

# Tratamento, caracterização e obtenção de bio-óleo combustível a partir da pirólise termocatalítica de lodo de esgoto doméstico – uma revisão <sup>1</sup>

Glaucia Eliza Gama Vieira <sup>2</sup>

Gerso Pereira Alexandre <sup>3</sup>

## Resumo

Na tentativa de minimizar os problemas ambientais, em relação ao lodo de esgoto, têm sido estudadas diversas maneiras para converter aquele resíduo em algum tipo de matéria-prima ou fonte de energia. O lodo pode ser utilizado como matéria-prima na produção de energia. Através da pirólise, quatro frações são geradas: líquida aquosa, orgânica, sólida e gasosa. A gama de substâncias agregadas ao lodo pode ser convertida com a pirólise, por vários mecanismos reacionais, durante as etapas do processo. Essas substâncias dão características únicas às frações combustíveis, formadas principalmente por hidrocarbonetos de cadeias longas. Além disso, as formas de tratamento usadas na matéria-prima também devem ser consideradas, bem como o modelo de reator de pirólise a ser empregado, a fim de maximizar o rendimento de combustível. Neste estudo, um levantamento bibliográfico sobre as características químicas e físico-químicas de lodo de esgoto foi feito, e as formas e as condições dessa pirólise foram consideradas para a produção de bio-óleo.

**Palavras-chave:** Bio-óleo. Lodo de esgoto. Pirólise.

## Abstract

*In order to minimize the environmental problems in relation to sewage sludge, there have been studied several ways to convert that residue into some kind of raw material or energy resource. The sewage sludge can be used as raw material in the energy production. Through pyrolysis, four fractions are generated: aqueous liquid, organic, solid and gaseous. The range of substances added to the sludge can be converted into pyrolysis by several reaction pathways during the process stages. These substances give unique characteristics to the fuel fractions formed mainly by long-chain hydrocarbons. Furthermore, forms of treatment used in the raw material have also to be considered, as well as the model of the pyrolysis reactor to be employed, in order to maximize fuel efficiency. In this study, a bibliographic survey on chemical and physico-chemical characteristics of sewage sludge was done, and the forms and conditions of this pyrolysis were considered to produce bio-oil.*

**Keywords:** Bio-oil. Sewage sludge. Pyrolysis.

<sup>1</sup> Este artigo é o primeiro capítulo da dissertação de Mestrado do Programa de Pós-graduação em Agroenergia, em Processos de obtenção de biocombustíveis, avaliação e aproveitamento de resíduos na Universidade Federal do Tocantins (UFT), Palmas, Tocantins (TO), Brasil. Sob a orientação da Prof. Dra. Glaucia Eliza Gama Vieira. A dissertação foi defendida em 05.07.2013.

<sup>2</sup> Doutora em Química pela Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro e coordenadora do Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustíveis (LEDBIO) na Universidade Federal do Tocantins (UFT), professora adjunta e pesquisadora da UFT, Palmas, Tocantins (TO). E-mail: glaucia.vieira@pq.cnpq.br

<sup>3</sup> Mestre em Agroenergia pela Universidade Federal do Tocantins (UFT), Palmas, Tocantins (TO) e técnico de Laboratório/Química no Laboratório do curso de Química, Campus Araguaína, Tocantins (TO). E-mail: gersoquimicoalexandre@gmail.com

## 1 Introdução

O volume de lodo de esgoto doméstico, gerado nas Estações de Tratamento de Esgotos (ETE's), tem despertado a atenção da sociedade moderna, porque o aumento do número de residências ligadas às redes coletoras e de tratamentos tem, conseqüentemente, aumentado a produção do mesmo. Estima-se que a produção de lodo de esgoto no Brasil atinja até 220 mil t.ano<sup>-1</sup> em matéria seca (VIEIRA *et al.*, 2011; PEDROZA *et al.*, 2010a). No entanto, acredita-se que seja possível aumentar essa quantidade em até quatro vezes, ou seja, o Brasil tem capacidade de produzir até 880 mil ton.ano<sup>-1</sup> (ANDREOLI, 2002 *apud* PEDROZA *et al.*, 2010b).

O lodo produzido nas ETE's pode ser dividido em três grupos: lodo primário, lodo secundário que pode ser aeróbio ou anaeróbio e lodo químico. Os produtos de cada etapa do processo dependem das características do tratamento e do efluente. O produto sólido normalmente é composto por 60-80% de matéria orgânica em lodo primário, 70% em lodo ativado e 40-50% em lodo digerido (CHUDOBA *et al.*, 1991; GONZALES *et al.*, s.d. *apud* POKORNA *et al.*, 2009).

Devido à quantidade de lodo secundário, ao final do tratamento, ser maior do que a quantidade de outros produtos, faz com que ele se torne o principal produto das ETE's. O lodo secundário contém de 32-41% de proteínas, de 5-12% de lipídios e de 15-30% de carboidratos, quando ativado; o lodo digerido contém de 10-21% de proteínas, de 2-17% de lipídios e de 15-30% de carboidratos, quando digerido (CHUDOBA *et al.*, 1991; GONZALES *et al.*, s.d. *apud* POKORNA *et al.*, 2009).

A presente pesquisa bibliográfica tem como objetivo mostrar, de forma sucinta, os processos de formação do lodo de esgoto, como também a composição característica dos lodos, mostrar o processo de pirólise termocatalítica, seus rendimentos e características dos bio-óleos produzidos.

## 2 Tratamento de efluentes e produção do lodo de esgoto

### 2.1 Tratamento de efluentes nas ETE's

Ao tratamento de efluentes domésticos no Brasil deve ser dada extrema importância, pois se trata de preservação ambiental, em especial, os recursos hídricos, como rios, lagos, águas subterrâneas e mares. Estima-se que cerca de 10 milhões de m<sup>3</sup> de esgoto bruto são lançados nos rios brasileiros (ANDREOLI; PEGORINI, 1998).

Atualmente, apenas cerca de 35% da população brasileira é beneficiada pela coleta e tratamento de esgoto. Se 100% dos efluentes domésticos fossem coletados e tratados em sistemas UASB (*Up flow Anaerobic Sludge Blanket*), a capacidade de produção poderia atingir 1 milhão de m<sup>3</sup> lodo.ano<sup>-1</sup> (ANDREOLI; PEGORINI, 1998).

### 2.2 Tratamento anaeróbio de efluentes domésticos

O tratamento anaeróbio de efluente (figura 1) é composto por tratamento preliminar, primário, secundário e eventualmente terciário (SPERLING, 2005). No tratamento preliminar, ocorre a retirada de materiais grosseiros, como materiais de diâmetro elevado e não biodegradável que entram no sistema de coleta, mas não podem entrar nos reatores. Normalmente, esses materiais ficam presos em grades. O tratamento primário é a retirada de materiais em suspensão como partículas orgânicas sedimentáveis e areia, esse processo pode ser realizado com adição de produtos químicos coagulantes. O tratamento secundário compreende a remoção da matéria orgânica dentro do reator anaeróbio. Nesse estágio, ocorre a biodigestão anaeróbia, processo bioquímico que ocorre na ausência de oxigênio molecular livre, no qual diversas espécies de microrganismos interagem para converter compostos orgânicos complexos em CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, traços de outros gases e ácidos orgânicos de baixa massa molecular (LEITE *et al.*, 2009). O tratamento terciário compreende a retirada de poluentes específicos como fósforo e sulfatos.

O tratamento de efluentes gera lodo como principal produto. Esse lodo deve ser gerenciado adequadamente para evitar problemas de poluição ambiental. O gerenciamento é uma tarefa complexa e cara (NEYENS *et al.*, 2004

*apud* APPELS *et al.*, 2011), pois as formas de disposição, antigamente utilizadas para o lodo, não são mais aceitas pela sociedade moderna, pois todas elas apresentam impactos ambientais negativos.

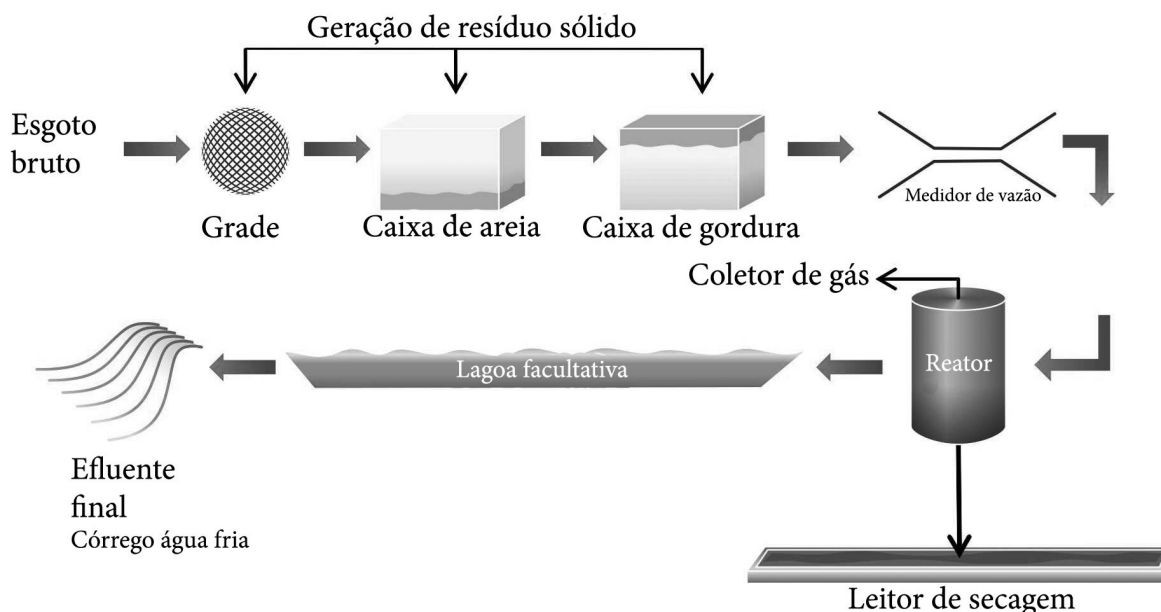


Figura 1: Desenho esquemático da ETE Vila União

Fonte: Pedroza *et al.* (2011a); Vieira *et al.* (2011).

Os métodos mais utilizados para eliminar e/ou utilizar o lodo eram: descarga oceânica, incineração, disposição superficial no solo e utilização na agricultura. A descarga oceânica ocasiona poluição da água e do sedimento, altera a comunidade da fauna marinha, transmite doenças e contamina os elementos da cadeia alimentar (SPERLING, 2005 *apud* MAFRA, 2012). A incineração polui o ar atmosférico. O aterro sanitário polui águas superficiais e subterrâneas, o ar, o solo e transmite doenças (PEDROZA, 2011b). A disposição superficial no solo polui águas superficiais e subterrâneas, o ar, o solo e transmite doenças. A utilização na agricultura ocasiona poluição das águas superficiais e subterrâneas, do solo, contaminação de elementos da cadeia alimentar e transmissão de doenças (SPERLING, 2005 *apud* MAFRA, 2012). A disposição de lodo de esgoto na agricultura tende ser cada vez menor, devido à contaminação do solo pelos metais

presentes no lodo (VIEIRA, 2004).

Nesse sentido, pode-se encontrar, na pirólise do lodo de esgoto doméstico, a solução para o problema da disposição final que deixaria de ocasionar poluição ambiental e passaria a produzir insumo para a indústria ou combustíveis renováveis para geração de energia.

### 2.3 Lodo de esgoto

Como definição geral, pode-se dizer que o lodo de esgoto é o principal produto das reações químicas, bioquímicas e biológicas que ocorrem no tratamento de águas residuais urbanas, industriais ou agrícolas, onde predominam a matéria orgânica. Também pode ser definido como produto semissólido, pastoso e de natureza predominantemente orgânica (ANDRADE, 1999 *apud* PEDROZA *et al.*, 2010a). O lodo pode, ainda, ser definido como biomassa, gerada no tratamento

de efluentes líquidos (VIEIRA, 2004).

O reator, onde ocorre a digestão da matéria orgânica e a formação do lodo anaeróbio, é denominado de UASB também conhecidos por RAFA (Reator Anaeróbico de Fluxo Ascendente), onde o fluxo do lodo a ser tratado, ao entrar na câmara de reação, entra em contato com microrganismos que degradam a matéria orgânica. O processo de digestão se dá em um único estágio anaeróbio, onde hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese acontecem todos no mesmo reator (FRANCIOSO *et al.*, 2010).

O sistema UASB, atualmente utilizado, como na ETE Vila União no município de Palmas (TO), tem capacidade de redução de até 70% da demanda bioquímica de oxigênio (SPERLING, 2005; ANDREOLI; PEGORINI, 1998). Esses sistemas formam baixa quantidade de lodo a um custo 80% menor em relação a outras formas de tratamento. Essa é a grande vantagem dos reatores UASB (ANDREOLI; PEGORINI, 1998; SOARES; MATOS; BERNARDES, 2001).

O reator UASB, como todo tratamento biológico, produz certa quantidade de lodo que fica acumulado em seu interior, mas como a capacidade de armazenamento do reator é limitada, o lodo deve ser descartado periodicamente, para evitar que seja descarregado junto com o efluente (SOARES; MATOS; BERNARDES, 2001).

O tratamento anaeróbio tem se mostrado vantajoso frente a outros processos de tratamento, pelo fato de digerir parte da matéria orgânica com baixo consumo de energia, reduzir o volume de lodo e produzir gás metano que poderá ser utilizado para produção de energia elétrica. No entanto, este tipo de processo tem a limitação de requerer longos tempos de retenção hídrica (TDH) e a quebra total de sólidos ser ineficaz (APPELS *et al.*, 2011).

Muitos processos de tratamentos anaeróbios têm sido alvo de estudos, devido à complexidade dos componentes das águas residuais. Alguns desses processos e combinações estão descritas como: reator anaeróbio operado em batelada sequencial (SARTI; ZAIAT, 2011); estágios sequenciais de processos biológicos anaeróbio-aeróbio

(BONAKDARPOUR; VYRIDES; STUCKEY, 2011); processo combinado de reator anaeróbio e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (CAO; MEHRVAR, 2011).

### 2.3.1 Características físico-químicas do lodo de esgoto doméstico

As características físico-químicas dependem diretamente do tipo de efluente tratado, porque é uma mistura diversificada de microrganismos ativos e inativos, Substâncias Poliméricas Extracelulares (SPE) e cátions que se ligam a SPE (FROLUND *et al.*, 1996 *apud* LEE; RITTMANN, 2011).

Os efluentes urbanos são constituídos principalmente de efluentes domésticos, uma parcela de águas pluviais, água de infiltração e eventualmente uma parcela não significativa de despejos industriais (MOCELIN, 2007). Os lodos dessas estações de tratamentos têm características que diferem de região para região.

Quando os efluentes são tratados, o lodo formado possui alto teor de água. A água pode ser encontrada livre, não ligada aos sólidos, nos interstícios entre as estruturas dos flocos que se formam ou dentro das células, nas superfícies das partículas, devido à estrutura molecular da água e, ainda, quimicamente ligada à partícula (WERTHER; OGADA, 1999). O processo de secagem do lodo, por processo físico, é mostrado abaixo na figura 2, em relação ao balanço de massa água-sólido.

### 2.3.2 Características químicas

A composição química é a característica mais complexa do lodo, pois é constituído por uma grande variedade de grupos funcionais (ácido, álcool, amina, amida, nitrila, cetona, hidrocarbonetos, entre outras). Essas estruturas orgânicas possuem potencial energético elevado e podem ser recuperadas em processos térmicos (VIEIRA, 2004).

Werther e Ogada (1999) mostraram que os principais grupos orgânicos em águas residuais são proteínas, carboidratos e lipídeos. Esses grupos de substâncias, após modificação causada

pela digestão no tratamento, estarão presentes no lodo final. Os percentuais dos grupos orgânicos aproximados são de 40 a 60% proteínas, 25 a 50% carboidratos e 10% gorduras e óleos (JORDÃO, 1995 *apud* MOCELIN, 2007).

Nesse sentido, é mais conveniente apresentar a composição química orgânica do lodo

através da análise centesimal. No entanto, poucos pesquisadores têm procurado compreender a composição química do lodo para aproveitamento dessas substâncias na geração de energia ou, como insumos, para a indústria de materiais (VIEIRA, 2000; COLEN, 2011; ALEXANDRE *et al.*, 2012a; CORREIA *et al.*, 2012).

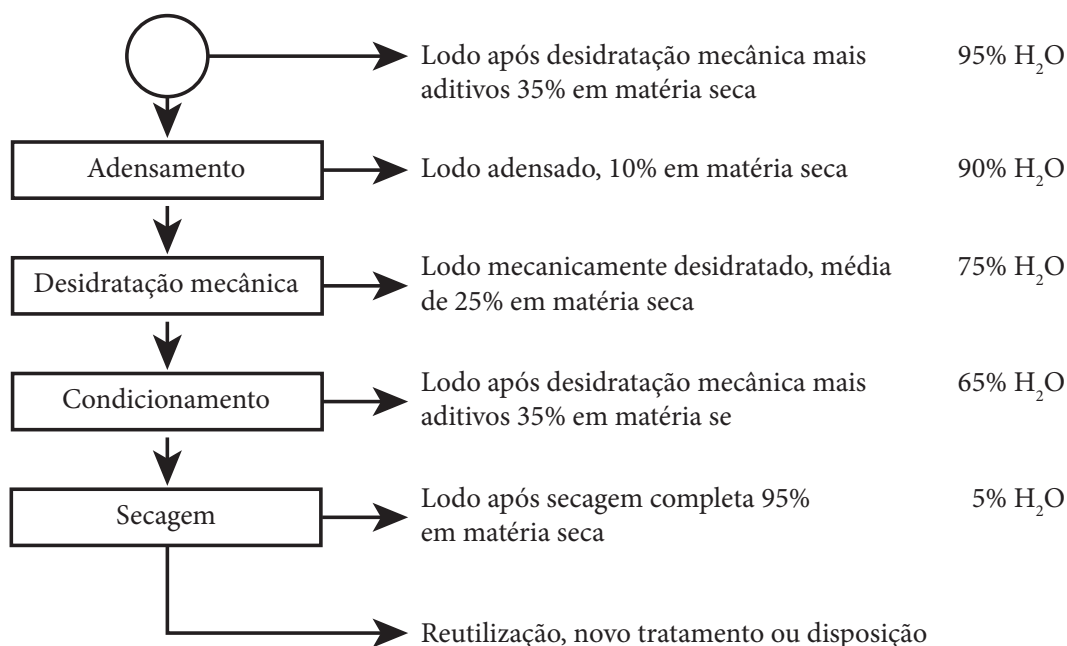
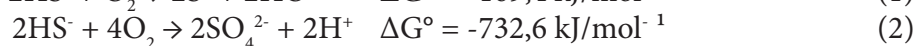
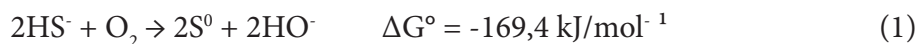


Figura 2: Processo de secagem do lodo por processo físico

Fonte: Adaptado de Manzel (1989) *apud* Werther; Ogada (1999).

Os lodos de esgoto são ricos em nitrogênio derivados das proteínas que contêm aproximadamente 16% de nitrogênio e, juntamente com a ureia, são as principais fontes de nitrogênio em águas residuais. Essa é uma característica dos lodos de tratamentos de águas residuais urbanas, quando é realizada a análise por FTIR (COLEN, 2011; PEDROZA, 2011b).

Em menor proporção, encontra-se o enxofre que é fornecido pelas proteínas presentes ou pela quantidade de surfactantes, oriundos do alquilbenzeno sulfonato, componente dos detergentes. A oxidação biológica de sulfeto em sistemas de tratamento de águas residuais (equações 1 e 2) é tipicamente associada com a atividade de bactérias sulfurosas incolores (ZEE *et al.*, 2007).



Além dos compostos orgânicos, os lodos de águas residuais também apresentam metais, agregados às partículas, esses podem apresentar riscos ao meio ambiente, quando em altas concentrações. Se o lodo for disposto de forma inadequada, após a degradação da matéria

orgânica, os metais podem entrar no meio ambiente e, posteriormente, na cadeia alimentar (PATHAK; DASTIDAR; SREEKRISHNAN, 2009; WANG *et al.*, 2010).

Em Quyang Shanghai-China, por exemplo, os lodos de estações municipais de tratamento

apresentam altas concentrações de *Cu*, *Ni* e *Zn*, devido à mistura de águas residuais industriais e residenciais, antes do tratamento (WANG *et al.*, 2008). Em Palmas, no estado do Tocantins, não há mistura de efluentes residenciais e industriais, ou seja, os efluentes tratados na ETE de Vila União são, essencialmente, de origens domésticas, ainda assim, as cinzas do lodo de esgoto apresentam altas concentrações de ferro (LEAL, 2010; COLEN, 2011).

Devido à complexidade de sua composição, o lodo de esgoto deve ser caracterizado, para que esse possa ser processado e utilizado de maneira adequada na geração de energia e, dessa forma, ter todo o seu potencial energético aproveitado.

### 3 Pirólise

Apesar de conhecida desde 1939, somente a partir de 1982 houve um avanço notável na

compreensão de conversão por pirólise. Os pesquisadores Bayer e Kutubuddin desenvolveram o processo denominado de LTC (*Low Conversion Temperature*), para aproveitar lodo residual doméstico. O processo termoquímico é realizado em atmosfera inerte e opera na faixa de temperatura entre 380-450 °C, o que favorece a formação de produtos líquidos e sólidos (BAYER *et al.*, 1980; BAYER; KUTUBUDDIN, 1988).

Desde então, a pirólise tem sido considerada uma forma ambientalmente correta e economicamente viável, para eliminação de resíduos orgânicos industriais, urbanos ou residenciais. De fato, há um crescente e positivo desenvolvimento de tecnologias, para produção de combustível por meio de processos de pirólise, de tal forma, Bridgwater (2012) mencionou 14 empresas atuantes no ramo com plantas em funcionamento (tabela 1). A capacidade de processamento totalizava mais de 500 t.dia<sup>-1</sup>.

Tabela 1 - Relação de plantas industriais de pirólise em atividade no mundo

<b>Indústria</b>	<b>Unidades</b>	<b>Capacidade máx. kg/h<sup>-1</sup></b>	<b>Localidade</b>
Agritherm	2	200	Canadá
Biomass Engineering Ltda.	1	200	Reino Unido
Dynamotive	4	8.000	Canadá
RTI	5	20	Canadá
Ikerlan	1	10	Espanha
Ensyn	8	4.000	Canadá
Metso/UPM	1	400	Finlândia
BTG	4	2.000	Holanda
PyTec	2	250	Alemanha
Abritech	4	2.083	Canadá
Lurgi LR	1	500	Alemanha
Renewable Oil Intl	4	200	USA
Anhui Yineng Bio-energy Ltd.	3	600	China
Pyrovac	1	3.500	Canadá
<b>Total</b>	<b>41</b>	<b>527.112 kg/dia<sup>-1</sup></b>	

Fonte: Bridgwater (2012).

Durante a pirólise, os principais fenômenos que ocorrem são: transferência de calor, a partir de uma fonte de calor, ocasionando aumento da temperatura no interior do combustível; início das reações de pirólise, levando à liberação de compostos voláteis e a formação de resíduo

carbonoso; liberação de compostos voláteis, resultando na transferência de calor entre os voláteis quentes e o combustível frio não pirolisado; condensação de alguns dos compostos voláteis nas partes mais frias do combustível para a produção de alcatrão e reações (BABU, 2008).

A pirólise ou decomposição térmica realizada na ausência de oxigênio produz quatro frações: líquida aquosa, líquida orgânica, sólida e gasosa. Após resfriamento, os compostos leves são convertidos em uma fração líquida, após ocorrer reações em fase gasosa (VIEIRA, 2004).

A fração líquida da pirólise consiste em duas fases: uma fase aquosa, contendo grande variedade de compostos orgânicos solúveis e uma fase orgânica, contendo compostos orgânicos de média e alta massa molecular, para frações obtidas, a partir da pirólise de lodo de esgoto (ALEXANDRE *et al.*, 2012b).

A fração gasosa é composta principalmente de monóxido de carbono (CO), dióxido de

carbono (CO<sub>2</sub>) e hidrocarbonetos leves como C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub> e C<sub>6</sub> (PEDROZA, 2011b) e hidrogênio molecular (H<sub>2</sub>). Esses compostos gasosos são decorrentes das reações de descarboxilação, radicalares, desidrogenação e craqueamento que ocorrem durante o processo (VIEIRA, 2004).

A fração sólida é composta de material inorgânico e um resíduo carbonoso de compostos orgânicos pesados que não craquearam ou não volatilizaram. A fração sólida pode ser aplicada diretamente em fornos industriais para gerar energia elétrica (VIEIRA, 2004). Alguns dados sobre rendimento dos produtos da pirólise, encontrados na literatura, são apresentados na tabela 2.

Tabela 2 - Rendimento de produtos da pirólise para diferentes matérias-primas em % de matéria seca

<b>Matéria-prima</b>	<b>*FLO</b>	<b>*FS</b>	<b>*FG</b>	<b>Referência</b>
Lodo de ETE petroquímica	14-19	52-55	19-28	Vieira (2004)
Borra de petróleo	13,2	39,9	20,9	Karaiyldirin <i>et al.</i> (2006)
Lodo de ETE	26,7	56,0	17,3	Pokorna <i>et al.</i> (2009)
Lodo de ETE urbana	13	47	22	Sánchez <i>et al.</i> (2009)
Lodo de ETE urbana	3,5-5,3	36,9-60-7	15,8-10,4	Leal (2010)
Lodo de ETE urbana	11,6	61,2	13,7	Silva (2012)
Lodo de ETE urbana	14,7	58,2	14,1	Mafra (2012)

\*FLO – Fração líquida orgânica; FS – Fração sólida e FG – Fração gasosa.

Fonte: Adaptado de Vieira (2004); Karaiyldirin *et al.* (2006); Pokorna *et al.* (2009); Sánchez *et al.* (2009); Leal (2010); Silva (2012); Mafra (2012).

A pirólise pode ser classificada pelo tempo de residência em dois tipos: pirólise lenta e pirólise rápida. Na pirólise lenta, as transformações químicas ocorrem em temperaturas de até 600 °C, favorecendo a formação de produtos líquidos, sólidos e gasosos. O tempo de residência é superior a 30 minutos. Na pirólise rápida, a temperatura varia de 500 a 550 °C, favorecendo a produção de bio-óleo; o tempo de residência varia de 0,5 a 5 segundos (VIEIRA *et al.*, 2011).

Na pirólise termocatalítica, os parâmetros podem variar, a fim de aumentar o rendimento

da fração desejada. No entanto, espera-se que o catalisador empregado não reduza a fração de interesse e lhe confira melhor qualidade. Dentre elas estão a baixa acidez e a baixa viscosidade. Temos que levar em consideração o teor de material volátil, isto é, a matéria orgânica que constitui o lodo de esgoto, as condições da pirólise, o tipo de pirólise e o modelo do reator.

A pirólise pode ser realizada em diferentes tipos de reatores e processos, tais como: leito fixo, leito fluidizado borbulhante, leito fluidizado circulante e transportado, cone rotativo, fluxo de arraste, a vácuo e ablativo

(BRIGDWATER, 2012). Dos modelos de reatores citados, o que apresentou melhor rendimento da fração líquida orgânica, foi o de leito fluidizado que atingiu rendimento de 42,6% de bio-óleo de lodo de esgoto com adição de catalisador Park *et al.* (2010).

No trabalho realizado por Karayildirim *et al.* (2006), tabela 2, o lodo utilizado na pirólise continha 55% de material volátil. O reator utilizado foi do tipo leito fixo, as condições do processo foram temperaturas de 500 °C, partículas de tamanho 1,0 mm, fluxo de gás de 25 mL.min<sup>-1</sup> e tempo de residência de 60 min.

Pokorna *et al.* (2009), tabela 2, utilizaram na pirólise um lodo com 40,5% de material volátil. O reator utilizado foi do tipo vertical de pirólise *flash*, e as condições do processo foram temperaturas de 400, 450, 500 e 550 °C, partículas de tamanho 0,3, 0,7 e 1,0 mm, fluxo de gás de 140 mL.min<sup>-1</sup>, tempo de residência do gás 3,0 s e tempo de residência do lodo de esgoto de 190 min.

Sánchez *et al.* (2009), tabela 2, utilizaram na pirólise um lodo com 59,2 % de material volátil. O reator utilizado foi do tipo horizontal, o tipo de pirólise foi rápida e as condições do processo foram temperaturas de 350, 450, 550 e 950 °C, taxa de aquecimento de 30 K.min<sup>-1</sup> e fluxo de gás de 100 mL.min<sup>-1</sup>.

No trabalho realizado por Leal (2010), tabela 2, o lodo utilizado na pirólise continha 40,5% de material volátil. O reator utilizado foi do tipo horizontal a vácuo, o tipo de pirólise foi lento, em temperatura de 600 °C, e tempo de residência do lodo de esgoto de 60 min.

A produção de bio-óleo, observado na tabela 2, mostra que o percentual de rendimento fica, na maioria das vezes, entre 11 e 19%, mesmo quando se trata de lodos e condições de processo diferentes. Devemos levar em consideração o teor de material volátil que permanece entre 40 e 50%, exceto o lodo utilizado por Sánchez *et al.* (2009).

Vários trabalhos têm sido realizados, a fim de relacionar a caracterização físico-química do lodo com o rendimento do processo de pirólise

(VIEIRA, 2004; CARVALHO, 2009; COLEN, 2011). As análises imediatas fornecem dados sobre as características físico-químicas dos lodos e facilitam o entendimento sobre o rendimento dos produtos da pirólise. Quando o teor de umidade da amostra é elevado, o rendimento da fração líquida orgânica é baixo, ou seja, o teor de material volátil é baixo (CARVALHO, 2009). O teor de cinzas também é importante, quanto maior for seu valor, maior será o rendimento da fração sólida (VIEIRA, 2004).

### 3.1 Pirólise termocatalítica

O processo termocatalítico pode ser realizado da mesma forma que a pirólise lenta ou rápida. Está baseada principalmente em realizar a pirólise com a adição de alguma substância, como óxidos metálicos, carbonatos, sulfatos, ou zeólitas como  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Y-ZSM-5, que possa agir como catalisador (BECKERS; SCHULLER; VAIZERT, 1999; KIM; PARKER, 2008; PARK *et al.*, 2010).

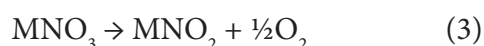
Nokkosmak *et al.* (2000) testaram catalisadores básicos e obtiveram bio-óleo com leve desoxigenação; Shie *et al.* (2003) utilizaram borra de petróleo com adição de compostos de sódio e potássio na forma de hidróxidos, cloretos e carbonatos; Shao *et al.* (2010) estudaram lodo de esgoto com óxidos de alumínio, cálcio, ferro III, titânio e Zn; Bru *et al.* (2007) pirolisou madeira com adição de níquel e ferro III na forma de nitrato; Park *et al.* (2010), estudou o rendimento dos produtos da pirólise de lodo de esgoto, utilizando CaO e La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, onde a formação de água aumentou de 27 para 54%.

A utilização de CaO, como catalisador na pirólise de lodo, favorece a degradação da hemicelulose e da lignina. No entanto, inibe a degradação da celulose e prolonga o tempo de pirólise. Esse catalisador básico promove a decomposição do lodo em temperatura abaixo de 723 °C e acima de 1033 °C (SHAO *et al.*, 2010).

O método de adição do catalisador deve ser levado em consideração, a fim de propiciar o maior contato possível entre esse e a



biomassa a ser pirolisada. Bru *et al.* (2007), Almeida (2008) e Park *et al.* (2010) adicionaram o agente catalítico na forma de nitrato diluído em água. No entanto, com a elevação da temperatura, o nitrato se decompõe em óxido de nitrogênio (NO). A formação de NO derivado da decomposição de nitrato alcalino se dá, a partir de 500 °C, onde o metal é liberado na forma de óxido. A decomposição do nitrato ocorre de acordo com as equações 3 e 4 (KARAYILDIRIM *et al.*, 2006).



Os mecanismos pelos quais os catalisadores atuam ainda não são totalmente compreendidos, como também não são compreendidos todos os mecanismos de formação das substâncias que compõem o bio-óleo. Ainda assim, sabe-se que a desoxigenação ocorre principalmente por descarboxilação, desidratação e descarbonilação, onde os catalisadores básicos favorecem a descarboxilação.

### 3.2 Bio-óleo

A fração líquida, composta por substâncias orgânicas de alta massa molecular, é denominada bio-óleo. É importante que o bio-óleo possua reduzido teor de oxigênio e elevada razão hidrogênio/carbono, para que seja semelhante ao diesel de petróleo. A razão molar H/C no petróleo é na faixa de 1,95 e a razão molar O/C zero. No entanto, no bio-óleo de lodo de esgoto é 1,79 e 0,09, respectivamente (LI *et al.*, 2009). Assim, para o bio-óleo substituir o petróleo, as razões de H/C e O/C devem ser melhoradas.

O pH do bio-óleo, obtido pela pirólise de lodo de esgoto, apresenta pH próximo ao neutro. Ainda assim, faz-se necessários testes de corrosão, mas são poucos os trabalhos que apresentam essas análises. A preocupação com o pH é que esse não esteja fortemente ácido, pois poderá causar desgaste em estruturas metálicas de motores. Na tabela 3, é mostrado o comparativo do pH de bio-óleo de diversas matérias-primas.

Tabela 3 - Valores de pH de bio-óleos de diferentes matérias primas

Matéria-prima	pH	Referência
Palha da cana-de-açúcar	3,2	Almeida (2008)
Óleo de palma	3,6	Khor; Lim; Zainal (2009)
Lodo de esgoto	6,8	Pedroza (2011b)
Talo de algodão	3,3	Ji-Lu; Wei-Ming; Na-Na (2008)

Fonte: Adaptado de Almeida (2008); Khor; Lim; Zainal (2009); Pedroza (2011b); Ji-Lu; Wei-Ming; Na-Na (2008).

O bio-óleo apresenta elevada viscosidade, isso se deve a reações de polimerização, influenciadas pelo aumento da temperatura, contato com o ar e luz (DOSH *et al.*, 2003 *apud* MOCELIN, 2007; BRIDGWATER, 2003). Se utilizado como combustível, pode levar a um aumento do trabalho da bomba de combustível, que trabalhará forçada e com maior desgaste (FONTS *et al.*, 2012). A esterificação dos ácidos graxos, no entanto, diminui em até quatro vezes

a viscosidade do bio-óleo em relação ao não esterificado (MOCELIN, 2007).

O seu odor, forte e desagradável, é outro problema do bio-óleo a ser considerado e que também foi melhorado, juntamente com a estabilidade, a partir da esterificação dos ácidos graxos. Apesar de diversas características indesejadas, o bio-óleo se apresenta como alternativa ao petróleo, devido a sua composição heterogênea e rica em compostos orgânicos.

#### 4 Considerações finais

Em face a toda a discussão sobre o potencial poluidor do lodo de esgoto doméstico, fica evidente a necessidade de alguma solução ambientalmente correta, para a destinação final do mesmo. O que torna a situação da disposição final do lodo ainda mais alarmante, é o crescente volume de produção, devido ao crescimento da rede coletora e de domicílios ligados a ela. Nesse contexto, a pirólise do lodo de esgoto se apresenta como a melhor alternativa de destinação final com, conseqüente, utilização dos produtos na indústria de materiais e na geração de energia.

A quantidade de matéria orgânica, contida no lodo de esgoto, é condição suficiente, para que esse seja convertido através da pirólise. Porém, as condições de processamento na pirólise do lodo de esgoto e o modelo do reator, bem como, a adição de catalisador podem influenciar, de forma significativa, a produção de bio-óleo, aumentando o rendimento dessa fração.

A produção de bio-óleo não é meramente uma questão ainda em estudo, mas uma realidade, principalmente no Canadá, onde se encontram a maioria das indústrias de pirólise em operação.

#### Referências

ALEXANDRE, G. P. *et al.* Estudo qualitativo da fração aquosa da pirólise de lodo de esgoto. In: SIMPÓSIO NACIONAL DE AGROENERGIA, 1., 2012, Palmas. **Anais...** Palmas: UFT, 2012a.

\_\_\_\_\_ *et al.* Rendimento dos produtos da pirólise de lodo de esgoto produzido em Palmas - Tocantins em diferentes temperaturas. In: SIMPÓSIO NACIONAL DE AGROENERGIA, 1., 2012, Palmas. **Anais...** Palmas: UFT, 2012b

ALMEIDA, M. B. B. **Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gasóleo em craqueamento catalítico.** 2008. 167 f. Dissertação (Ciências em Tecno-

logia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

ANDREOLI, C. V.; PEGORINI, E. S. Proposta de roteiro para elaboração de Planos de Distribuição de Lodo. In: SEMINÁRIO SOBRE GERENCIAMENTO DE BÍOSSÓLIDOS DO MERCOSUL, 1., 1998. **Anais...** Curitiba, 1998.

APPELS, L. *et al.* Peracetic acid oxidation as an alternative pre-treatment for the anaerobic digestion of waste activated sludge. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 4124-4130, 2011.

BABU, B. V. Biomass pyrolysis: a state-of-the-art review. **Biofuels, Bioproducts & Biorefining**, v. 2, n. 5, p. 393-414, 2008.

BAYER, E. *et al.* Recovery of activated carbon from waste via low temperature conversion – part I: preparation and determination of pore structure. **Fresenius Env. Bul.**, v. 4, p. 533-538, 1980.

\_\_\_\_\_; KUTUBUDDIN, M. Thermocatalytic Conversion of Lipid-Rich Biomass to Oleochemicals and Fuel. **Thermochemical Biomass Conversion**, p. 518-530, 1988.

BECKERS, W.; SCHULLER, D.; VAIZERT, O. Thermolytical treatment of dried sewage sludge and other biogenic materials: including upgrading of pyrolysis vapours by a cracking catalyst and examination of heavy metals by X-ray fluorescence. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v. 50, p. 17-30, 1999.

BONAKDARPOUR, B.; VYRIDES, I.; STUCKEY, D. C. Comparison of the performance of one stage and two stage sequential anaerobic and aerobic biological processes for the treatment of reactive-azo-dye-containing synthetic wastewaters. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 65, p. 591-599, 2011.

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and**

**bioenergy**, v. 38, p. 68-94, 2012.

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

BRU, K. *et al.* Pyrolysis of metal impregnated biomass: An innovative catalytic way to produce gas fuel. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v. 78, p. 291-300, 2007.

CAO, W.; MEHRVAR, M. Slaughterhouse wastewater treatment by combined anaerobic baffled reactor and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, p. 1136-1143, 2011.

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

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

CORREIA, L. A. *et al.* Caracterização química de extratos de lodo de esgoto anaeróbio- aplicação na geração de energia alternativa na cidade de Palmas - TO. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 19, 2012, Búzios - RJ. **Anais...** Búzios, 2012.

FONTS, I. *et al.* Sewage sludge pyrolysis for liquid production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 2781-2805, 2012.

FRANCIOSO, O. *et al.* Chemical characterization of municipal wastewater sludges produced

by two-phase anaerobic digestion for biogas production. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, p. 740-746, 2010.

JI-LU, Z., WEI-MING, Y.; NA-NA, W. Bio-oil production from cotton stalk. **Energy Conversion and Management**, v. 49, p.1724-1730, 2008.

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

KHOR, K. H.; LIM, K. O.; ZAINAL, Z. A. Characterization of Bio-Oil: A By-Product from Slow Pyrolysis of Oil Palm Empty Fruit Bunches. **American Journal of Applied Sciences**, v. 6, p. 1647-1652, 2009.

KIM, Y.; PARKER, W. A technical and economic evaluation of the pyrolysis of sewage sludge for the production of bio-oil. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 1409-1416, 2008.

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

LEE, I.; RITTMANN, B. E. Effect of low solids retention time and focused pulsed pre-treatment on anaerobic digestion of waste activated sludge. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 2542-2548, 2011.

LEITE, V. D. *et al.* Tratamento anaeróbio de resíduos sólidos orgânicos com alta e baixa concentração de sólidos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 13, n. 2, p. 190-196, 2009.

LI, R. *et al.*, Research on combustion characteristics of bio-oil from sewage sludge. **Front. Chem. Eng.**, p. 161-166, 2009.

- MAFRA, W. A. **Caracterização química por CG/EM do bio-óleo obtido a partir da pirólise de lodo de estação de tratamento de esgoto doméstico**. 2012. 158 f. Monografia (Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2012.
- MOCELIN, C. **Pirólise de lodo de esgoto sanitário: produção de adsorvente e óleos combustíveis**. 2007. 113 f. Dissertação (Engenharia Mecânica e de Materiais). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2007.
- NOKKOSMAK, M. I. *et al.* Catalytic conversion of biomass pyrolysis vapours with zinc oxide. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 55, p. 119-131, 2000.
- PARK, H. J. *et al.* Clean bio-oil production from fast pyrolysis of sewage sludge: Effects of reaction conditions and metal oxide catalysts. **Biore-source Technology**, v. 101, p. S83-S85, 2010.
- PATHAK, A.; DASTIDAR, M. G.; SREEKRISHNAN, T. R. Bioleaching of heavy metals from sewage sludge: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 2343-2353, 2009.
- PEDROZA, M. M. *et al.* Produção e tratamento de lodo de esgoto: uma revisão. **Revista Liberato**, v. 11, n. 16, p. 147-157, 2010a.
- \_\_\_\_\_. Balanço energético da pirólise de lodo de esgoto: uma abordagem das propriedades termodinâmicas do processo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 18, 2010, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu, 2010b.
- \_\_\_\_\_. Características Químicas de lodos de esgotos produzidos no Brasil. **Revista AIDS**, v. 4, n. 2, p. 35-47, 2011a.
- \_\_\_\_\_, M. M. **Bio-óleo e Biogás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo**. 2011b. 237 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.
- POKORNA, E. *et al.* Study of bio-oils and solids from flash pyrolysis of sewage sludges. **Fuel**, v. 88, p. 1344-1350, 2009.
- SÁNCHEZ, M. E. *et al.* Effect of pyrolysis temperature on the composition of the oils obtained from sewage sludge. **Biomass and bioenergy**, v. 33, p. 933-940, 2009.
- SARTI, A.; ZAIAT, M. Anaerobic treatment of sulfate-rich wastewater in an anaerobic sequential batch reactor (AnSBR) using butanol as the carbon source. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 1537-1541, 2011.
- SHAO, J. *et al.* Catalytic effect of metal oxides on pyrolysis of sewage sludge. **Fuel Processing Technology**, v. 91, p. 1113-1118, 2010.
- SHIE, J. *et al.* Pyrolysis of oil sludge with additives of sodium and potassium compounds. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 39, p. 51-64, 2003.
- SILVA, L. C. A. **Estudo do processo de pirólise de lodo de esgoto em reator de leito fixo em escala laboratorial**. 2012. 66 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia) - Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2012.
- SOARES, S. R. A.; MATOS, Z. M. R.; BERNARDES, R. S. Modelagem do processo de desidratação de lodo anaeróbico em leitos de secagem simulados. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 5, n. 2, p. 313-319, 2001.
- SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005. 452 p. (Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias; v. 1).
- VIEIRA, G. E. G. **Resíduos da produção industrial de borracha (ETRI) e bebida (ETE): uma avaliação pela tecnologia de LTC**. 2000. 323 f. Dissertação. (Mestrado em Química

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

\_\_\_\_\_. **Fontes alternativas de energia:** processo aperfeiçoado de conversão térmica. 2004. 181 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, 2004.

\_\_\_\_\_. *et al.* O processo de pirólise como alternativa para o aproveitamento do potencial energético de lodo de esgoto: uma revisão. **Revista Liberato**, v. 12, p. 81-95, 2011.

WANG, L. *et al.* Effects of Ni<sup>2+</sup> on the characteristics of bulking activated sludge. **Journal of**

**Hazardous Materials**, v. 181, p. 460-467, 2010.

\_\_\_\_\_, X. *et al.* Changes of Cu, Zn, and Ni chemical speciation in sewage sludge co-composted with sodium sulfide and lime. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, p. 156-160, 2008.

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

ZEE, F. P. *et al.* Sulfide removal by moderate oxygenation of anaerobic sludge environments. **Biore-source Technology**, v. 98, p. 518-524, 2007.