro dos padrões exigidos pela ANP. Concluindo então, que o biodiesel produzido com etanol tem um caminho bastante promissor para a rota de produção brasileira. Em relação ao uso do KOH conclui-se que este é um ótimo catalisador, principalmente quando relacionados a não formação de sabões. A redução da dependência externa de importação de diesel consumido no país, aliada ao fato da redução da poluição atmosférica com adição do biodiesel ao diesel, nos estimula a recomendar este processo pra obtenção do biodiesel.

AGRADECIMENTOS: CENPES/PETROBRAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA:

BERNARDES, O.L. Produção de biodiesel através da transesterificação de óleo de soja por via química e enzimática. XI Encontro da SBQ - Rio de Janeiro. UFF, 2007.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Programa Luz para Todos. Soluções energéticas para a Amazônia. Eletrificação de comunidades isoladas. Centrais termoelétricas a biomassa – Biodiesel e óleo vegetal in natural. Brasília: MME, 2007, 68 p.

CORDEIRO, C,S; RAMOS,L,P. Processo de obtenção de ésteres por catalise heterogênea empregando matérias lamelares. Patente PI 07022352 (2007).

FERRARI, R,A, et al. Produção de biodiesel etílico na UFPG.Publ.UEPG.Exatas

Terra,Ci. Eng., Universidade Estadual de Ponta Grossa, 10(2):45-52,ago.2004

HOLANDA, A. Biodiesel e inclusão social. Brasília: Câmara dos Deputados, Coordenação de Publicações – Série Cadernos de altos estudos, n.1, p. 13-57. 2004.

KUCEN, K.T. Otimização da transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino. Dissertação. (Mestrado em Química). UFPR, 2004.

PINHEIRO, L. I. et al. Otimização da esterificação etílica dos ácidos graxos livres presentes no óleo de dendê. Disponível em:
<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/producao/41.pdf>. Acessado em: 01/06/2008.

ROCHA, D.Q.; BARROS,D.K.; et al. Determinação da matéria – prima utilizada na produção do biodiesel adicionado ao diesel mineral através de monitoramento seletivos de íons. Revista química nova, Vol.31. Nº 05, 1062-1066, 2008

VICENTE G.; MARTINEZ M.; ARACIL J., Optimization of integrated biodiesel production. Part I. A study of the biodiesel purity and yield, Bioresource Technology 98/9, 2007, 1724-1733.

ABQ - Associação Brasileira de Química
Av.Presidente Vargas, 633 sala 2208 - Centro Rio de Janeiro - RJ - Brasil
Telefone:(21) 2224-4480 E-mail: abqeventos@abq.org.br

**XVIII Congresso Chileno de Engenharia Sanitária e Ambiental –
Púcon/Chile, 23 a 25 de novembro de 2009**

TRATAMENTO TÉRMICO DE BORRA DE PETRÓLEO – UMA REVISÃO

Arilza de Castilho Pickler

Graduada em Física e Química. Especialista em Química Orgânica (UFRJ). Mestre em Química Analítica (UFRJ). Consultora Técnica do Centro de Pesquisas da Petrobras – CENPES. *

Gláucia Eliza Gama Vieira

Química, Doutora em Química Orgânica (UFF), Professora Adjunta da Universidade Federal do Tocantins (UFT). Coordenadora do Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassas e Biocombustíveis - LEDBIO (UFT).

Marcelo Mendes Pedroza

Químico Industrial, Mestre em Engenharia Sanitária e Ambiental (UFPB), Doutorando em Engenharia Química (UFRN). Professor do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Tocantins (IFTO).

Edina Ruth Mendes Leal

Engenheira Ambiental. Mestranda em Agroenergia (UFT). Técnica do Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassas e Biocombustíveis - LEDBIO (UFT).

Cleide da Cruz Milhomen

Bióloga. Técnica do Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassas e Biocombustíveis - LEDBIO (UFT).

* CENPES, Avenida Gequitibá, Ilha do Fundão, Cidade Universitária, Rio de Janeiro (RJ), Brasil, Fone: (21) 3865-7539, Fax: (21) 3865-6796. Email: arilza@petrobras.com.br

Este trabalho tem como tema Resíduo Sólidos: Coleta, Reciclagem, Tratamento e Disposição Final (Tema V). A apresentação será na modalidade Oral.

Palavras-chave: Pirólise, Borra de Petróleo, aproveitamento da borra de petróleo.

1.0 Introdução

Nas indústrias de exploração e produção de petróleo há geração de resíduos sólidos e semi-sólidos com um potencial energético ainda muito alto para que sejam considerados simples resíduos (Pickler, 2003). O material mais abundante é o oleoso, o qual apresenta capacidade adesiva de aglomerar areia ou pó de pedra, podendo formar uma massa de resíduo final entre 10 a 20 vezes maior que a inicial. Devido ao elevado teor de óleo, este tipo de material não pode ser simplesmente disposto em lagos ou diques, dando origem a um problema de relevância ambiental. Os principais materiais oleosos produzidos em refinarias de petróleo são apresentados na Tabela 1 (Amaral & Domingues, 1990).

Tabela 1 – Origem dos principais resíduos sólidos oleosos na indústria de petróleo e sua destinação atual.

Materiais	Origem	Destino atual
1 – Limpeza de tanques de petróleo	Regiões de produção, terminais e refinarias;	lagoas ou diques de borras.
2 – Limpeza de tanques de derivados	Refinarias, terminais e bases de distribuição;	lagoas ou diques de borras.
3 – Limpeza de Separadores Água-Óleo (SAO)	Regiões de produção, terminais, refinarias e bases de distribuição;	lagoas ou diques de borras.
4 – Limpeza de caixas e canaletas do sistema de efluentes	Regiões de produção, terminais, refinarias e bases de distribuição;	lagoas ou diques de borras.
5 – Material oleoso salino	Regiões de produção	Armazenamento em

	(dessalgadoras);	tambores, lagoas ou diques de borras.
6 – Cascalho oleoso de perfuração	de Distritos de perfuração;	Lagoas ou diques de borras.
7– Limpeza de equipamentos em geral	Regiões de produção e refinarias;	e lagoas ou diques de borras.

Fonte: Amaral & Domingues (1990)

No Brasil, a classificação dos resíduos sólidos é realizada de acordo com a NBR 10004. Nessa norma, os resíduos, quanto à origem podem ser domésticos, comerciais ou de fonte especiais, enquadrando-se neste último os industriais, radioativos, de portos, aeroportos, agrícolas e de serviços de saúde. Quanto aos riscos potenciais de contaminação do meio ambiente, os resíduos podem ser classificados em Classe I (tóxicos ou perigosos) ou Classe II (não perigosos), podendo este último ser subdividido em Classe IIA (resíduos não inertes) ou IIB (resíduo inerte) (ABNT, 2004).

Os materiais sólidos oleosos da indústria de petróleo, em sua maioria, são chamados tradicionalmente de borra oleosa (“*oil sludge*”), por suas características físico-químicas. A Norma N-2622 (PETROBRAS, 1998), define borra oleosa como um resíduo constituído pela mistura de óleo, sólidos e água, com eventual presença de outros contaminantes, normalmente classificados como Classe I.

A Bacia de Campos é responsável por cerca de 80% do petróleo produzido no Brasil (Guimarães, 2007). Segundo dados da Petrobrás (2003) são geradas cerca de 80 toneladas/mês de borra de petróleo no local. Este material é proveniente da separação, do óleo cru bruto de impurezas sólidas e líquidas nas plataformas marítimas e continentais. Segundo Alves (2003) no ano de 2003 foi registrada uma produção de 500 m³/mês de borras oleosas no Ativo de Produção Sergipe-Terra (ATP/ST), os quais foram acumulados em diques de borra de petróleo, localizados na área de tratamento e destinação final de resíduos daquela unidade operacional da Petrobrás.

A composição típica de amostras de borra de petróleo foi determinada por Aires (2003), Tabela 2. Segundo o autor, é comum, nas borras de petróleo expostas ao ar, a presença de água. Presentes na borra se encontram também de 4 a 7% de sedimentos (halita, calcita, caulinita e quartzo) sendo, o restante, constituído de hidrocarbonetos do petróleo.

Tabela 2 – Composição típica de Borra de Petróleo

Amostra de borra	1	2	3	4	5
Água (%)	55,35	50,32	49,40	45,73	38,69
Óleo (%)	36,02	42,88	43,60	47,84	55,40
Sedimento (%)	7,67	6,64	7,10	5,87	6,62

Fonte: Aires (2003).

Alves (2003) caracterizou as borras de petróleo de dois tipos de Separadores Água – Óleo (SAO's) no estado de Sergipe. As características inorgânicas e orgânicas (Hidrocarbonetos Totais do Petróleo - HTP e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos – HPA) das amostras brutas são apresentadas nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 3 – Características inorgânicas de amostras de borra de petróleo coletadas nos SAO's das Estações Nova Magalhães e Santa Bárbara, Sergipe.

Metais	Localidades	
	Nova Magalhães	Santa Bárbara
Arsênio	4,5 mg/kg	6,1 mg/kg
Selênio	ND	ND
Berílio	ND	ND

Vanádio	39 mg/kg	23 mg/kg
Chumbo	130 mg/kg	100 mg/kg
Cromo total	260 mg/kg	190 mg/kg
mercúrio	8,4 mg/kg	0,3 mg/kg

Fonte: Alves (2003).

ND – Não detectado.

Tabela 4 – Características orgânicas de amostras de borra de petróleo coletadas nos SAO's das Estações Nova Magalhães e Santa Bárbara, Sergipe.

Parâmetro	Localidades	
	Nova Magalhães	Santa Bárbara
TPH'S Total	50000 mg/kg	70000 mg/kg
HPA'S Total	68 mg/kg	103 mg/kg
Naftaleno	13 mg/kg	37 mg/kg
Acenaftileno	1 mg/kg	1 mg/kg
Acenafteno	3 mg/kg	4 mg/kg
Fluoreno	7 mg/kg	13 mg/kg
Fenantreno	23 mg/kg	34 mg/kg
Antraceno	2 mg/kg	2 mg/kg
Fluoranteno	2 mg/kg	ND
Pireno	4 mg/kg	3 mg/kg
Benzo(a)antraceno	3 mg/kg	1 mg/kg
Criseno	4 mg/kg	4 mg/kg

Benzo(b)fluoranteno	2 mg/kg	3 mg/kg
Benzo(k) fluoranteno	1 mg/kg	1 mg/kg
Benzo(a)pireno	ND	ND
Indeno(1,2,3-cd)pireno	1 mg/kg	ND
Dibenzo(a,h)antraceno	ND	ND
Benzo(ghi)perileno	2 mg/kg	ND

Fonte: Alves (2003).

ND – Não detectado.

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) possuem potencial carcinogênico e mutagênico. Devido à habilidade destes compostos migrarem no solo e na água, representam um perigo em potencial para as águas de superfícies e subterrâneas. Mesmo estando presentes diluídos em ambiente aquático, representam um grande perigo ao homem e a animais de vida aquática (SEABRA, 2001). Em geral os HPAs de baixo peso molecular, com 2 ou mais anéis benzênicos, tal como antraceno, fluoreno, naftaleno e fenantreno, não são classificados como carcinogênicos ao homem, mas apresentam significativa toxicidade e outros efeitos adversos aos organismos. Os compostos de alto peso molecular, com mais do que 4 anéis, como benzo(a)fenantreno, benzo(a)pireno e dibenzo(a,i)pireno são na maior parte considerados carcinogênicos (Annibal *et al.*, 2000), por vezes são mutagênicos, para uma ampla variedade de organismos, que incluem invertebrados, peixes, anfíbios, aves, mamíferos e o homem (USEPA, 1993). O Ministério da Saúde, através da portaria 518/2004, apresenta o padrão de potabilidade para substâncias químicas orgânicas que representam risco à saúde. Segundo esse documento, o valor máximo permitido de benzo(a)pireno em água de abastecimento público é de 0,7 µg/L.

2.0 Pirólise de resíduos da indústria de petróleo

A gestão adequada dos resíduos sólidos produzidos em processos industriais vem se tornando preocupação crescente na sociedade moderna. Embora significativo avanço tenha ocorrido nas últimas décadas com respeito à redução da geração de resíduos, principalmente nos países desenvolvidos, a solução para os problemas desses rejeitos constitui ainda um dos maiores desafios da humanidade para o século XXI (Cassini, 2003). A borra de petróleo gerada em refinarias representa um resíduo de difícil tratamento e disposição final para a indústria petrolífera. Várias tecnologias estão sendo desenvolvidas e representam alternativas viáveis para o tratamento e aproveitamento desse resíduo. Dentre essas alternativas, citam-se os tratamentos térmicos por pirólise, gaseificação e incineração, a reciclagem da borra com a sua incorporação à massa argilosa para a fabricação de blocos cerâmicos a construção civil.

A pirólise tem muitas vantagens comparadas as outras alternativas. No processo pirolítico de borra de petróleo são gerados produtos, de valores agregados, que podem ser usados, tais como óleo, gases e carvão, como fonte de combustíveis ou em outros usos relacionados à própria indústria petroquímica (Karayildirim *et al.*, 2006).

A pirólise tem sido estudada como a alternativa para o aproveitamento dos resíduos da indústria de petróleo. EL HARFI *et al.*, (1999) pirolisaram borra de petróleo usando gás nitrogênio e vapor de água como gases carreadores. As diferenças observadas em termos de rendimento e da composição do óleo obtido, indicam que a pirólise realizada com o vapor de água apresentou um maior rendimento em óleo, sendo este constituído de substâncias parafínicas. Segundo os autores, o vapor pode colaborar para uma maior evaporação do óleo presente na borra, evitando assim a formação de coque. Foi observado que aumentando a taxa de fluxo de vapor d'água acontece um aumento no rendimento total e de substâncias tais como parafinas, aromáticas e asfaltenos com diminuição de formação de compostos polares e de quantidade de enxofre no resíduo líquido. Um outro parâmetro de processo estudado é a temperatura, nesse sentido Nazzal (2001) desenvolveu estudos em um reator de leito fixo com as temperaturas do processo oscilando entre

673 e 893 K e utilizando nitrogênio e a mistura de nitrogênio e vapor como gás carreador. Na fração gasosa os seguintes gases foram analisados: H₂, CO, CO₂ e hidrocarbonetos de C₁ a C₄. Os resultados da pesquisa mostram que para ambas as atmosferas em estudo, com o aumento da temperatura do leito de 673 a 793 K observou-se um aumento no rendimento da fração oleosa e da razão alceno/alceno.

A determinação de metais pesados em borras de petróleo e no bio-óleo obtido a partir da aplicação da pirólise foi estudada por Pickler *et al.*, (2003), nesse estudo os autores identificaram uma redução na concentração de metais no bio-óleo, o que mostrou que o processo poderá ser uma alternativa para se efetuar o tratamento do resíduo da borra de petróleo, obtendo no final uma fase líquida com considerável poder calorífico, Tabela 5.

Tabela 5 – Concentrações de Níquel e Vanádio em amostra de petróleo bruto e óleo obtido por processo de conversão térmica a 653 K.

Amostra	Concentração de Metais (ppm)	
	Níquel	Vanádio
Petróleo bruto	8	22
Óleo de conversão térmica	< 1	< 5

Fonte: Adaptado de Pickler *et al.*, (2003).

Oliveira (2006) caracterizou os resíduos provenientes da atividade de exploração e produção de petróleo e gás *offshore* por meio de ensaios de caracterização de classes poliméricas e de análises térmicas. As amostras de resíduos *offshore*, depois de caracterizadas, foram submetidas à pirólise em atmosfera inerte a 723 K. Os líquidos pirolíticos obtidos por esse tratamento térmico foram caracterizados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/EM) com o objetivo de se identificar os principais compostos presentes, sendo as parafinas e olefinas encontradas em maiores concentrações.

LIU *et al.*, (2008) estudaram o efeito da temperatura no processo de pirólise de borra de petróleo na China e no rendimento de obtenção das frações líquida e gasosa. Foi observado que, com o aumento da temperatura do processo de 623 para 823 K, o rendimento das frações sólidas, líquidas e gasosas variaram de 67,00% - 56,00%, 25.60%–32.35%, e 7.40%– 11.65%, com poderes caloríficos correspondentes variando entre 34.4– 13.8 MJ/kg, 44.41–46.6 MJ/kg, e 23.94–48.23 MJ/Nm³, respectivamente. Segundo a pesquisa, a melhor temperatura encontrada para a conversão da fase sólida para as fases líquidas e gasosas foi a de 773 K. A fase líquida obtida nesse estudo era formada principalmente por alcanos e alcenos (C5–C29), e a fase gasosa era constituída basicamente por hidrocarbonetos (C1 – C4) , H₂, CO e CO₂.

A fase gasosa da pirólise de borra de uma refinaria de petróleo localizada no norte Taiwan, foi caracterizada por CHANG *et al.*, (2000). Segundo os pesquisadores o poder calórico de 44,7 MJ/Kg foi encontrado para a borra em base seca e o valor de 24,6 MJ/Kg em base úmida. A borra estudada, em base úmida, contém aproximadamente 39.15, 1.88 e 58,97 % de umidade, cinzas e substâncias combustíveis, respectivamente. Em base seca contém 83,94% de C elementar, o que sugere que a borra pode ser um valioso recurso. Tal processo de pirólise foi conduzido utilizando como gás carreador o nitrogênio a uma temperatura de 378-873 K. Segundo os autores, as reações de pirólise são complexas e significativas a temperaturas entre 450-800K. Na pirólise da borra foram obtidos os rendimentos de (69,63%) para o óleo líquido, (3,57%) para os produtos gasosos e (13,7%) para os resíduos sólidos, sendo que houve uma recuperação de 86,3% da borra na forma de produtos pirolíticos. Os produtos líquidos obtidos no processo apresentaram poder calorífico de 45,4 MJ/Kg. Os principais produtos gasosos caracterizados (gases não condensáveis a 298K) foram CO₂, hidrocarbonetos, H₂O e CO com os seguintes rendimentos (50,88%), (25,23%), (17,78%) e (6,11%) respectivamente. Os hidrocarbonetos formados consistiram principalmente em parafinas e olefinas de baixo peso molecular (C1-C2, 51,61%), sendo 713K a temperatura de máxima produção de hidrocarbonetos. Antes de 663K não é detectada a presença de CO e a

formação de hidrocarbonetos pode ser negligenciada antes de 538K. Sete grupos de hidrocarbonetos foram detectados na fração gasosa (**Tabela 6**).

Tabela 6 – Rendimento dos sete grupos de hidrocarbonetos presentes na fração gasosa

Hidrocarbonetos presentes na fração gasosa	Rendimento (%)
C1-2	51,61
C6	17,92
C5	11,53
C3-4	9,24
C7	7,29
C8	2,34
C9	0,04

Fonte: CHANG *et al.*, (2000).

As concentrações de benzeno (B), tolueno (T), etilbenzeno (E) e xileno (X) foram determinadas na fração gasosa obtida no processo, Tabela 7. O benzeno foi o composto encontrado em maior concentração (63,19% da massa total).

Tabela 7 – Rendimento dos grupos de hidrocarbonetos presentes na fração gasosa

Gases BTEX	Concentração (µg/L)	Percentual (%)
benzeno	158,39	63,19
tolueno	73,75	29,42
etilbenzeno	8,59	3,43
iso-xileno	9,92	3,96

CHANG *et al.*, (2000).

3.0 Catálise em processos de tratamento térmico de Borra de Petróleo

Diversos catalisadores estão sendo utilizados nos processos de tratamento térmico de borra de petróleo, visando-se obter um maior rendimento de obtenção das frações líquida e gasosa, visto que são as frações com maiores poderes caloríficos (Shie *et al.*, 2003).

WILLIAMS (2001) estudou a influência do uso de zeólito na catálise de pirólise de borra de petróleo do nordeste do Paquistão, em atmosfera de nitrogênio. Para isso foram feitos dois experimentos, um com a presença do catalisador e o outro sem o zeólito, sendo assim considerado o experimento controle. O tamanho dos poros do catalisador era de 5,5 Å e sua área superficial de 300 m²/g. A temperatura final de 793 K era mantida por 1 hora e a taxa de aquecimento do processo era de 283 K/min. A influência do tempo de residência do vapor também na catálise foi investigada. Nesse estudo foram determinados os rendimentos e a composição dos gases antes e após catálise. Além disso, foram investigados os conteúdos de nitrogênio total, enxofre e hidrocarbonetos aromáticos no óleo obtido. Os resultados mostram que os rendimentos de obtenção de óleo após catálise foram reduzidos, e conseqüentes elevados rendimentos de conteúdos de gases e coque. Os principais gases obtidos na pirólise da borra foram CO₂, CO, H₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈ e outros hidrocarbonetos gasosos em menores concentrações. O principal papel do catalisador era converter longas cadeias de alcanos e alcenos presentes no óleo para compostos de baixo peso molecular, de cadeias curtas tais como algumas espécies alquil e iso substituídos e hidrocarbonetos aromáticos. O total de nitrogênio e enxofre foi reduzido no conteúdo do óleo com o emprego do catalisador. A influência do longo tempo de residência do vapor estava relacionada com um aumento na formação de hidrocarbonetos aromáticos, redução de compostos de nitrogênio e enxofre no óleo obtido na pirólise.

Shie *et al.*, (2003) utilizaram borra de petróleo de uma refinaria localizada em Taiwan durante o processo de pirólise, na presença de atmosfera de nitrogênio. Nesse estudo foi avaliada a influência de compostos de sódio e potássio, utilizados como catalisadores do processo pirolítico. Os catalisadores foram divididos em dois grupos: (1) compostos de sódio (NaOH, NaCl e Na₂CO₃), e (2) compostos de

potássio (KCl, KOH e K_2CO_3). A temperatura final do processo foi de 740 K e a fase orgânica líquida era coletada numa faixa de temperatura de 378 a 740 K em todas as situações experimentais. A massa do catalisador representava 10% da massa de borra. Os maiores rendimentos da fase líquida orgânica foram observados nos experimentos que empregaram os catalisadores KCl (73,13%) e Na_2CO_3 (72,19), Figura 1. O KOH foi o catalisador que proporcionou a menor recuperação da fase líquida orgânica (60,38%).

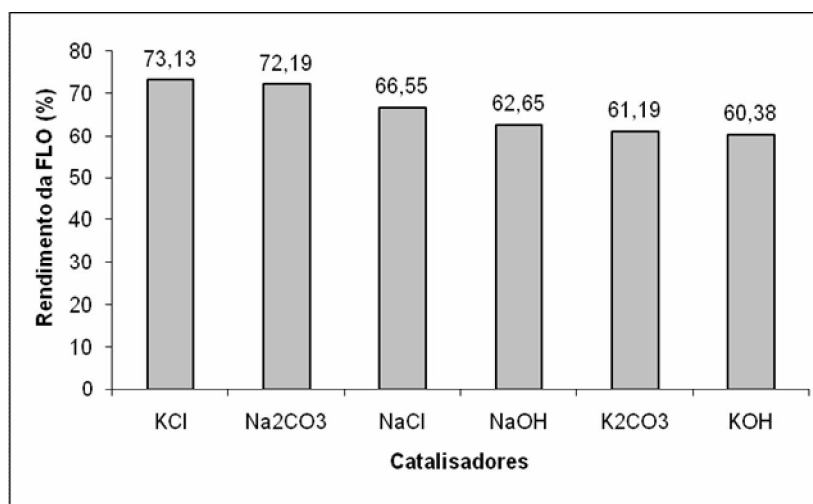


Figura 1 – Rendimento da Fração Líquida Orgânica, obtida através de pirólise de borra de petróleo, utilizando de catalisadores inorgânicos, numa faixa de temperatura de 378 a 740 K (adaptado de Shie *et al.*, 2003).

Shie *et al.*, (2003) pesquisaram a influência de compostos de alumínio e ferro na catálise de pirólise de borra de uma refinaria de petróleo, em atmosfera de nitrogênio. Os catalisadores empregados foram Al, Al_2O_3 , $AlCl_3$, Fe, Fe_2O_3 , $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $FeCl_3$ e $Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$. A taxa de aquecimento empregada no processo foi de 5,2 K/min e utilizaram uma massa de 1000 mg de borra e 100 mg de cada catalisador para todos os experimentos. 740 K era a temperatura final do processo e o bio-óleo era coletado numa faixa de temperatura de 378 a 740 K em todas as situações experimentais. Para o aumento de conversão, os catalisadores atuaram com maior eficiência na seguinte ordem: $Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O > Fe_2O_3 > AlCl_3 >$

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{FeCl}_3 > \text{Al} > \text{Fe}$. Em se tratando do rendimento da fração líquida do processo, foi verificado que os catalisadores aumentaram a quantidade líquida na ordem: $\text{Al} > \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} > \text{Fe} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{FeCl}_3 > \text{AlCl}_3 > \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} > \text{Al}_2\text{O}_3$.

Wang *et al.*, (2007) estudaram pirólise de borras de tanques de armazenamento de refinarias de petróleo em diferentes condições: (1) taxas de aquecimento entre 278 e 293 K/min; (2) presença de diferentes tipos de catalisadores (NaOH e CuO) e (3) temperaturas finais do processo entre 673 e 973 K. O reator pirolítico de quartzo foi mantido em atmosfera de nitrogênio gasoso a uma vazão de 100 mL/min. A maior recuperação da fase orgânica (óleo) aconteceu quando se aplicou uma taxa de aquecimento de 283 K/min a uma temperatura final do processo de 773 K. Na temperatura de 973 K, observou-se a menor concentração da fase sólida e a maior concentração da fase gasosa, o que mostra uma maior conversão da fase sólida em fase gasosa com o aumento da temperatura do processo. Essa elevação de temperatura não favoreceu a recuperação da fase orgânica. Para se verificar a influência da catálise nesse processo, a amostra de borra era misturada com os catalisadores, e então pirolisada a uma temperatura final de 773 K. A massa de cada catalisador representava 3% da massa da amostra de borra de petróleo. Os resultados mostram que a presença dos compostos NaOH e CuO não influenciou no aumento da recuperação da fase oleosa, mas estimulou a produção de um maior rendimento da fase gasosa.

Considerações finais

As variáveis empregadas na pirólise da borra de petróleo, 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 pirólise da borra realizada em atmosfera de vapor de água pode proporcionar a obtenção de um maior rendimento do óleo, este constituído de substâncias parafínicas. Os resultados, aqui apresentados, mostram que o

tratamento térmico por pirólise é uma alternativa ambientalmente correta a ser empregada no reaproveitamento dos resíduos sólidos da indústria de petróleo (borra e outros óleos). As frações líquida e gasosa obtidas durante o processo apresentam elevados poderes caloríficos que podem ser reaproveitados no próprio processo pirolítico ou entre outras atividades na própria indústria. O resíduo sólido gerado durante o processo também pode ser reaproveitado na construção civil. Sendo assim, a pirólise pode ser considerada uma forma adequada de se aproveitar o potencial energético da borra de petróleo, além de ser uma alternativa viável para se eliminar os impactos ambientais causados por esse resíduo altamente poluidor.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

NAZZAL, J.M. (2001). **Gas evolution from the pyrolysis of Jordan oil shale in a fixed-bed reactor**. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Volume 65, Número 3.

AMARAL, S. P.; DOMINGUES, G.H. (1990). **Aplicação de resíduos oleosos na fabricação de materiais cerâmicos**. In: Anais do Congresso Brasileiro de Petróleo. São Paulo. p 1-13.

ALVES, M. R. F. V. (2003). **Reciclagem de borra oleosa: Uma contribuição para a gestão sustentável dos resíduos da indústria de petróleo em Sergipe**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Sergipe. 191p.

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

WANG, Z., GUO, Q., LIU, X., CAO, C. (2007). **Low temperature pyrolysis characteristics of oil sludge under various heating conditions.** Energy Fuel 21, 957-962p.

MENEDEZ, J.A., INGUANZO, M., DOMINGUEZ, A., PIS, P.P. (2004). **Microwave pyrolysis of sewage sludge: Analysis of the gas fraction.** JOURNAL OF ANALYTICAL AND APPLIED PYROLYSIS 71: 657-667.

SEABRA, P. N. (2001). **Uso de biorremediação em áreas impactadas pela indústria do petróleo.** Embrapa Meio Ambiente, p 41-59.

PETROBRAS - PETRÓLEO BRASILEIRO SA N-2622 (1988). **Classificação, armazenamento temporário, transporte, tratamento e disposição de resíduos sólidos oleosos.** Rio de Janeiro, RJ.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004 (1987). **Resíduos sólidos – Classificação.** Rio de Janeiro, RJ.

LIU, J., SONG, W., NIE, Y. (2008). **Effects of temperature on pyrolysis products of oil sludge.** Environ. Sci. Engin. China 2008, 2(1): 8–14.

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

PICKLER, A. C., AIRES, J. R., SOBRAL, L. G., RIEHL, CARLOS A. (2003). **Study on nickel and vanadium removal in thermal conversion of oil sludge and oil shale sludge.** Journal of Physique IV – France, Volume 107 - p. 1255-1258.

OLIVEIRA, M. L. (2006). **Caracterização e pirólise dos resíduos da Bacia de Campos: Análise dos resíduos da P-40.** Dissertação de Mestrado. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. 192p.

SHIE, J., CHANG, C., LIN, J., LEE, D., WU, C. (2002). **Use of inexpensive additives in pyrolysis of oil sludge.** *Energy & Fuels*, 16, 102-108p.

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

PETROBRAS - PETRÓLEO BRASILEIRO AS. (2000). **Reciclagem de pneus.** Petrobras/SIX internal report.

SUELVE, I; MOLINER, R e LÁZARO, M. J. (2000). **Synergetic effects in the co-pyrolysis of coal and petroleum residue: Influences of coal mineral matter and petroleum residue mass ration.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.55, p.29-41.

ALI, M. F. e SIDDIQUI, M. N. (2005). **Thermal and catalytic decomposition behavior of pvc mixed plastic waste with petroleum residue.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.74, p.282-289.

EL HARFI, K., MOKHLISSE, A., BEN CHANÂA, M. (1999). **Effect of water vapor on the pyrolysis of the Moroccan (Tarfaya) oil shale.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v.48, p. 65–76.

WILLIAMS, P. T. & CHISHTI, H. M. (2001). **Influence of residence time and catalyst regeneration on the pyrolysis–zeolite catalysis of oil shale.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v.60, p. 187–203.

USEPA – ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1993). **Provisional guidance for quantitative risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons.** WASHINGTON, DC.EPA-600/R-93-089.

ANNIBAL, D. P. N., MOREIRA, J. C., DIAS, A. E. X.O., ARBILA, G., FERREIRA, L. F. V., OLIVEIRA, A. S., BAREK, J. (2000). **Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): Uma revisão metodológica.** QUÍMICA NOVA, 23 (6), 765-773.

OLIVEIRA, S. H. (2002). **Avaliação do uso de borra oleosa processada em sistema de impermeabilização de aterros.** Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

GUIMARÃES, A. K. V. (2007). **Extração do óleo e caracterização dos resíduos da borra de petróleo para fins de reuso.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 154p.

AIRES, J. R. (2002). **LTC no manejo de borra de petróleo**. Tese de Doutorado. Universidade Federal Fluminense. 125p.

**XVIII Congresso Chileno de Engenharia Sanitária e Ambiental –
Púcon/Chile, 23 a 25 de novembro de 2009**

**Caracterização Físico-Química de Lodo de Esgoto Doméstico da ETE Vila
União, em Palmas, Região Norte do Brasil**

Gláucia Eliza Gama Vieira

Química, Doutora em Química Orgânica (UFF), Professora Adjunta da Universidade Federal do Tocantins (UFT). Coordenadora do Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassas e Biocombustíveis - LEDBIO (UFT).*

Marcelo Mendes Pedroza

Químico Industrial, Mestre em Engenharia Sanitária e Ambiental (UFPB), Doutorando em Engenharia Química (UFRN). Professor do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Tocantins (IFTO).

Arilza de Castilho Pickler

Graduada em Física e Química, Especialista em Química Orgânica (UFRJ). Mestre em Química Analítica (UFRJ). Consultora Técnica do Centro de Pesquisas da Petrobras – CENPES.

Edina Ruth Mendes Leal

Engenheira Ambiental. Mestranda em Agroenergia (UFT). Técnica do Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassas e Biocombustíveis - LEDBIO (UFT).

Cleide da Cruz Milhomen

Bióloga. Técnica do Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassas e Biocombustíveis - LEDBIO (UFT).

* Universidade Federal do Tocantins, Laboratório LEDBIO, Avenida NS 15, Quadra 109 Norte, Palmas (TO), Brasil, CEP: 77020-120, email: glau.eliza@ig.com.br

Este trabalho tem como tema Resíduo Sólidos: Coleta, Reciclagem, Tratamento e Disposição Final (Tema V). A apresentação será na modalidade Oral.

Palavras-chave: Lodo de Esgoto, caracterização química, reator UASB.

Caracterização Físico-Química de Lodo de Esgoto Doméstico da ETE Vila União, em Palmas, Região Norte do Brasil

1.0 Introdução e Objetivo do Trabalho

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, e por essa razão também denominado de biossólido (Andreoli *et al.*, 2006).

Este trabalho teve como objetivo determinar as características físico-químicas do lodo doméstico produzido em reator UASB da ETE Vila União, em Palmas, Tocantins.

2.0 Materiais e Métodos

2.1 A Estação de Tratamento de Esgotos Vila União, Palmas-TO

A Estação de Tratamento de Esgotos (ETE) denominada Vila União, localizada no bairro Vila União, na cidade de Palmas (Tocantins), é de responsabilidade da Companhia de Saneamento do Tocantins (Saneatins). O sistema de esgotamento é composto por rede coletora, tratamento preliminar, estação elevatória, reator UASB e Lagoa Facultativa (**Figura 1**).

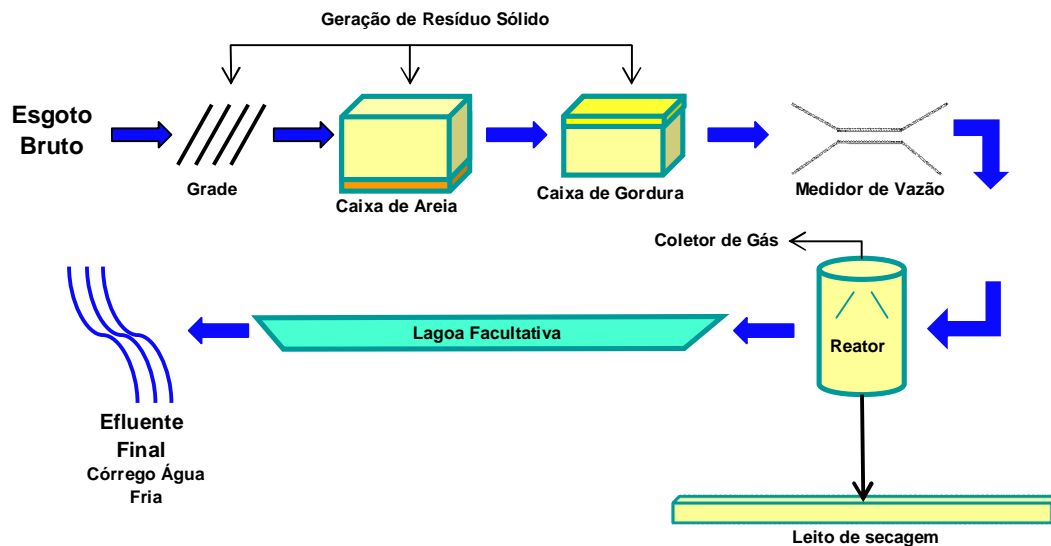


Figura 1 – Desenho esquemático da ETE Vila União, localizada em Palmas, Tocantins.

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 e areia, com mecanismos básicos de ordem física. No gradeamento ficam retidos os materiais sólidos de maiores dimensões tais como: latas, preservativos, garrafas plásticas, sacos, panos, papelão, etc.

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

Após tratamento preliminar, o esgoto é conduzido a uma estação elevatória, que tem como finalidade, bombear esgoto bruto, através do conjunto motor-bomba, até o reator UASB.

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 2**) 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. Esse reator tem um volume de 3128 m³, altura de 7,8 metros e um diâmetro de 22,6 metros.



Figura 2 – Tratamento Biológico no Reator UASB da ETE Vila União, Palmas, Tocantins. O Efluente do reator UASB é lançado numa lagoa facultativa (**Figura 3**), que representa a última etapa do tratamento biológico da ETE Vila União. Essa lagoa tem 220 metros de

comprimento, 110 metros de largura e 1,5 metros de profundidade. A entrada de esgoto nessa lagoa se dá através de três pontos, localizados na sua parte superior. O tratamento biológico na lagoa facultativa se dá 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 3 – Lagoa Facultativa da ETE Vila União, Palmas, Tocantins.

Os resíduos sólidos gerados no tratamento preliminar são tratados com cal e dispostos em valas localizadas numa área da própria estação. O lodo biológico produzido no reator UASB é lançado em leitos de secagem (**Figura 4**) que tem por finalidade 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. Os leitos de secagem da ETE Vila União também são empregados para o tratamento de lodos provenientes da ETE Prata (lodo aeróbio) e da ETE Brejo Comprido (lodo misto). O lodo da ETE Prata recebe a cal para sua estabilização, já o lodo da ETE Brejo Comprido é rico em sulfato ferroso, que é a substância utilizada naquela ETE para a remoção de nutrientes do esgoto.



Figura 4 – Tratamento do lodo biológico em leitos de secagem da ETE Vila União, Palmas, Tocantins.

2.2 Coleta das amostras de lodo doméstico na ETE Vila União, Palmas-TO

A coleta do lodo residual da ETE Vila União, Palmas-TO foi realizada de acordo com a norma técnica NBR 10.004. A área de coleta (local da ETE onde são armazenados os lodos retirados do leito de secagem) foi dividida em 6 subáreas iguais, de onde foram retiradas quantidades iguais do lodo, até uma profundidade de 15 cm, que foram então misturadas, formando a amostra composta. A coleta do lodo com adição de óxido de cálcio (LD5), foi realizada em 4 horários diferentes, com um intervalo de 10 minutos entre uma coleta e outra, o lodo sem adição de óxido de cálcio (LD6) foi coletado em 3 horários diferentes, com um intervalo de 20 minutos entre uma coleta e outra e o lodo com cloreto férrico (LD7), foi coletado em apenas um horário, conforme **Figura 5**.



Figura 5 – Coleta de lodo anaeróbico de leitos de secagem da ETE Vila União, Palmas, Tocantins.

2.3 Teor de umidade das amostras de lodo residual, com adição de óxido de cálcio (LD-5), sem adição de óxido de cálcio (LD-6 e LD-8) e com cloreto férrico (LD-7), da ETE Vila União, Palmas-TO

A determinação do teor de umidade do lodo residual da ETE Vila União, Palmas-TO, com óxido de cálcio (LD5), sem óxido de cálcio (LD6) e com cloreto férrico (LD7) foi realizada de acordo com o método ASTM D 3173-85.

Assim, 1 g da amostra de lodo em triplicata foi adicionada a um cadinho de porcelana com peso constante pré-determinado e aquecido em estufa à temperatura de 110 °C durante uma hora consecutiva, em seqüência o cadinho foi colocado em um dessecador por 15 minutos e pesado.

2.4 Teor de cinzas das amostras de lodo residual, com óxido de cálcio (LD-5), sem óxido de cálcio (LD-6 e LD-8) e com cloreto férrico (LD-7), da ETE Vila União, Palmas-TO

A determinação do teor de cinzas do lodo residual da ETE Vila União, Palmas-TO, com óxido de cálcio (LD5), sem óxido de cálcio (LD6) e com cloreto férrico (LD7) foi realizada segundo o método ASTM D 2415-66, e tem como objetivo determinar a percentagem em massa do material inorgânico presente em uma determinada amostra e pode ser aplicado à fração sólida obtida por pirólise como um indicativo do teor de metais (LUTZ *et al*, 1998).

Sendo assim, uma amostra em triplicata (4g) foi adicionada a um cadinho de porcelana com o peso constante pré-determinado e aquecido em mufla a 900 °C até atingir peso constante, sendo em seguida colocado em uma estufa a 110 °C e logo após em um dessecador por 10 minutos e pesado.

3.0 Resultados e Discussão

3.1 Clima no estado do Tocantins

O clima predominante no estado do Tocantins é o tropical úmido e sub úmido, condicionado, fundamentalmente, pela ampla extensão latitudinal. As temperaturas médias anuais variam entre 24 e 28 °C, nos meses de chuva (outubro a abril) e entre 28 e 35 °C, na estação seca (maio a setembro). As temperaturas máximas ocorrem geralmente no mês de agosto, alcançando até 38 °C. Mais de 70% da precipitação total ocorrem de novembro a março (Tundisi, 2006).

3.2 Coleta das amostras de lodo doméstico na ETE Vila União, Palmas-TO

A coleta de lodo com cloreto férrico foi realizada em setembro de 2008, no período da tarde, e a coleta de lodo com e sem óxido de cálcio (CaO) foi realizada em abril de 2008, também no período da tarde.

3.3 Teor de umidade e cinzas das amostras de lodo da ETE Vila União, Palmas-TO

Conforme pode ser notado na **Tabela 1**, o lodo que apresentou maior teor médio de umidade foi o LD6, que se deve ao fato da coleta ter sido realizada no período de chuvas.

O menor valor observado de umidade no lodo com óxido de cálcio (LD5) foi de 28,6% e o maior deles 30,6%. As amostras de lodos sem óxido de cálcio (LD6) apresentaram umidade que se situaram entre 7,3 e 50,9%. O lodo LD7 (com cloreto férrico) apresentou umidade média igual a 3,1 %. Pesquisa desenvolvida por Silva (2004) reporta valor de umidade de lodo anaeróbico de esgoto doméstico em torno de 60% com 20 dias de desidratação em leitos de secagem.

O desaguamento do lodo é uma operação que diminui o volume do lodo em excesso por meio da redução de seu teor de água. As principais razões para que ocorra a desidratação são a redução no custo de transporte para a disposição final, redução do volume para a disposição em aterros ou em outros usos, melhoria das condições de manejo da biomassa e aumento do seu poder calorífico (van Haandel, 2003).

A secagem do lodo provoca enorme impacto nos custos de disposição. Quando o lodo é desidratado de uma concentração de 2% para 20% de sólidos, seu volume é reduzido em 90% (Cassini, 2003).

A seleção dos processos de secagem apropriados requer considerações do pré-tratamento e da disposição final do lodo, pois diferentes concentrações de sólidos são obtidas a partir de diferentes processos de secagem. A secagem pode ser realizada por intermédio de processos naturais de secagem como os leitos de secagem ou lagoas de lodos ou através de processos mecânicos como filtro a vácuo, filtro-prensa ou centrífugas (Metcalf e Eddy, 2002).

Tabela 1 – Teor médio de umidade das amostras de lodos coletadas na ETE Vila União, Palmas (TO)

Tipo de Lodo	Umidade – valor médio (%)	Desvio Padrão (%)
Lodo com óxido de cálcio (LD5)	29,6	0,8
Lodo sem óxido de cálcio (LD6)	46,5	4,6
Lodo com cloreto férrico (LD7)	3,1	1,9

Os lodos que apresentaram maior teor de cinzas foram o LD5 (51,6 %) e o LD7 (87,2 %). O lodo LD5 é um lodo do tipo aeróbio produzido na ETE Prata, que para ser devidamente estabilizado quimicamente, recebe a adição de óxido de cálcio (CaO), o que propicia um alto valor de cinzas nesse tipo de lodo. A cal evita a produção de maus odores e afasta a presença de insetos e roedores a esse resíduo. O lodo LD7 é proveniente da ETE Brejo Comprido. Essa ETE possui tratamento terciário, ou seja, essa estação é utilizada para remoção adicional de nutrientes do esgoto. O coagulante empregado é o cloreto férrico (FeCl₃). Em se tratando de valores médios, o menor teor de cinzas foi detectado no lodo LD6 e o maior valor foi observado no lodo LD7, conforme **Tabela 2**.

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). Além do processo químico, a estabilização do lodo se dá através dos seguintes processos: digestão aeróbia, digestão anaeróbia, compostagem e estabilização térmica (Luduvic, 2001).

A calagem associa a ação de altos valores de pH ao calor gerado pelas reações químicas de hidratação da cal na estabilização do lodo. A compostagem e a calagem são métodos bastante difundidos, principalmente por seus baixos custos e facilidades de manuseios. No

entanto, apresentam um inconveniente relacionado ao aumento da quantidade ou volume final do produto, pois nos dois processos de higienização do lodo, ocorre a adição de outros resíduos ao lodo a ser disposto.

Tabela 2 – Teor médio de cinzas das amostras de lodos coletadas na ETE Vila União, Palmas (TO)

Tipo de Lodo	Cinzas – valor médio (%)	Desvio Padrão (%)
Lodo com óxido de cálcio (LD5)	51,6	6,8
Lodo sem óxido de cálcio (LD6)	26,5	1,8
Lodo com cloreto férrico (LD7)	85,1	2,1

3.4 Aproveitamento de lodos de esgotos

O tratamento e disposição de lodo devem ser geridos para minimizar problemas ambientais como odor e lançamento no ambiente de contaminantes e patógenos (Metcalf & Eddy, 2002). 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.

O tratamento térmico por pirólise é uma alternativa ambientalmente correta a ser empregada no reaproveitamento de biossólidos. As frações líquida e gasosa obtidas durante o processo apresentam elevados poderes caloríficos que podem ser reaproveitados no próprio processo pirolítico. O resíduo sólido gerado durante o processo também pode ser reaproveitado na construção civil (Vieira, 2004).

4.0 CONCLUSÕES

As amostras de lodo (LD5 e LD6) foram as que apresentaram maior teor de umidade, uma vez que as coletas foram realizadas próximo ao período de chuvas na região. E a amostra

de lodo (LD7) foi a que apresentou menor teor de umidade, uma vez que o lodo retirado do local de coleta havia passado por um longo período de exposição ao sol.

Os lodos LD5 e LD7 foram os que apresentaram maior teor de cinzas devido a alta concentração de (CaO) no primeiro e de cloreto férrico no segundo.

5.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

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

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

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

TUNDISI, J. E. M. (2006). **Indicadores da Bacia Hidrográfica para Gestão Integrada dos Recursos Hídricos. Estudo de Caso: Bacia Hidrográfica do Médio Tocantins (TO).** Tese de Doutorado. Universidade de São Carlos (SP), 152p.

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

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

CASSINI, S. T. (2003). **Digestão de resíduos orgânicos e aproveitamento do biogás**. Editora ABES (Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental), Rio de Janeiro, 210 p.

VAN HAANDEL (2006). **PRODUÇÃO, COMPOSIÇÃO E CONSTITUIÇÃO DE ESGOTO**. In: Biossólidos – Alternativas de Uso de Resíduos de Saneamento. ABES, Rio de Janeiro, 417p.

SILVA, K. K. B. (2004). **Avaliação do desempenho de sistema de tratamento aeróbio e anaeróbio e das características do lodo de esgoto doméstico**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Pernambuco, 132p.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)