



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARIANA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E  
ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

MARIANA PIRES LANGUER

**ESTUDO DA PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO A PARTIR DA  
PIRÓLISE DE LODOS SANITÁRIOS**

Florianópolis/SC  
2015



Mariana Pires Langer

**ESTUDO DA PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO A PARTIR DA  
PIRÓLISE DE LODOS SANITÁRIOS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Humberto Jorge José

Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira

Florianópolis  
2015

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Languer, Mariana Pires Languer

Estudo da produção de bio-óleo a partir da pirólise de lodos sanitários / Mariana Pires Languer Languer ; orientador, Humberto Jorge José José ; coorientador, Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira Moreira. - Florianópolis, SC, 2015.  
101 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Lodo sanitário. 3. Pirólise. 4. Produtos Voláteis. I. José, Humberto Jorge José. II. Moreira, Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Mariana Pires Languer

**ESTUDO DA PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO A PARTIR DA  
PIRÓLISE DE LODOS SANITÁRIOS**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química, Área de Concentração *Engenharia de Reações Químicas e Desenvolvimento de Materiais*, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 05 de março de 2015.

---

Prof. Dr. Ricardo Antônio Francisco Machado  
Coordenador do Curso

---

Prof. Dr. Humberto Jorge José  
Orientador

---

Prof.<sup>ª</sup> Dr.<sup>ª</sup> Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira  
Coorientadora

**Banca Examinadora:**

---

Prof.<sup>ª</sup> Dr.<sup>ª</sup> Cláudia Sayer

---

Prof.<sup>ª</sup> Dr.<sup>ª</sup> Cristiane da Costa Bresolin

---

Prof. Dr. Jorge Luiz Ninow



## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida, por iluminar e guiar meu caminho.

A minha família por todo amor e cuidado que sempre tiveram por mim. Em especial aos meus pais e irmão.

Ao Nelson por estar sempre ao meu lado me incentivando, com amor e paciência.

Ao Prof. Humberto e a Prof<sup>ª</sup>. Regina, pela orientação e co-orientação, respectivamente, pelos ensinamentos e pela possibilidade de fazer parte do grupo LEMA.

Aos colegas do LEMA, pelo apoio e amizade durante o período de mestrado. Em especial a Diniara, Luciane, Michele, Tatiana, Suélen, Yenny e Valdemar.

A Universidade Federal de Santa Catarina, e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pela possibilidade de realização do mestrado.

Aos professores da banca, pela disponibilidade e importantes contribuições para este trabalho.

A Albrecht Equipamentos Industriais Ltda pelo fornecimento das amostras.

A CAPES pelo apoio financeiro durante o projeto.





## RESUMO

Devido ao aumento da produção do lodo nos últimos anos, e limitações dos meios de descarte deste resíduo, surge a necessidade de encontrar rotas alternativas para sua utilização. Dentre as tecnologias que visam seu aproveitamento energético, destacam-se a combustão, a gaseificação e a pirólise. Entre estas rotas, a pirólise tem recebido maior atenção, devido seu principal produto ser o bio-óleo, que pode ser utilizado na produção de combustíveis líquidos e outros produtos químicos.

O objetivo deste trabalho foi estudar a pirólise de um lodo anaeróbio e outro aeróbio, em escala laboratorial, em um reator tubular de quartzo, visando a obtenção de um bio-óleo, no qual os maiores desafios são gerar produtos que sejam atóxicos e de alto poder energético.

Análises termogravimétricas foram realizadas previamente para determinação do comportamento térmico das amostras e definição de variáveis da pirólise. As pirólises foram realizadas em reator tubular, na temperatura de 350 e 550 °C, mantendo-se um fluxo constante de 300 mL.min<sup>-1</sup> de nitrogênio. As amostras de bio-óleo foram coletadas em cartuchos PUF/XAD-2/PUF, sendo extraídas na sequência com diclorohexano/acetona (1:1, v/v) e analisadas por cromatografia gasosa acoplada a espectroscopia de massas. As amostras gasosas foram coletadas em Tedlar *bags* e analisadas por cromatografia gasosa (FID/TCD). O *char* final de cada pirólise foi submetido ao ensaio de análise imediata, e um balanço de massa do processo foi realizado.

Na análise dos gases não condensáveis foram encontrados hidrogênio, dióxido de carbono, monóxido de carbono e metano. O resultado da análise do bio-óleo mostrou que pirólises realizadas na temperatura de 350 °C apresentaram alto teor de compostos alifáticos o que torna estas condições interessantes no que diz respeito à produção de combustíveis a partir do bio-óleo. O aumento da temperatura de pirólise apresentou maior teor de compostos voláteis complexos, no entanto, favoreceu a produção de bio-óleo, mostrando a importância da caracterização do bio-óleo para determinar suas melhores aplicações. De forma geral, o processo de pirólise dos lodos sanitários mostrou-se eficiente na formação de bio-óleo, o que é um resultado muito atraente, pois esse produto tem grande valor econômico.

**Palavras-chave:** Lodo Sanitário. Pirólise. Produtos Voláteis.



## ABSTRACT

Due to increased sludge production in recent years, and limitations of this waste disposal facilities, the need arises to find alternative routes to use. Among the technologies aimed their energy use, combustion, gasification and pyrolysis are used. Among these routes, pyrolysis has received more attention because its main product is bio-oil, which can be used to produce liquid fuels.

The objective of this work was to study the pyrolysis of an anaerobic sludge and other aerobic, in laboratory scale, in a tubular reactor of quartz, in order to obtain a bio-oil, in which the major challenges are to generate product that is non-toxic and high energy power.

Thermogravimetric analyzes were performed previously to determine the thermal behavior of the samples and definition of variables pyrolysis. The pyrolysis was performed in a tubular reactor, at a temperature of 350 to 550 ° C, maintaining a constant flow rate of 300 ml min<sup>-1</sup> of nitrogen. The samples of bio-oil were collected in PUF/XAD-2 /PUF cartridge being extracted in sequence with dichlorohexane/acetone (1:1, v/v) and analyzed by gas chromatography-mass spectroscopy. The gas samples were collected in *Tedlar* bags and analyzed by gas chromatography (FID/TCD). The end of each pyrolysis *char* was submitted to immediate analysis test, and a mass balance of the process was carried out.

In the analysis of non-condensable gases were found hydrogen, carbon dioxide, carbon monoxide and methane. The result of the analysis of bio-oil showed that pyrolysis carried out at a temperature of 350 ° C had a high content of aliphatic compounds and lower content of aromatics and PAHs, which makes these more interesting conditions with respect to production of fuel from bio-oil. However, increasing the pyrolysis temperature favors the production of bio-oil, showing the importance of the characterization of the bio-oil applications to determine their best. In general, the pyrolysis process of sanitary sludge proved to be efficient in the formation of bio-oil, which is a very attractive result, since this product has great economic value.

**Keywords:** Sewage sludge. Pyrolysis. Volatile products.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Etapas convencionais do processamento e tratamento de lodo sanitário.....	27
Figura 2 - Etapas principais do processo de conversão da matéria orgânica durante a digestão anaeróbia.....	29
Figura 3 - Formação do (a) benzeno, (b) tolueno por meio do mecanismo de Diels-Alder.....	38
Figura 4 - Sistema experimental utilizado na pirólise dos lodos sanitários e amostragem de voláteis.....	47
Figura 5 - Perfil de temperatura do forno tubular para as temperaturas de 350 e 550 °C.....	48
Figura 6 - Perfil de temperatura da amostra durante a pirólise nas temperaturas de 350 e 550 °C.....	50
Figura 7 - Correntes de entrada e saída do balanço de massa.....	51
Figura 8 - Cartucho PUF/XAD-2/PUF utilizado na amostragem de compostos orgânicos voláteis.....	52
Figura 9 - TGA e DTG do processo de pirólise do LSAN, em diferentes taxas de aquecimento.....	60
Figura 10 – TGA e DTGA do processo de pirólise do LSAE, em diferentes taxas de aquecimento.....	61
Figura 11 - Rendimento dos produtos da pirólise para o LSAN e LSAE.....	66
Figura 12 - Cromatograma para as amostras gasosas sendo (a) e (c) detector FID para LSAN e LSAE, respectivamente e (b) e (d) detector TCD para LSAN e LSAE, respectivamente.....	71
Figura 13 - Típico cromatograma de íon total (TIC) dos compostos orgânicos voláteis obtido durante a pirólise a 350 °C.....	73
Figura 14 - Típico cromatograma de íon total (TIC) dos compostos orgânicos voláteis obtido durante a pirólise a 550 °C.....	73
Figura 15 - Estrutura química do composto (a) Indol, (b) metil-indol..	84



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Análise Elementar, Imediata e Poder Calorífico dos Lodos Aeróbio e Anaeróbio .....	44
Tabela 2 - Programação usada no analisador termogravimétrico para análise imediata das amostras dos lodos .....	46
Tabela 3 - Siglas utilizadas para a descrição da pirólise das amostras de lodo sanitário a diferentes temperaturas.....	49
Tabela 4 - Condições experimentais utilizadas nos ensaios de pirólise do Lodo Sanitário Aeróbio e Lodo Sanitário Anaeróbio.....	49
Tabela 5 - Condições cromatográficas para análise no cromatógrafo gasoso acoplado à espectroscopia de massas .....	54
Tabela 6 – Condições experimentais utilizadas para análise dos produtos gasosos no no cromatógrafo gasoso (TCD/FID) .....	56
Tabela 7 - Concentração dos padrões analíticos.....	56
Tabela 8 - Análise Imediata dos Lodos Aeróbio e Anaeróbio .....	59
Tabela 9 – Análise termogravimétrica: Efeito da taxa de aquecimento (Temperatura do pico máximo de DTG, massa residual e massa de voláteis) e efeito das temperaturas finais de pirólise, para o LSAN e o LSAE.....	62
Tabela 10 - Rendimento médio dos produtos da pirólise das amostras de lodo sanitário em diferentes temperaturas.....	65
Tabela 11 - Análise imediata dos <i>chars</i> do LSAN e LSAE .....	67
Tabela 12 - Resultado obtido no balanço de massa dos lodos sanitários LSAN e LSAE.....	68
Tabela 13 - Composição percentual dos gases de pirólise do LSAN e LSAE.....	70
Tabela 14 - Composição percentual dos gases de pirólise do LSAE e LSAE livre de N <sub>2</sub> .....	70
Tabela 15 - Principais hidrocarbonetos alifáticos da pirólise do LSAN e LSAE nas temperaturas de 350 e 550 °C .....	76
Tabela 16 - Principais compostos monoaromáticos da pirólise do LSAN e LSAE nas temperaturas de 350 e 550 °C .....	79
Tabela 17 - Principais compostos poliaromáticos da pirólise do LSAN e LSAE nas temperaturas de 350 e 550 °C .....	82
Tabela 18 - Principais compostos oxigenados e/ou nitrogenados da pirólise do LSAN e LSAE nas temperaturas de 350 e 550 °C .....	85





## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

---

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BTEX	Benzeno, tolueno, etil-benzeno e xilenos
b.s	Base seca
CF	Carbono Fixo
DTG	Análise Termogravimétrica Diferencial
E	Eficiência de adsorção do cartucho
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
FID	Detector por ionização de chama
<i>full-scan</i>	Varredura de íons totais
GC/MS	Cromatografo gasoso acoplado à espectrômetro de massas
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
LEMA	Laboratório de Energia e Meio Ambiente
LSAE	Lodo Sanitário Aeróbio
LSAE350	Lodo Sanitário Aeróbio pirolisado a temperatura de 350 °C
LSAE550	Lodo Sanitário Aeróbio pirolisado a temperatura de 550 °C
LSAN	Lodo Sanitário Anaeróbio
LSAN350	Lodo Sanitário Anaeróbio pirolisado a temperatura de 350 °C
LSAN550	Lodo Sanitário Anaeróbio pirolisado a temperatura de 550 °C
MV	Matéria Volátil
PCB's	Bifenis policlorados
PCI	Poder Calorífico Inferior
PCS	Poder Calorífico Superior
PAH	<i>Polyaromatics Hydrocarbon</i>
PUF	<i>Polyurethane Foam</i>
<i>py</i>	Pirólise
SM	Serragem de madeira
SVOC	Compostos orgânicos semi-voláteis
T	Temperatura , °C
t	Tempo, min
T1	Coleta dos gases de pirólise no tempo de 2 à 3,5 min

---

---

T2	Coleta dos gases de pirólise no tempo de 4 à 5,5 min
T3	Coleta dos gases de pirólise no tempo de 6 à 7,5 min
TCD	Detector de condutividade térmica
TD	Dessorção térmica
TGA	Análise Termogravimétrica
TGA/MS	Analisador termogravimétrica acoplado à espectrômetro de massas
TIC	Cromatograma de íons totais
UASB	<i>Up flow anaerobic sludge blanket</i>
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
W	Massa, g
$\varepsilon$	Rendimento de voláteis na pirólise
$\eta$	Rendimento
$\tau$	Tempo de residência

---

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>21</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>23</b>
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	23
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>25</b>
3.1 LODO SANITÁRIO .....	25
3.1.1 <i>Geração e Processamento do Lodo Sanitário</i> .....	26
3.1.1.1 Estabilização .....	28
3.1.1.2 Adensamento .....	29
3.1.1.3 Higienização .....	30
3.1.2 <i>Principais Disposições do Lodo Sanitário</i> .....	31
3.2 PROCESSOS DE CONVERSÃO TERMOQUÍMICA .....	32
3.2.1 <i>Combustão e Gaseificação</i> .....	32
3.2.2 <i>Pirólise</i> .....	33
3.2.2.1 Produtos Gasosos .....	35
3.2.2.2 Produtos Sólidos .....	36
3.2.2.3 Produtos Líquidos .....	36
3.2.2.4 Métodos de obtenção e concentração do bio-óleo .....	39
3.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA .....	40
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>43</b>
4.2 CARACTERIZAÇÃO TERMOGRAVIMÉTRICA .....	45
4.2.1 <i>Análise Imediata</i> .....	45
4.2.2 <i>Análise Termogravimétrica</i> .....	46
4.3 ENSAIO DE PIRÓLISE EM REATOR TUBULAR .....	46
4.3.1 <i>Balanco de Massa</i> .....	50
4.3.2 <i>Análise dos Produtos Voláteis da Pirólise</i> .....	52
4.3.3 <i>Teste de eficiência de coleta e extração dos cartuchos PUF/XAD-2/PUF</i> .....	55
4.3.4 <i>Análise dos produtos gasosos da pirólise</i> .....	55
.....	<b>58</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>59</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO TERMOGRAVIMÉTRICA .....	59
5.1.1 <i>Análise Imediata</i> .....	59
5.1.2 <i>Análise Termogravimétrica</i> .....	60
5.2 ENSAIO DE PIRÓLISE EM REATOR TUBULAR .....	65
5.2.1 <i>Análise Imediata dos Chars</i> .....	67
5.2.2 <i>Balanco de Massa</i> .....	68
5.2.3 <i>Análise dos produtos gasosos</i> .....	69
5.2.4 <i>Análise dos Produtos Voláteis</i> .....	72
5.2.4.1 Hidrocarbonetos Alifáticos .....	74
5.2.4.2 Hidrocarbonetos Monoaromáticos .....	79

5.2.4.3 Poliaromáticos.....	82
5.2.4.4 Compostos Oxigenados e Nitrogenados.....	84
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>87</b>
<b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>89</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>91</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A diminuição da qualidade das águas pode ser justificada pelo lançamento inadequado de esgoto sem tratamento nos rios e afins, o que causa riscos à vida aquática e à saúde populacional. Com o processo de urbanização ocorrendo de maneira acelerada, esta situação se agrava e consequentemente, também aumentam os problemas ambientais.

Para o lançamento adequado de efluentes no corpo receptor é necessário que os esgotos passem por processos físicos e/ou biológicos nas estações de tratamento de efluentes. Neste processamento a parte líquida é separada da parte sólida, lançando no corpo receptor apenas água tratada. Como consequência desse tratamento, ocorre a geração de um resíduo sólido, chamado lodo de esgoto sanitário.

Com o aumento da consciência ambiental e crescente preocupação com o meio ambiente, o número de estações de tratamento de esgoto tem aumentado consideravelmente nos últimos anos em diversos países, e continuará aumentando no futuro (CAO; PAWLOWSKI, 2012). Como consequência, o lodo gerado durante o tratamento também aumentará, e a geração deste resíduo sólido não pode tornar-se um empecilho à implantação destes sistemas. Embora o lodo sanitário represente uma pequena parcela do volume total do esgoto tratado, seu gerenciamento é bastante complexo e demanda custos elevados.

Atualmente, as vias mais comuns de eliminação do lodo sanitário são a disposição em aterro sanitário, utilização na agricultura e incineração. Porém, a disposição do lodo em aterro requer a ocupação de uma grande área territorial, além de representar um risco ambiental. O seu aproveitamento na agricultura pode gerar problemas ambientais, devido à lixiviação de metais pesados contidos no lodo, contaminando os solos. Por outro lado, a incineração pode diminuir o volume final do lodo sanitário a ser descartado, porém apresenta o risco de contaminação do ar atmosférico devido às emissões durante a queima não serem controladas.

A Lei 12.305 de 02 de agosto de 2010 instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos, que dispõe diretrizes relativas à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólidos. Também identifica as responsabilidades dos geradores de resíduos e do poder público. Segundo a Lei dos Resíduos Sólidos, na gestão e gerenciamento de resíduos sólidos, deve ser observada a seguinte ordem de prioridade: não

geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento dos resíduos sólidos e disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos.

Neste contexto, torna-se necessário um reaproveitamento adequado do lodo sanitário, visando meios economicamente viáveis e ecologicamente seguros para reutilizar o lodo, reintegrando-o à cadeia produtiva.

Entre as principais causas que impulsionam o desenvolvimento e utilização de energias renováveis estão a busca por segurança energética e o aumento das preocupações ambientais. Assim, a utilização de resíduos para a produção de compostos com alta densidade energética tem atraído a atenção de pesquisadores. Entre estes resíduos, destaca-se o lodo sanitário.

Tratamentos térmicos visam à valorização energética dos resíduos. Entre suas vantagens estão a redução do volume dos resíduos, recuperação de energia e obtenção de um resíduo mais estável que o inicial, uma vez que este tratamento elimina micro-organismos e compostos orgânicos tóxicos presentes no lodo.

A pirólise é uma possível rota de conversão termoquímica, onde são gerados gases voláteis de alta densidade energética (compostos condensáveis de alto peso molecular formando o bio-óleo, e produtos de baixo peso molecular que constituem o *syngas*) e um sólido carbonoso conhecido como *char* (MARTÍNEZ *et al.*, 2013). Os produtos derivados da pirólise possuem aplicação como fonte de energia, seja na queima dos gases, ou na produção de combustíveis de alto poder calorífico, produtos químicos e componentes de alto valor agregado a partir do bio-óleo.

A caracterização dos compostos presentes nos produtos da pirólise é fundamental para determinar a possibilidade de utilização de seus componentes. Então, esse processo surge como alternativa potencial para valorizar o lodo sanitário, uma vez que promove a conversão de um resíduo em compostos de grande interesse.

A motivação deste trabalho foi a utilização do lodo sanitário como fonte alternativa de energia por meio de um processo de conversão termoquímica, a pirólise. Com as caracterizações termogravimétricas realizadas no lodo, foi possível observar seu alto potencial energético e, então foi estudado o processo de pirólise em diferentes temperaturas, para a determinação e caracterização dos produtos formados.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar a obtenção do bio-óleo da pirólise de lodos sanitários, visando sua utilização como fonte de energia.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar o comportamento térmico dos lodos sob atmosfera inerte e determinar as melhores condições de pirólise;
- estudar a pirólise dos lodos sanitários nas temperaturas de 350 °C e 550 °C;
- avaliar a diferença de comportamento das amostras de lodo sanitário anaeróbio e aeróbio, quando submetidas ao processo de pirólise;
- realizar o balanço de massa para o processo de pirólise dos lodos sanitários;
- analisar qualitativamente os produtos voláteis produzidos na pirólise por GC/MS;
- realizar a análise qualitativa e quantitativa dos gases não condensáveis produzidos na pirólise por GC-TCD/FID.





### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 LODO SANITÁRIO

Os resíduos urbanos líquidos gerados podem ser definidos como uma combinação de resíduos provenientes de residências, comércios, indústrias, entre outros, que quando não tratados contêm inúmeros micro-organismos patogênicos e compostos tóxicos. Por esta razão, o tratamento dos esgotos torna-se necessário para seu despejo na natureza, sem comprometer o meio ambiente e a saúde humana (METCALF; EDDY, 2002). ‘Lodo Sanitário’ é o termo utilizado para designar os sólidos gerados durante o processo de tratamento de esgoto sanitário. Em termos de volume, o lodo sanitário é o maior subproduto resultante do tratamento de esgotos e seu processamento e disposição podem ser considerados um dos problemas ambientais mais complexos que um engenheiro nesse campo pode enfrentar (WERTHER; OGADA, 1999).

Inicialmente, o lodo sanitário que não passou por um processo de tratamento e secagem encontra-se na forma semi-sólida e, muitas vezes, pode ser referenciado como ‘lama’. Esta lama contém várias substâncias orgânicas e inorgânicas em ambas as fases líquida e sólida, sendo constituído de complexos materiais. Além disso, contém componentes de alto valor agregado, como matérias orgânicas não-tóxicas e nutrientes como, por exemplo, nitrogênio, fósforo, potássio e, ainda pode conter cálcio, magnésio e enxofre que possuem valor para a agricultura (WILLIAMS, 2005). Contudo, também pode conter materiais indesejáveis como metais pesados (Zn, Pb, Cu, Cr, Ni, Cd, Hg e As), compostos orgânicos sintéticos (bifenil policlorados (PCB)), hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH, *polyaromatics hydrocarbon*), dioxinas, pesticidas, sulfonatos de alquilbenzeno, nonil-fenóis, entre outros) e micro-organismos patogênicos (MANARA; ZABANIOTOU, 2012). Os componentes podem ser utilizados de diferentes maneiras, mas a lama deve, primeiramente, ser submetida a um tratamento.

Assim, a composição do lodo tratado pode variar consideravelmente dependendo, principalmente, das principais fontes do esgoto (WILLIAMS, 2005). Em geral, sua composição química é heterogênea e é função da composição das águas residuais e das condições ambientais, bem como da procedência do lodo (etapa do tratamento de efluentes).

Os lodos possuem compostos provenientes de diversas matérias orgânicas, entre as principais estão óleos e graxas, proteínas e

carboidratos. A maior parte do nitrogênio presente nos lodos se encontra na forma orgânica, mas também é encontrado na forma de minerais e, em menor quantidade, nitratos.

Devido à presença de metais pesados e organismos patogênicos, a simples eliminação dos lodos sanitários torna-se problemática. Os metais pesados podem ser encontrados em altas concentrações, podendo conferir ao lodo a classificação como resíduo tóxico. Além de que, alguns metais pesados, acima de um determinado limite de concentração, possuem caráter tóxico para os seres vivos. A existência de organismos patogênicos no lodo sanitário também é um problema, pois estes são uma fonte em potencial para a transmissão de doenças (GÓMEZ-RICO, 2008).

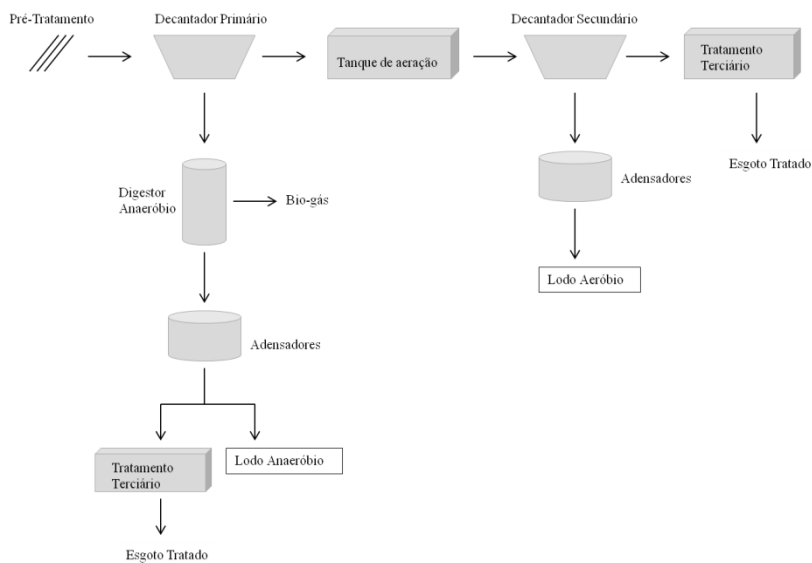
O aumento do nível de redes coletoras de esgoto, somado ao aumento da população mundial, têm levado a um maior volume de lodo de esgoto gerado que necessita de uma gestão adequada. Em um contexto global, acredita-se que a produção de lodo nas próximas décadas continuará aumentando gradualmente, considerando o desenvolvimento da população, urbanização e industrialização (CAO; PAWŁOWSKI, 2012).

Na Europa, a produção anual total de lodo sanitário em 1992 foi de 6,5 milhões de toneladas (base seca), enquanto que em 2006/2007 a produção foi estimada em 10,13 milhões de toneladas (MILLIEU LTD; WRC; RPA, 2010). Segundo Silva *et al.* (2008), a produção de lodo no Brasil em 2008 foi estimada entre 150 e 220 mil toneladas por ano. Este valor é ainda baixo devido aos baixos índices de coleta e tratamento de esgoto existente no país. De acordo com dados da Pesquisa Nacional de Amostra de Domicílios de 2012 (PNAD, 2012), divulgado pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), 57% dos domicílios brasileiros possuem rede coletora de esgoto, no entanto, apenas 38% de todo o esgoto produzido no Brasil recebe algum tipo de tratamento.

### **3.1.1 Geração e Processamento do Lodo Sanitário**

Os esgotos domésticos contêm entre 0,12 e 0,25% de sólidos suspensos, compostos orgânicos e inorgânicos, micro-organismos, entre outros, o restante é constituído pela fase líquida (MÉNDEZ *et al.*, 2005). Plantas convencionais de tratamento de esgoto são formadas pelas etapas de pré-tratamento, tratamento primário, secundário e terciário, conforme mostrado na Figura 1.

Figura 1 - Etapas convencionais do processamento e tratamento de lodo sanitário



Ao chegar à estação de tratamento de efluentes (ETE) o esgoto passa pelo pré-tratamento para a remoção de sólidos grosseiros e areia. Os sólidos de maior volume são normalmente retidos por grades, enquanto a remoção da areia é feita por meio de equipamentos chamados desareadores, onde ocorre a sedimentação da areia, enquanto a matéria orgânica continua em suspensão no meio líquido.

Durante o tratamento primário, parte da matéria orgânica dos esgotos sanitários é retirada por meio da sedimentação, onde o esgoto é deixado em repouso em um decantador primário, de modo que os sólidos decantem de forma gradual.

O tratamento secundário consiste na degradação biológica dos compostos carbonáceos por meio da ação de bactérias. O efluente do tratamento secundário ainda possui nitrogênio e fósforo em concentrações que podem causar problemas aos corpos receptores. Em virtude disto, em muitas situações é necessário que o tratamento de efluentes alcance níveis mais elevados.

Para tanto, o tratamento terciário é realizado com o objetivo de reduzir as concentrações de nitrogênio e fósforo, por meio do processo de nitrificação e desnitrificação, onde o nitrogênio é levado à forma de

nitrito na nitrificação, e posteriormente a  $N_2$  na desnitrificação. A remoção do fósforo é realizada por tratamento químico, utilizando aditivos, seguido por sedimentação.

Após estas etapas de tratamento do efluente, a água resultante pode ser descartada nos corpos receptores. E o lodo gerado durante estas etapas precisa passar pelos processos de estabilização, adensamento e higienização (FYTILI; ZABANIOTOU, 2008).

### 3.1.1.1 Estabilização

Nesta etapa, o lodo ainda contém elevado teor de matéria orgânica, tornando-se necessário o processo de estabilização. O objetivo é atenuar odores e conteúdo de patógenos por meio da biodegradação da matéria orgânica e, à medida que o lodo bruto passa pelo processo biológico, ganha características de lodo “estabilizado”, apresentando odor menos ofensivo e menor concentração de micro-organismos patogênicos. Entre os compostos degradados durante esta etapa encontram-se carboidratos, óleos e graxas, proteínas e compostos mais simples como  $CO_2$ ,  $NH_3$ ,  $H_2S$ , etc., dependendo das características do processo aplicado (NETO; CAMPOS, 1999). Os agentes ativos nestes sistemas são os micro-organismos, principalmente bactérias, que necessitam da matéria orgânica para crescerem. Estas bactérias que atuam no tratamento, se reproduzem e têm sua massa total aumentada em função da quantidade de matéria orgânica degradada.

Entre os processos de estabilização existentes para o tratamento de lodo sanitário, a digestão aeróbia e a digestão anaeróbia são os mais utilizados.

**Digestão Aeróbia:** no tratamento aeróbio, os micro-organismos degradam a matéria orgânica por meio de reações oxidativas.

O tanque de aeração é uma técnica amplamente difundida e tem por objetivo a estabilização das águas residuais. A massa microbiana floculenta que se forma no tanque quando o esgoto e outros efluentes biodegradáveis são submetidos à aeração é chamada de lodo ativado. Após o esgoto passar pelo processo de aeração, é conduzido para um decantador (decantador secundário) destinado a separar o efluente tratado do lodo.

Este tipo de digestão apresenta como vantagem o baixo custo de implantação e facilidade de operação. Porém, necessita de um alto consumo de energia para o fornecimento de oxigênio.

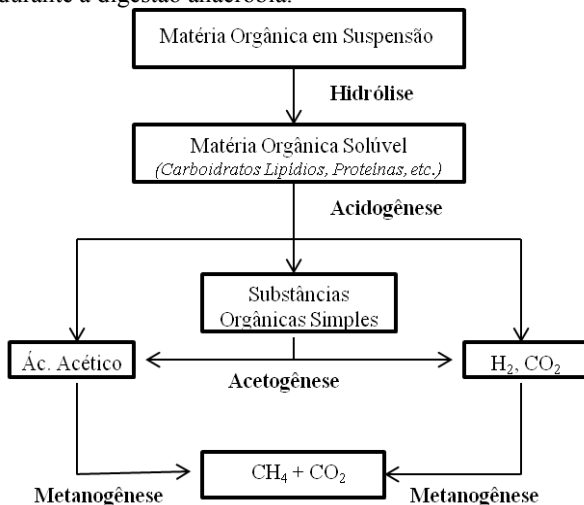
**Digestão Anaeróbia:** a digestão anaeróbia é um processo biológico no qual micro-organismos, na ausência de oxigênio, promovem a degradação e a estabilização de materiais orgânicos, e ainda conduz à formação de um gás rico em metano e dióxido de carbono, conhecido por seu potencial energético (KELLEHER *et al.*, 2002).

Este processo é utilizado para a estabilização do lodo sanitário e para a conversão de parte de seus compostos voláteis em biogás. Este biogás pode ser aplicado como fonte de energia na própria planta de tratamento de efluentes que gerou o lodo (RULKENS, 2008).

As principais etapas no processo global de conversão da matéria orgânica durante a digestão anaeróbia são: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. Onde, ao final do processo são gerados os gases metano e dióxido de carbono (COSTA *et al.*, 2007).

Um esquema representativo das etapas da digestão anaeróbia do lodo sanitário é mostrado na Figura 2.

Figura 2 - Etapas principais do processo de conversão da matéria orgânica durante a digestão anaeróbia.



FONTE: Adaptado de Appels *et al.* (2008).

### 3.1.1.2 Adensamento

O adensamento é um processo de tratamento físico que tem por objetivo aumentar o teor de sólidos do lodo e, conseqüentemente

diminuir seu volume. Entre as alternativas de processamento para o adensamento do lodo sanitário estão: por gravidade, flotação e centrífuga (ANDREOLI, 1998).

O adensamento por gravidade é o método mais simples e comumente utilizado nesta etapa. Geralmente, o adensamento por gravidade ocorre em tanques circulares, onde o lodo sofre o processo de sedimentação e compactação. O lodo adensado é retirado do fundo do tanque e encaminhado para outra etapa de tratamento, enquanto o líquido sobrenadante, que ainda contém quantidades significativas de sólidos em suspensão, retorna para o início do processo de tratamento de efluentes (ANDREOLI *et al.*, 2003).

A flotação pode ser realizada em sequência ao adensamento por gravidade (ČIŽINSKÁ *et al.*, 1992). Durante o processo de flotação, ar é introduzido no lodo formando pequenas bolhas, onde os sólidos em suspensão presentes no lodo ficam aderidos, tornando mais fácil sua remoção. Embora bastante eficiente, o processo de flotação tem um custo operacional mais elevado que o adensamento por gravidade, o que faz com que esse tratamento seja utilizado somente quando necessário.

O adensamento por centrifugação é realizado para acelerar o processo de sedimentação por meio da força centrífuga. É um método bastante eficiente para adensamento e ainda possui a vantagem de necessitar menos espaço e emitir menos odor. No entanto, apresenta um custo de implantação e manutenção muito elevado, além do custo para geração de potência. Por estas razões, o processo de adensamento por centrífuga é normalmente limitado a plantas de tratamento maiores (TUROVSKIY; MATHAI, 2006).

O adensamento reduz o volume do lodo sanitário, o que gera menor custo de transporte para disposição final, melhora nas condições de manejo e aumento do poder calorífico.

### 3.1.1.3 Higienização

Após passar pelo processo de adensamento, o lodo sanitário ainda pode conter certas quantidades de organismos patogênicos, que podem ser transmitidos diretamente aos animais e ao homem, ao solo e aos corpos d'água. Nesse contexto, a higienização do lodo tem por principal objetivo eliminar ou reduzir a densidade de micro-organismos patogênicos. Os principais processos de higienização são: compostagem, que elimina os agentes patogênicos pelo efeito da temperatura e tempo de exposição; a calagem, que associa a ação de altos valores de pH ao

calor gerado pelas reações químicas de hidratação da cal; e a secagem, que reduz os agentes patogênicos pela exposição aos raios solares (ANDREOLI *et al.*, 2003).

A compostagem e a calagem são métodos amplamente utilizados, principalmente por seu baixo custo e facilidade de aplicação. Porém, apresentam a desvantagem de aumentar o volume final do lodo sanitário, pois ambos os processos de higienização implicam na mistura de um agente, que será acrescentado ao volume final do lodo. Neste ponto, a secagem se mostra mais eficiente, pois além de não aumentar o volume de lodo, ainda pode-se ter uma diminuição no volume promovido pela perda de água.

### 3.1.2 Principais Disposições do Lodo Sanitário

O lodo sanitário pode ser considerado um resíduo quando é descartado sem o aproveitamento de suas propriedades benéficas, ou pode ser utilizado de maneira sustentável, visando seu aproveitamento energético, beneficiando o meio ambiente.

Entre as alternativas de disposição do lodo sanitário estão: aterro sanitário, reaproveitamento agrícola e florestal, incineração e tratamentos térmicos.

**Aterro Sanitário:** até o presente, o aterro sanitário tem sido uma das principais rotas de eliminação dos lodos. No entanto, a escolha desta forma de disposição deve se tornar cada vez mais limitada (EUROPEAN COMMISSION, 2001), uma vez que existem possíveis alternativas de reutilização do lodo sanitário visando sua valorização. A disposição em aterros sanitários requer áreas relativamente próximas aos centros geradores, uma vez que o custo com transporte deve ser considerado. Ainda, a escolha desta alternativa acarreta vários problemas sociais e ambientais, entre eles: emissão de odores desagradáveis, emissões gasosas para a atmosfera e contaminação de água e solo por lixiviação de metais pesados contidos no lodo.

**Reaproveitamento Agrícola e Florestal:** resíduos do tratamento de efluentes podem ser aplicados em solo para seu condicionamento e fertilização. Lodo sanitário é um bom agente fertilizante, pois apresenta concentrações elevadas de nitrogênio, fósforo e matéria orgânica. O principal inconveniente da aplicação do lodo em solos agrícolas é a alta probabilidade de conter metais pesados, que podem ser transferidos para

os cultivos e assim, entrar na cadeia alimentar humana. Lodo sanitário também pode ser aplicado como fertilizante em solos destinados ao plantio florestal, substituindo a utilização de fertilizantes minerais. Neste caso, existe ainda a vantagem de estes produtos não serem voltados ao consumo humano ou animal (MORAES NETO; JÚNIOR; MURAOKA, 2007).

**Tratamentos Térmicos:** nos últimos anos a busca por alternativas que diminuam os impactos ambientais tem recebido grande atenção. É crescente o interesse pelo uso de tratamentos térmicos como alternativa no aproveitamento de lodos devido não somente à possibilidade de recuperação energética, bem como à produção de gás e produtos para uso como matéria-prima em indústrias químicas. Processos térmicos envolvem a remoção da parte orgânica do lodo, deixando apenas os componentes das cinzas para a eliminação final (FYTILI; ZABANIOTOU, 2008). Os principais tratamentos térmicos utilizados são a combustão, a gaseificação e a pirólise, que estão apresentados a seguir.

### 3.2 PROCESSOS DE CONVERSÃO TERMOQUÍMICA

O estudo e aplicação dos processos de conversão térmica de pirólise, gaseificação e combustão, tanto para lodos sanitários, bem como para outros materiais carbonáceos, vêm sendo realizado pelo grupo de pesquisa do LEMA/UFSC há algum tempo (BORK, 2011; COLAZZO, 2013; CONSUEGRA, 2013; DOMENICO, 2013; PACIONE, 2013; VIRMOND, 2011). Uma breve descrição destes processos é dada a seguir.

#### 3.2.1 Combustão e Gaseificação

A combustão constitui uma série de reações químicas em que o carbono é oxidado a dióxido de carbono e o hidrogênio é oxidado a água (DEMIRBAS, 2004). Nos processos industriais, o oxigênio necessário para realizar a oxidação do combustível provém, geralmente, do ar atmosférico. A quantidade mínima de ar necessária para se realizar a combustão completa do combustível é chamado de quantidade estequiométrica, que deve ser mantida sempre em excesso, de modo a reduzir as ineficiências da distribuição de oxigênio nas regiões do combustível. Porém, um grande excesso de ar é indesejável, pois esta



condição diminui a temperatura da chama, reduz a eficiência térmica do processo e pode promover a formação de gases poluentes, como  $\text{NO}_x$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ , dioxinas e furanos, benzeno, tolueno, etil-benzeno e xilenos (BTEX) e PAH's (hidrocarbonetos poliaromáticos) (SANCHES *et al.*, 2011).

A combustão de lodo sanitário tem sido estudada pelo grupo de trabalho LEMA/UFSC (BORK, 2011; VIRMOND, 2007), onde o controle das emissões de gases poluentes foi realizado. Com base na composição dos lodos de esgoto, a combustão pode ser vista como uma fonte potencial de vários poluentes como  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$  e compostos clorados (FYTILI; ZABANIOTOU, 2008), mostrando a importância de análises prévias no material combustível e controle das emissões dos gases de combustão.

Para o controle destas emissões, existem legislações nacionais e internacionais, que estipulam limites máximos de concentrações das emissões de poluentes durante a combustão (CONAMA, 2002; EPA, 2009; The Danish EPA, 2002).

A gaseificação é definida como a oxidação parcial de um material carbonáceo, na presença de um oxidante, em razão estequiométrica menor que a necessária para que ocorra a combustão completa (ARENA, 2012). O produto básico da gaseificação é chamado gás de síntese, que possui muitas aplicações práticas, tais como, obtenção de biocombustíveis por meio da síntese de Fischer-Tropsch, combustão em motores ou turbinas para geração de energia ou ainda para geração de calor (SANCHES *et al.*, 2011). A gaseificação de lodo sanitário gera um combustível gasoso de alta qualidade que pode ser queimado para geração de potência e produção de calor para secagem do próprio lodo (HAMILTON, 2000).

### 3.2.2 Pirólise

A pirólise é definida como a degradação térmica da matéria orgânica, na ausência total de um agente oxidante (por exemplo,  $\text{O}_2$ ) e apresenta como produtos a fração sólida (*char*), gases permanentes e vapores, que em temperatura ambiente, condensam formando um líquido viscoso, chamado bio-óleo (BRIDGWATER, 2004; NIESSIN, 2002).

A principal vantagem da pirólise é a não geração de resíduos, pois o bio-óleo pode ser gerado em altas concentrações, juntamente com o *char* e os gases permanentes que podem ser aplicados em processos para obtenção de energia.

A pirólise é um processo muito complexo, em que múltiplas reações químicas ocorrem em várias etapas. A teoria mais aceita supõe que a decomposição do sólido ocorra por meio de reações primárias, cujos produtos podem também degradar-se ao sofrer reações secundárias, em função das condições em que o processo está ocorrendo.

Baseado na taxa de aquecimento, a pirólise pode ser classificada como pirólise convencional (lenta) ou pirólise rápida. A pirólise convencional tem como característica um tempo de aquecimento da amostra até a temperatura máxima muito maior que o tempo de reação característico (BASU, 2010). Neste processo, a reação ocorre em baixa taxa de aquecimento, longo tempo de residência do vapor e eventualmente baixa temperatura de reação (MARTÍNEZ *et al.*, 2013). Longos tempos de residência resultam em reações secundárias a partir dos produtos das reações primárias, obtendo assim maior rendimento de *char* e produtos de maior estabilidade térmica. Sendo assim, o objetivo da pirólise lenta é o maior rendimento de *char*, mas ainda têm-se os produtos líquido e gasoso que são formados em menor quantidade.

A pirólise rápida apresenta como principal objetivo maximizar a produção de líquido ou bio-óleo. A biomassa é aquecida tão rapidamente que atinge o pico de temperatura antes de se decompor. Altas taxas de aquecimento e pequenos tempos de residência favorecem a formação de produto líquido, desde que os gases e vapores da pirólise sejam condensados antes de ocorrer reações de quebra de moléculas de alto peso molecular em produtos de menor peso molecular. Portanto, a remoção dos produtos da pirólise da zona de aquecimento reduz o grau de reações secundárias que são conhecidas por aumentar o rendimento de *char* (CUNLIFFE; WILLIAMS, 1998).

De acordo com Mohan, Pittman e Steele (2006) os termos “pirólise lenta” e “pirólise rápida” são considerados termos genéricos que não possuem uma definição precisa dos tempos ou taxas de aquecimento, entretanto muitos processos são executados numa ampla gama entre estes dois extremos. Como dito anteriormente, os rendimentos dos produtos da pirólise sofrem influência dos seguintes parâmetros de operação: temperatura de pirólise; taxa de aquecimento; e tempo de residência na zona de reação. Um grande número de autores já estudou o efeito da temperatura da reação no rendimento dos produtos da pirólise (HUANG *et al.*, 2014; IMAM; CAPAREDA, 2012; SHEN; ZHANG, 2003; TSAI; LEE; CHANG, 2006). Inicialmente, o rendimento do líquido aumenta com o aumento da temperatura de pirólise, devido à desvolatilização da matéria orgânica. Ao atingir a

temperatura ótima para a produção de líquidos, inicia-se o decréscimo no rendimento de líquidos, e o rendimento de *char* aumenta. Acredita-se que esse comportamento é resultado de reações secundárias dos produtos voláteis, tais como, o craqueamento térmico (FONTS *et al.*, 2012).

O uso de uma rápida taxa de aquecimento durante a pirólise resulta em maior rendimento de voláteis e um *char* mais reativo. Taxa de aquecimento lenta e longos tempos de residência produzem um *char* secundário resultante da reação do *char* primário com os compostos voláteis.

O tempo de residência também influencia no rendimento dos produtos, um menor tempo de residência dos voláteis na zona de reação favorece a formação de produtos líquidos. Isso ocorre devido ao menor tempo de permanência dos voláteis na zona de aquecimento, que aquele necessário para ocorrer as reações de craqueamento térmico.

### 3.2.2.1 Produtos Gasosos

A decomposição primária da biomassa produz tanto gases condensáveis (vapor) quanto gases não-condensáveis. O vapor, que é constituído por moléculas mais pesadas, condensa com o resfriamento e o rendimento é adicionado ao rendimento do líquido. Os gases não condensáveis contêm gases de baixo peso molecular como CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, metano, e etano (BASU, 2010). Os gases obtidos na pirólise são combustíveis com alto valor energético. Esses gases podem ser utilizados para secagem, aquecimento ou geração de energia, e ainda em turbinas a gás (IMAM; CAPAREDA, 2012).

A termogravimetria acoplada a espectrômetro de massas (TGA/MS) é uma técnica bem estabelecida para a caracterização dos produtos gasosos provenientes da degradação térmica. Esta técnica aplica baixas taxas de aquecimento e permite acompanhar o perfil de evolução dos produtos em função da temperatura (CONESA *et al.*, 1998).

Karayildirim *et al.* (2006) investigaram a pirólise de lodo proveniente do tratamento de efluentes de indústria petroquímica e identificaram as frações gasosas via TGA/MS. Os resultados encontrados indicaram que os principais gases obtidos foram o CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>.

### 3.2.2.2 Produtos Sólidos

O produto sólido resultante da pirólise, *char*, é constituído em grande parte por carbono primário, mas também pode conter quantidades de oxigênio e hidrogênio. Devido à alta área superficial, grande volume de poros e ampla distribuição de tamanho de poros, a utilização do *char* como material adsorvente para a remoção de poluentes tem sido estudada por alguns autores (CARVALHO *et al.*, 2007; MICHAILOF; STAVROPOULOS; PANAYIOTOU, 2008).

O *char* também pode ser utilizado em outros processos termoquímicos, como a gaseificação, onde estudos como de Dogru, Midilli e Howarth (2002) e Nilsson, Gomez-Barea e Cano (2012) determinaram a reatividade do *char* de lodo sanitário e a composição do gás de síntese formado durante sua gaseificação.

### 3.2.2.3 Produtos Líquidos

A fração líquida dos produtos da pirólise é a fração preferencial dos processos de pirólise (MARTÍNEZ *et al.*, 2013). O bio-óleo é um líquido de cor escura, com odor característico de fumaça. Os voláteis e semi-voláteis formados durante a pirólise são constituídos por uma mistura complexa de multicomponentes de diversos tamanhos moleculares, resultantes da despolimerização e das reações de fragmentação dos constituintes da biomassa (CZERNIK; BRIDGWATER, 2004; MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006).

Armadilhas frias são usadas para uma rápida condensação destes voláteis, formando o bio-óleo. Sua composição depende do tipo de biomassa, das condições de processo, do equipamento e das condições de separação na condensação. O componente mais abundante no bio-óleo é a água. Os outros compostos majoritários são hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, fenóis, ácidos carboxílicos, compostos nitrogenados, açúcares, entre outros (BRIDGWATER, 2004).

Devido à presença de grande variedade de compostos químicos, o bio-óleo apresenta grande potencial para múltiplas aplicações. Estas aplicações incluem utilização em caldeiras, fornos e turbinas para geração de energia e também seu refinamento para a extração de produtos de interesse (BRIDGWATER, 2006).

No entanto, algumas propriedades físico-químicas do bio-óleo impedem seu uso diretamente na combustão. O poder calorífico médio do óleo de pirólise é de aproximadamente 17 MJ, valor este muito

inferior ao encontrado nos combustíveis fósseis, que está na faixa de 40 MJ (CZERNIK; BRIDGEWATER, 2004). Modificações no bio-óleo por processos de melhoramento (*upgrade*) são necessárias para a remoção de água e compostos oxigenados contidos no bio-óleo. Atualmente, o melhoramento do bio-óleo pode ser realizado por meio de pirólise catalítica, ou por processos dissociados como hidrotreatamento ou hidrodessoxigenação para remoção do oxigênio (VERDERBOSCH; PRINS, 2009; VIRMOND *et al.*, 2013). Catálise pode ser aplicada por uma série de razões, e em diferentes etapas do processo. O melhoramento no processo visa menores temperaturas de pirólise, maior estabilidade e melhoramento dos produtos, aumento do rendimento, entre outros. Os catalisadores podem ser aplicados no processo de produção (pirólise catalítica), ou no pós-tratamento do bio-óleo. Entre os processos de pós-tratamento estão o craqueamento térmico realizado em um processo FCC (craqueamento catalítico em leito fluidizado) (VIRMOND *et al.*, 2013).

A pirólise do lodo de esgoto tem sido objetivo de estudo de diversos pesquisadores (HUANG *et al.*, 2014; SANCHEZ *et al.*, 2009; SHAO *et al.*, 2008; TIAN *et al.*, 2011a; TSAI *et al.*, 2009b; XIONG *et al.*, 2013). Com um grande número de trabalhos publicados sobre a pirólise de lodo, nota-se a heterogeneidade da composição dos bio-óleos obtidos desta fonte. Este fato confirma a não uniformidade do material e a necessidade de realizar pesquisas para cada tipo de lodo utilizado.

Devido à heterogeneidade do lodo sanitário, a composição do bio-óleo proveniente deste material pode apresentar compostos de naturezas distintas. Por esta razão, determinar a sua composição é importante para um melhor aproveitamento desse óleo (HOSSAIN; STREZOV; NELSON, 2009).

Sánchez *et al.* (2009) realizaram a análise dos compostos presentes no bio-óleo proveniente da pirólise do lodo sanitário em diferentes temperaturas. Foram encontrados compostos da natureza de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, compostos aromáticos contendo nitrogênio e oxigênio, ácidos carboxílicos de cadeia longa, amidas alifáticas, entre outros.

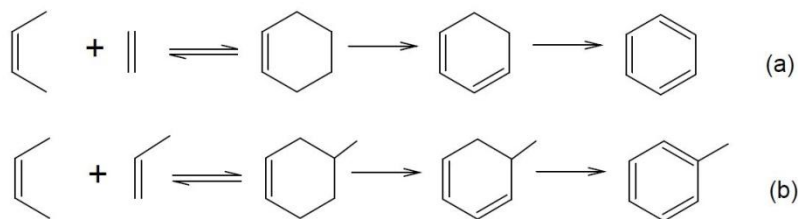
Dominguez *et al.* (2005, 2006) investigaram a caracterização da fração oleosa produzida pela pirólise via micro-ondas de diferentes lodos sanitários em uma faixa de taxa de aquecimento entre 167 e 300 °C/min. Foram identificadas diferentes classes de produtos, entre eles: hidrocarbonetos monoaromáticos, hidrocarbonetos alifáticos, ácidos, ésteres, amidas, nitrilas e hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH).

Tsai *et al.* (2009b) realizaram a pirólise de lodos provenientes da indústria alimentícia na temperatura de 500 °C. O bio-óleo obtido foi analisado por GC/MS e uma considerável quantidade de compostos nitrogenados e heterocíclicos foram encontrados, fenóis e ácidos graxos saturados também foram encontrados, mas em menor proporção.

Em um grande número de trabalhos, os compostos mono-aromáticos estão entre as classes majoritárias dos bio-óleos de lodo sanitário (DOMINGUEZ *et al.*, 2005; DOMINGUEZ *et al.*, 2006; FULLANA *et al.*, 2005; TIAN *et al.*, 2011a). Entre os principais compostos aromáticos encontrados no óleo pode-se citar: xilenos, estireno, benzenos ramificados e tolueno.

Essa elevada concentração de compostos aromáticos pode ser atribuída à ocorrência de reações de Diels-Alder (cicloadição) (PARK *et al.*, 2010). Esta reação assume que a pirólise realizada a altas temperaturas produz compostos aromáticos por meio da desidrogenação de alcenos e dienos, ocorrendo a ciclização destes compostos e subsequente aromatização (CYPRES, 1987; HUANG *et al.*, 2014). A Figura 3 apresenta o mecanismo de reação sugerido para a formação de benzeno e tolueno, onde o buteno pode ser combinado com etileno ou propileno para a produção dos aromáticos.

Figura 3 - Formação do (a) benzeno, (b) tolueno por meio do mecanismo de Diels-Alder



Outra importante classe de compostos encontrados no bio-óleo proveniente da pirólise de lodo sanitário são PAH's. Estes componentes geralmente não estão entre o grupo dos compostos majoritários no bio-óleo, porém, sua determinação torna-se importante, devido a sua alta toxicidade em baixíssimas concentrações, e seu potencial carcinogênico (EPA, 1986).

A formação de PAH's tem sido alvo de investigações detalhadas nas áreas de combustão e pirólise de hidrocarbonetos. Entre os autores

que investigaram e determinaram a presença de PAH no bio-óleo estão Dominguez *et al.* (2003), Morf *et al.* (2002) e Sanchez *et al.* (2009).

Este interesse decorre principalmente das preocupações ambientais em relação à emissão destes poluentes gasosos quando o bio-óleo é utilizado como combustível. Como sugerido na literatura (FRENKLACH, 2002; LEDESMA, 2000) moléculas pequenas de hidrocarbonetos podem participar da reação para a formação de PAH's com maior número de anéis, sucessivamente como fenantreno e pireno. Outros trabalhos que investigam a formação de PAH's no bio-óleo da pirólise são encontrados na literatura (HUANG *et al.*, 2014; LEDESMA, 2000).

No bio-óleo ainda podem ser encontrados compostos contendo nitrogênio e oxigênio. Os compostos nitrogenados podem estar na forma de compostos orgânicos heterocíclicos, como piridina, indol e pirrol, ou ainda em cadeias alifáticas longas contendo um grupamento amino. Entre os compostos oxigenados pode-se citar fenóis, ácidos graxos de cadeia longa, ésteres, cetonas e pequenas quantidades de álcoois (HUANG *et al.*, 2014).

#### 3.2.2.4 Métodos de obtenção e concentração do bio-óleo

Na pirólise, o bio-óleo é obtido após resfriamento rápido e condensação dos gases gerados. Porém, a condensação do bio-óleo requer uma maior quantidade de amostra, além de tornar-se necessário um maior tempo de amostragem.

Na literatura, uma grande quantidade dos trabalhos reporta a condensação do bio-óleo para posterior análise (IMAM; CAPAREDA, 2012; SÁNCHEZ *et al.*, 2009; TIAN *et al.*, 2011a; TSAI *et al.*, 2009b; XIONG *et al.*, 2013), mas também existem trabalhos onde é reportado a pirólise acoplada a análise por GC/MS (*py*-GC/MS). Neste último caso, a etapa de condensação do bio-óleo torna-se desnecessária e os voláteis gerados são diretamente introduzidos ao analisador GC/MS (FAHMI *et al.*, 2007; BOATENG *et al.*, 2010; LU *et al.*, 2013).

Entre as publicações onde um adsorvente é utilizado na coleta dos voláteis da pirólise, pode-se citar Fullana *et al.* (2003), que estudaram a pirólise de lodos sanitários, onde os compostos voláteis pesados foram coletados em tubos contendo a resina XAD-2. Entre os principais compostos obtidos por eles estão: estireno, propil-benzeno, naftaleno e benzonitrila. Fabbri e Vassura (2006) utilizaram XAD-2 para coleta dos voláteis da pirólise, onde a extração foi realizada com diclorometano e apenas os PAH's foram analisados.

Dufour *et al.* (2007), por sua vez, realizaram uma comparação da forma de coleta, onde foi realizado tanto a condensação do bio-óleo, quanto a adsorção em cartuchos Carbotrap300 com posterior análise em TD-GC/MS. Os autores concluíram que não houve diferença significativa entre os dois métodos.

Conesa *et al.* (2009) coletaram os voláteis provenientes da pirólise de lodo sanitário em resina XAD-2, com posterior extração com diclorometano e análise em GC/MS, onde foram analisados compostos hidrocarbonetos, PAH's e dioxinas e furanos.

Como se pode notar, a técnica de utilizar um material adsorvente para coleta dos voláteis da pirólise é bem consolidada. Porém, trabalhos utilizando a adsorção do bio-óleo em cartucho PUF/XAD-2/PUF não foram encontrados na literatura.

As amostragens que pré-concentram compostos orgânicos voláteis (VOC), utilizando técnicas analíticas dinâmicas, são comumente utilizadas. Nestas técnicas ocorre a passagem de um volume de gás através de uma armadilha preenchida com um adsorvente adequado. Entre os adsorventes poliméricos utilizados como armadilha para VOC estão inclusos as espumas de poliuretano (PUF) e resinas adsorventes (KRÓL; ZABIEGALA; NAMIEŚNIK, 2011a).

Cartuchos adsorventes PUF (espuma de poliuretano) para amostragem da fração volátil de compostos orgânicos têm sido amplamente aplicados (MADDALENA; MCKONE; KADO, 1998). Seu uso como adsorvente é devido a sua capacidade de reter uma grande faixa de SVOC, que inclui PCB's e pesticidas. O XAD-2 é constituído de copolímeros de estireno e divinilbenzeno com uma estrutura macroporosa, o que favorece sua utilização como composto adsorvente de SVOC, como por exemplo, PAH's e compostos orgânicos nitrogenados (KRÓL; ZABIEGALA; NAMIEŚNIK, 2011b).

### 3.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Para um melhor entendimento do processo de pirólise do lodo sanitário, diversos estudos vêm sendo realizados com base na análise termogravimétrica (TGA) e na análise térmica diferencial (DTA).

A TGA permite determinar a variação de massa em função da temperatura em uma atmosfera controlada, podendo assim definir a temperatura ideal para a pirólise da amostra.

Entre os trabalhos existentes sobre o comportamento térmico do lodo sanitário em atmosfera inerte pode-se citar Huang *et al.* (2014), Shao *et al.* (2008) e Xiaohua e Jiancheng (2012). Onde a principal faixa



de degradação dos lodos sanitários ocorreu entre aproximadamente 200-550 °C.

Nesta faixa de temperatura de degradação, dois diferentes picos foram observados na curva de DTG. O primeiro pico referente à decomposição e desvolatilização de orgânicos leves e o segundo pico causado pela decomposição de estruturas orgânicas mais complexas, pois o lodo utilizado consistia em uma ampla faixa de hidrocarbonetos (Karayildirim *et al.*, 2006).

Segundo a investigação termogravimétrica de diferentes biomassas proposta por Heikkinen *et al.* (2004), o lodo é constituído majoritariamente de compostos orgânicos de baixa estabilidade dado que apresenta taxas máximas de decomposição na faixa de temperatura de aproximadamente 209 a 346°C. A temperatura em que ocorre a degradação das amostras está relacionada com o processamento que o lodo sofreu.

A taxa de aquecimento é um parâmetro importante que influencia a decomposição térmica da amostra. Diversos autores investigaram a influencia da taxa de aquecimento em análises termogravimétricas (GIL *et al.*, 2012; Shao *et al.*, 2008). O aumento da taxa de aquecimento leva a um aumento na temperatura de pico máxima do DTG obtido.

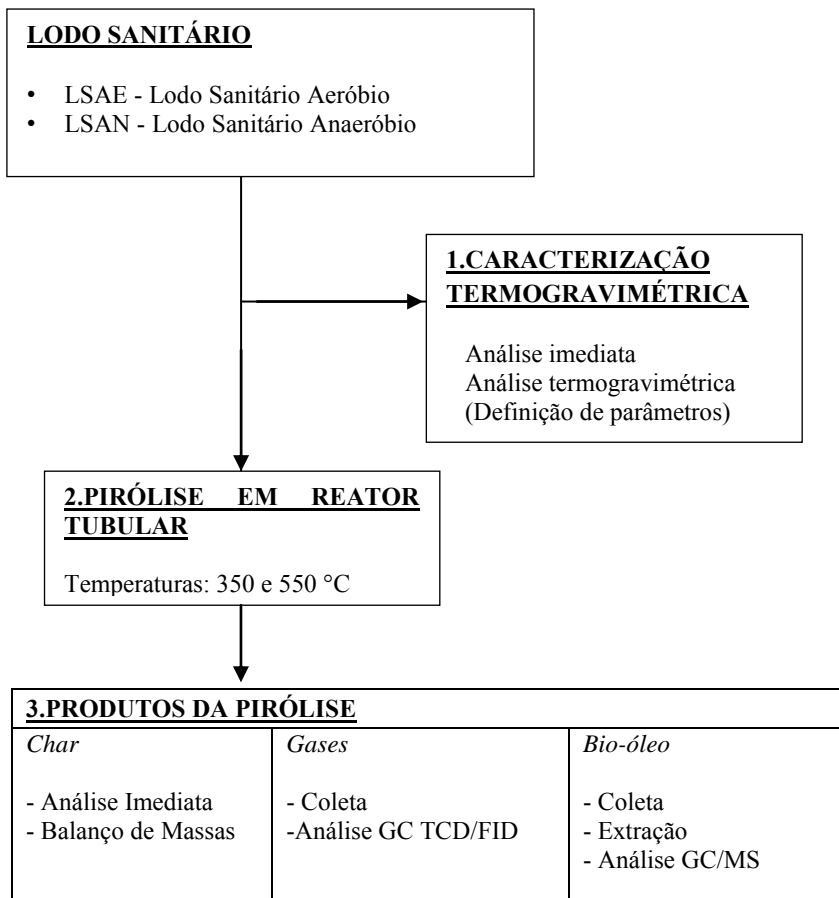
A caracterização termogravimétrica da amostra utilizada é de primordial importância, uma vez que o TGA prevê o comportamento térmico, com base no qual as condições de pirólise podem ser otimizadas.

Por fim, com a análise termogravimétrica da biomassa utilizada, juntamente com as informações obtidas por meio das caracterizações físico-químicas, é possível conhecer o comportamento da amostra quando submetida a aquecimento em atmosfera controlada e o potencial de aplicação de diferentes condições de pirólise. Nos próximos capítulos serão apresentadas detalhadamente as etapas experimentais e os resultados obtidos no processo de pirólise de lodos sanitários.



## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Um fluxograma do planejamento experimental adotado neste trabalho é mostrado a seguir. Os dados expostos nos Capítulos 4 e 5 seguirão a mesma ordem mostrada neste fluxograma, de forma a facilitar o acompanhamento das atividades realizadas.



## 4.1 AMOSTRAS

Neste trabalho foram avaliadas duas amostras de lodo sanitário, provenientes de distintas etapas do processo de tratamento de efluentes:

**1. LSAN - Lodo Anaeróbio:** proveniente do processo anaeróbio de tratamento de efluentes. Neste caso, o lodo de esgoto é tratado em reatores UASB (*Up flow anaerobic sludge blanket*) e depois de estabilizado o lodo é desidratado;

**2. LSAE - Lodo Aeróbio:** proveniente do processo aeróbio de tratamento de efluentes. Neste processo, o lodo é estabilizado em tanques de aeração, onde ocorre o processo de introdução de oxigênio na massa líquida. Depois de estabilizado, o lodo é adensado e secado.

A redução do volume dos lodos sanitários foi feita por secagem, em um secador granulador rotativo, modelo Bruthus, até atingirem um teor de umidade entre 10% e 30%. A secagem dos lodos sanitários foi feita pela empresa Albrecht Equipamentos Industriais S.A., que as repassou para o Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA/EQA/UFSC).

A caracterização de análise elementar e poder calorífico das amostras selecionadas foi realizada por Luciane Batistella, em pesquisa de doutorado em andamento no LEMA/UFSC, e é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 - Análise Elementar, Imediata e Poder Calorífico dos Lodos Aeróbio e Anaeróbio

	Lodo Anaeróbio	Lodo Aeróbio
<b>Análise Elementar [% ,b.s<sup>1</sup>]</b>		
C	22,66	33,87
H	4,95	6,32
N	3,15	5,88
S	3,44	0,67
O	18,85	24,64
Cl	0,40	0,21
<b>Poder Calorífico [b.s<sup>1</sup>., MJ.kg<sup>-1</sup>]</b>		
PCI	10,52	14,55
PCS	12,09	16,19

As amostras utilizadas neste trabalho foram moídas e peneiradas para uma granulometria inferior a 110 *mesh* (em peneira padronizada da série *Tyler*). Antes de cada análise, as amostras foram secas a 105 °C, utilizando uma balança de secagem *Moisture Analyzer* modelo MX-50.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO TERMOGRAVIMÉTRICA

As amostras de lodo sanitário foram submetidas à análise imediata e análise termogravimétrica. Os *chars* produzidos na etapa de pirólise em reator tubular foram submetidos somente à análise imediata.

### 4.2.1. Análise Imediata

A análise imediata tem por objetivo determinar o teor de umidade, matéria volátil, carbono fixo e cinzas. Esta análise foi realizada no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA/UFSC), em um analisador termogravimétrico modelo DTG-60 da marca *Shimadzu*, segundo as metodologias descritas pelas normas ASTM E 1131 (ASTM, 2003).

O procedimento utilizado para este ensaio constituiu na utilização de aproximadamente 40 mg de amostra, previamente seca, e a análise foi conduzida conforme a programação apresentada na Tabela 2. Para cada análise foi adotado inicialmente um procedimento de purga para eliminar o ar presente na câmara de reação (N<sub>2</sub> como gás de arraste com fluxo de 100 mL.min<sup>-1</sup>, taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>, temperatura de 30 °C e tempo de residência de 60 min). Os segmentos 1 e 2 correspondem às etapas de análise da umidade presente no sólido. O segmento 3 corresponde ao aquecimento e desvolatilização da amostra, até alta temperatura, para avaliar o teor de material volátil. Por fim, o segmento 4 corresponde a queima do carbono presente na amostra, em atmosfera oxidante. Os ensaios foram realizados em duplicata.

Tabela 2 - Programação usada no analisador termogravimétrico para análise imediata das amostras dos lodos

Segmento	Gás de arraste	Fluxo (mL.min <sup>-1</sup> )	Taxa de aquecimento (°C.min <sup>-1</sup> )	Temperatura (°C)	T <sub>residência</sub> (min)
1	N <sub>2</sub>		50	50	5
2	N <sub>2</sub>	100	50	110	5
3	N <sub>2</sub>		90	950	15
4	Ar Sintético		0,1	950	Até massa cte.

#### 4.2.2 Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram uma etapa prévia a pirólise em reator tubular, os resultados obtidos destas análises foram utilizados para a definição de parâmetros utilizados durante a pirólise.

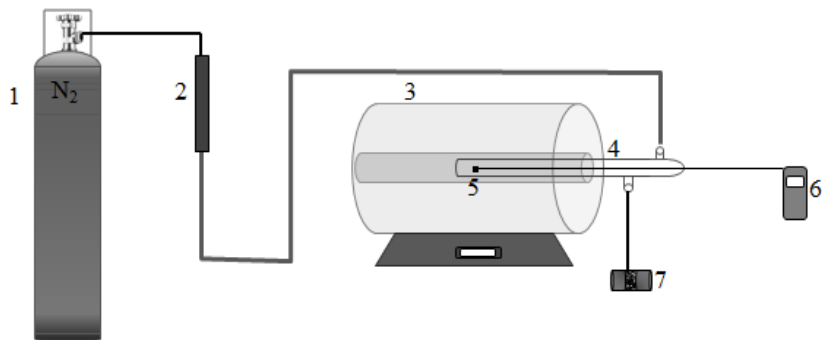
As análises termogravimétricas das amostras de lodo sanitário foram realizadas no LEMA/UFSC, em analisador termogravimétrico modelo DTG-60 da marca *Shimadzu*.

O procedimento utilizado para este ensaio constituiu na utilização de aproximadamente 20 mg de amostra previamente seca e análise na balança termogravimétrica em atmosfera inerte de N<sub>2</sub>, com um fluxo de 100 mL.min<sup>-1</sup>. Inicialmente, foi realizada uma etapa de purga da câmara de reação conforme detalhado previamente para a análise imediata. Em seguida a amostra foi submetida a uma taxa de aquecimento constante até atingir a temperatura final de 950 °C. As taxas de aquecimento utilizadas foram de 25, 50 e 90 °C.min<sup>-1</sup>.

#### 4.3 ENSAIO DE PIRÓLISE EM REATOR TUBULAR

Os experimentos de pirólise do lodo sanitário foram realizados no LEMA/UFSC na unidade experimental representada na Figura 4. O sistema utilizado é constituído por um forno elétrico tubular modelo MOD DI-600RP, marca *Dist* (com potência de 2300 W e temperatura máxima de operação de 1150 °C), um reator de quartzo de 50 cm de comprimento e um termopar tipo K (inserido no reator, que permite monitorar a temperatura da amostra durante a realização de todo experimento). O gás de arraste utilizado foi N<sub>2</sub>, (pureza de 99,996%, *White Martins*).

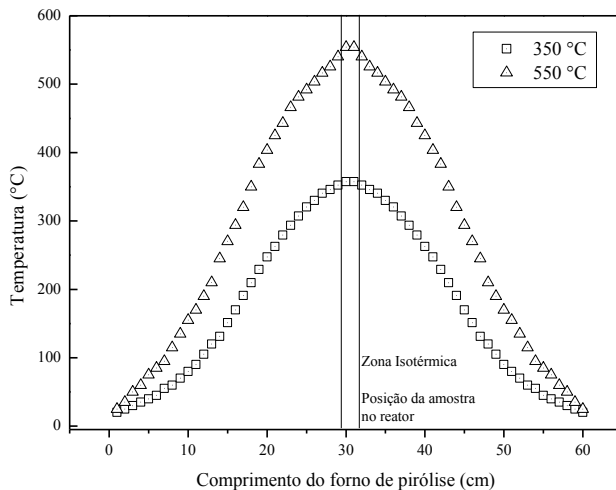
Figura 4 - Sistema experimental utilizado na pirólise dos lodos sanitários e amostragem de voláteis



Legenda: (1) Cilindro de gás  $N_2$ ; (2) Rotâmetro para medida de fluxo de  $N_2$ ; (3) Forno tubular de pirólise; (4) Reator de quartzo; (5) Amostra de lodo sanitário; (6) Termopar; (7) Cartucho adsorvente de voláteis.

Na Figura 5 é mostrado o perfil de temperatura ao longo do reator para as temperaturas de 350 e 550 °C, as quais foram utilizadas nos experimentos. As temperaturas foram medidas em intervalos de 1 cm, com o auxílio do termopar tipo K. Com esta informação, foi possível determinar a zona isotérmica do reator, onde a temperatura permaneceu constante na temperatura escolhida.

Figura 5 - Perfil de temperatura do forno tubular para as temperaturas de 350 e 550 °C



Os experimentos de pirólise foram realizados conforme as seguintes etapas de procedimento:

1. Pesagem de aproximadamente 1g de amostra e secagem a 105 °C;
2. Inserção da amostra no reator de quartzo;
3. Controle do fluxo de N<sub>2</sub> para 300 mL.min<sup>-1</sup>;
4. Purga de 15 minutos, utilizando N<sub>2</sub> como gás inerte. A realização prévia da purga foi necessária para garantir que a amostra estivesse em uma atmosfera livre de gás oxidante (ar ambiente);
5. Inserção do reator de quartzo no forno tubular, previamente aquecido à temperatura final de pirólise: o reator era mantido no forno por tempo suficiente até atingir a temperatura final, com vazão constante de N<sub>2</sub>;
6. Retirada do reator do forno e resfriamento a temperatura ambiente, em fluxo constante de N<sub>2</sub>.

Na Tabela 3 são apresentadas as siglas referentes às quatro reações estudadas. Os experimentos foram realizados nas temperaturas de 350 e 550 °C, e a pressão atmosférica, conforme descrito na Tabela 4. O tempo total de pirólise e simultânea amostragem dos voláteis foi de 20 minutos.



Tabela 3 - Siglas utilizadas para a descrição da pirólise das amostras de lodo sanitário a diferentes temperaturas

<b>LSAN350</b>	Lodo Sanitário Anaeróbio pirolizado a temperatura de 350 °C
<b>LSAN550</b>	Lodo Sanitário Anaeróbio pirolizado a temperatura de 550 °C
<b>LSAE350</b>	Lodo Sanitário Aeróbio pirolizado a temperatura de 350 °C
<b>LSAE550</b>	Lodo Sanitário Aeróbio pirolizado a temperatura de 550 °C

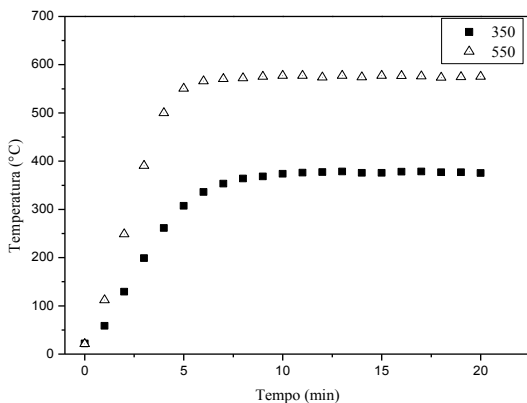
Tabela 4 - Condições experimentais utilizadas nos ensaios de pirólise do Lodo Sanitário Aeróbio e Lodo Sanitário Anaeróbio

Amostra	Gás	Fluxo (mL.min <sup>-1</sup> )	Temperatura (°C)	Pressão (atm)
<b>LSAN350</b>			350	
<b>LSAN550</b>	N <sub>2</sub>	300	550	1
<b>LSAE350</b>			350	
<b>LSAE550</b>			550	

Utilizado o termopar contido no reator de quartzo, a temperatura da amostra durante a reação foi registrada em intervalos de 1 minuto.

O perfil de temperatura da amostra durante a pirólise é apresentado na Figura 6. As amostras alcançaram a temperatura final de pirólise em aproximadamente 4-5 minutos após o início do aquecimento.

Figura 6 - Perfil de temperatura da amostra durante a pirólise nas temperaturas de 350 e 550 °C



O rendimento percentual de *char* ( $\eta_{char}$ ) produzido no processo de pirólise foi determinado dividindo-se a massa de *char* obtida ( $W_{char}$ ) pela massa de lodo sanitário alimentada no reator ( $W_{lodo}$ ), conforme a Equação 4.1.

$$\eta_{char}(\%) = \left( \frac{W_{char}}{W_{lodo}} \right) * 100 \quad (4.1)$$

O rendimento dos produtos voláteis ( $\eta_{voláteis}$ ) foi obtido por diferença, conforme Equação 4.2.

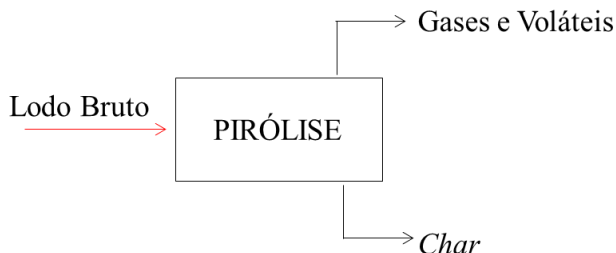
$$\eta_{voláteis}(\%) = \left( \frac{W_{lodo} - W_{char}}{W_{lodo}} \right) * 100 \quad (4.2)$$

### 4.3.1 Balanço de Massa

Para o balanço de massa, primeiramente definiu-se o processo e seu fluxograma, conforme apresentado na Figura 7. Foram utilizados os resultados obtidos na análise imediata do lodo bruto e dos *chars* produzidos, para calcular as correntes de entrada (lodo bruto) e saída (gases e voláteis; e *char*).

O sistema ideal de pirólise foi definido como o processo onde toda a matéria volátil contida no lodo bruto foi convertida a produto gasoso, e o restante constituiu o *char*.

Figura 7 - Correntes de entrada e saída do balanço de massa



Para calcular os produtos de um sistema ideal de pirólise, utilizou-se a análise imediata dos lodos brutos L<sub>SA</sub>N e L<sub>SA</sub>E. A massa de voláteis produzida deste sistema foi calculada a partir da Equação 4.3, utilizando uma base de cálculo de 1,0 g.

$$m_{\text{voláteis}}(\text{ideal}) = \frac{M.V(\%) \times 1,0 \text{ g}}{100} \quad (4.3)$$

A massa de *char* no sistema ideal foi calculada por diferença, conforme Equação 4.4.

$$m_{\text{char}}(\text{ideal}) = 1 - m_{\text{voláteis}}(\text{ideal}) \quad (4.4)$$

Após esta etapa, o balanço de massa foi calculado para as pirólises nas temperaturas de 350 e 550 °C, definidas como sistema real.

Para tanto, a mesma base de cálculo foi utilizada para o lodo bruto. Foi utilizada a massa de *char* obtida em cada experimento de pirólise em reator tubular, e os voláteis foram obtidos por diferença.

A recuperação percentual dos voláteis ( $\epsilon$ ) de um sistema real foi obtido dividindo o valor de voláteis obtidos na pirólise pela massa de voláteis esperada em um sistema ideal, conforme Equação 4.5:

$$\epsilon = \frac{m_{\text{real}}}{m_{\text{ideal}}} * 100 \quad (4.5)$$

Com o resultado da análise imediata do *char*, calculou-se a massa de matéria volátil contida no *char*, que não foi liberada durante o processo de pirólise:

$$m_{voláteis(char)} = \frac{m_{char} * M.V(\%)}{100} \quad (4.6)$$

O somatório entre o valor de voláteis obtidos na pirólise, e o valor de matéria volátil contida no *char* (Equação 4.7), foi definida como o valor total de voláteis determinado durante a pirólise ( $m_{total\ voláteis}$ ). O valor obtido deste somatório foi comparando ao valor para o sistema ideal, devendo este valores serem o mais próximos possíveis.

$$m_{voláteis\ (total)} = m_{voláteis\ real} + m_{voláteis\ char} \quad (4.7)$$

### 4.3.2 Análise dos Produtos Voláteis da Pirólise

#### *Coleta*

Neste trabalho, a condensação dos gases do bio-óleo não foi realizada, porém, efetuou-se a adsorção dos gases condensáveis em cartuchos especiais.

Os compostos voláteis produzidos durante a pirólise dos lodos sanitários foram amostrados utilizando cartuchos adsorventes PUF/XAD-2/PUF. Estes cartuchos são constituídos de duas camadas de 22 mm de diâmetro externo e 30 mm de comprimento da espuma de poliuretano (PUF) e uma camada central de XAD-2 (1,50 g), ambos da marca *Supelco*, conforme ilustrado na Figura 8. A análise foi realizada seguindo o método TO-13A da U.S. EPA, com modificações.

Figura 8 - Cartucho PUF/XAD-2/PUF utilizado na amostragem de compostos orgânicos voláteis



As metodologias empregadas para extração dos compostos orgânicos utilizada neste trabalho foram previamente testadas e avaliadas em trabalhos anteriores da equipe do LEMA/UFSC (BORK, 2011, VIRMOND, 2011).

Para cada ensaio de pirólise foi utilizado um cartucho PUF/XAD-2/PUF, que foi conectado ao reator de pirólise, e mantido durante todo o experimento. Uma amostra em branco foi realizada nas mesmas condições de pirólise, onde o reator foi inserido no forno tubular sem amostra, conectado a um cartucho PUF/XAD-2/PUF para coleta dos gases de saída durante o mesmo tempo de pirólise dos lodos.

A massa de produtos voláteis foi calculada por diferença, diminuindo-se o peso alimentado de lodo pela massa de *char* obtida após pirólise.

### *Extração*

Para a etapa de extração dos compostos voláteis, os cartuchos adsorventes foram desempacotados e seu conteúdo (adsorvente) foi transferido para o interior de tubos de ensaio com rosca, sendo um para cada amostra. Em cada frasco, contendo o adsorvente, foram acrescentados 250  $\mu\text{L}$  de 2-bifluor-difenil com concentração de 50  $\text{mg.L}^{-1}$  (pureza  $\geq 99,9\%$ , *Sigma-Aldrich*), utilizado como padrão de recuperação. Em seguida, foram acrescentados 50 mL do solvente extrator composto por hexano:diclorometano (1:1, v:v) (*Vetec*) e os frascos foram levados à extração individual por agitação em banho ultrassônico (*Fisatom*), durante 90 minutos a temperatura ambiente. O procedimento de extração em ultrassom foi repetido duas vezes, onde o solvente de extração foi trocado a cada 90 minutos. Ao total, utilizou-se um tempo de extração de 270 minutos e 150 mL de solvente contendo os compostos de interesse.

A evaporação do solvente e pré-concentração da amostra foi realizada em aparelho Kuderna-Dunish até que o volume final atingisse aproximadamente 5 mL. Após, o solvente contido na amostra foi evaporado por meio de um suave fluxo de  $\text{N}_2$  (*White Martins*, pureza 99,996 vol.%) até atingir um volume de 1 mL, para posterior análise cromatográfica.

O padrão de recuperação (2-flúor-bifenil) foi detectado em um tempo de retenção de 22,11 min, sendo a recuperação estimada entre os limites aceitáveis de 60% a 97%.

### *Análise*

Para a identificação dos compostos constituintes do bio-óleo (compostos voláteis), as amostras obtidas na etapa de extração foram analisadas qualitativamente por cromatografia gasosa (equipamento modelo GC 2010, *Shimadzu*) acoplada à espectroscopia de massas (modelo QP 2010, *Shimadzu*), no Laboratório de Energia e Meio

Ambiente (LEMA/UFSC). Hélio 5.0 analítico (*White Martins*) foi utilizado como gás de arraste. O volume injetado foi de 1,0  $\mu\text{L}$  para todas as análises, sendo efetuadas por injetor automático do equipamento (modelo AOC-20i, *Shimadzu*).

No cromatógrafo foi utilizada uma coluna capilar de sílica fundida (RTX-1MS), composta por 100% de dimetilpolissiloxano como fase estacionária, medindo 30 m comprimento, 0,25 mm d.i e 0,25  $\mu\text{m}$  de espessura de filme (*Restek*).

O espectrômetro de massas foi operado em modo de ionização por impacto de elétrons (EI), com uma energia de ionização de 70 eV, em modo de varredura de íons totais ('*full scan*'). A voltagem da multiplicadora de elétrons foi mantida conforme *autotuning*, e com corte de solvente de 2,0 min e a aquisição de dados de 2,5-48,0 min.

As condições cromatográficas utilizadas para análise são apresentadas na Tabela 5.

A identificação dos compostos desconhecidos foi realizada por meio da comparação dos espectros de massas com biblioteca de dados de espectros de massa *NIST library* contida no *software* do GC/MS utilizado. A análise semi-quantitativa dos compostos foi realizada por meio de uma abordagem simplificada (método de normalização) devido ao grande número de compostos do bio-óleo. Para tanto, a concentração percentual de cada composto, em cada análise, foi calculada assumindo-se que o somatório das áreas cromatográficas de todos os compostos identificados por tentativa fosse igual a 100% em cada análise finalizada.

Tabela 5 - Condições cromatográficas para análise no cromatógrafo gasoso acoplado à espectroscopia de massas

Cromatógrafo Gasoso			
Modo de Injeção	Split (1:20)		
T <sub>injetor</sub> (°C)	250		
F <sub>He</sub> (mL. min <sup>-1</sup> )	3,0		
Rampa de Aquecimento			
	Patamar 1	Patamar 2	Patamar 3
Taxa aq. (°C.min <sup>-1</sup> )	-	5	20
T <sub>coluna</sub> (°C)	45	180	300
$\tau$ (min)	5	-	10
Espectrometro de massas			
T <sub>fonte de íons</sub> (°C)	250		
Modo de varredura	<i>Full scan</i>		
Monitoramento íons (m/z)	35-650		

### 4.3.3 Teste de eficiência de coleta e extração dos cartuchos PUF/XAD-2/PUF

Foram realizados testes para avaliar a eficiência de coleta e extração dos cartuchos adsorventes utilizados neste trabalho. Para tanto, utilizou-se uma solução padrão de tolueno em diclorometano/hexano, com concentração igual a  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  produzida a partir do reagente Tolueno (grau analítico, *Fluka*). Um volume conhecido da solução padrão foi adicionado a uma ampola de vidro com auxílio de uma micropipeta automática (*Fisatom*), onde o cartucho PUF/XAD-2/PUF estava conectado. O fluxo foi controlado, sendo utilizado o mesmo da pirólise,  $300 \text{ mL.min}^{-1}$ . A ampola foi aquecida e o tempo de coleta também foi igual ao tempo de pirólise, 20 minutos. Após decorrido este tempo, o cartucho foi desconectado da ampola de vidro e o procedimento de extração seguiu aquele descrito no item 4.3.2.

A amostra obtida após a extração e evaporação foi analisada em GC/MS. A área referente ao tolueno, obtida na análise cromatográfica, foi comparada a área obtida para a solução padrão do composto, de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ , e o percentual de recuperação então calculado. A média encontrada para o percentual de recuperação do tolueno foi de 97,3 %, mostrando que o método utilizado foi eficiente.

### 4.3.4 Análise dos produtos gasosos da pirólise

#### *Coleta*

Os produtos gasosos formados durante a pirólise dos lodos sanitários foram coletados em sacos de amostragem (*Tedlar bags*) com volume de 0,6 L. Antes de ser realizada cada coleta, os sacos de amostragem foram limpos com  $\text{N}_2$ .

O volume do saco de amostragem não foi suficiente para a coleta de todo o gás produzido durante os 20 minutos de pirólise, então foram realizados testes para definir o melhor e mais representativo tempo de amostragem.

Testes foram realizados para verificar os tempos onde os gases identificados apareceriam em maior concentração.

Os gases analisados foram coletados em três diferentes tempos de pirólise, sendo, T1 (2 a 3,5 min), T2 (4 a 5,5 min) e T3 (6 a 7,5 min). Tomou-se como resultado a soma das concentrações obtidas nos 3 diferentes tempos de coleta. Para todas as amostras de lodo sanitário o tempo total de coleta foi de 4,5 minutos.

### Análise

A identificação e quantificação dos produtos gasosos formados durante as reações de pirólise dos lodos sanitários foram realizadas em um cromatógrafo a gás GC-TCD/FID (modelo GC-2014ATFSPL, Shimadzu) com um metanador acoplado (MTN-1, Shimadzu). Foi utilizado uma coluna empacotada Carboxen<sup>TM</sup> 1000 60/80 mesh, 15' 1/8" SS (d.i. 2,1 mm). Argônio (99,999 vol.%) foi utilizado como gás de arraste.

Tabela 6 – Condições experimentais utilizadas para análise dos produtos gasosos no no cromatógrafo gasoso (TCD/FID)

$F_{Ar}$ (mL. min <sup>-1</sup> )	30	
$T_{injetor}$ (°C)	210	
$T_{detector}$ (°C)	220	
Corrente TCD (mA)	45	
$T_{metanador}$ (°C)	220	
<b>Rampa de aquecimento</b>		
	Patamar 1	Patamar 2
Taxa aq. (°C.min <sup>-1</sup> )	-	20
$T_{coluna}$ (°C)	180	210
$\tau$ (min)	1	2,5

A primeira etapa consistiu na calibração do equipamento utilizando misturas gasosas padrão de CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> diluídas em Argônio (99,999 vol.%). As condições cromatográficas utilizadas para análise são apresentadas na Tabela 6.

As curvas de calibração foram realizadas com a injeção de padrões analíticos em diferentes volumes, por meio de injeções manuais de 0,2, 0,5 e 1,0 mL. Na Tabela 7 são apresentadas as concentrações iniciais dos padrões utilizados.

Tabela 7 - Concentração dos padrões analíticos

	Padrão 1			Padrão 2
	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
Concentração (% mol/mol)	4,010	4,039	4,000	4,015

Após a obtenção da concentração por meio da curva de calibração, foi calculada a distribuição relativa de cada composto na amostra, por meio do quociente entre a concentração de cada composto na amostra e o valor total da concentração de todos os compostos quantificados.



Para a análise do gás amostrado durante a pirólise, foram feitas injeções manuais de 1,0 mL. A concentração % mol/mol foi determinada por meio da curva de calibração realizada anteriormente. A concentração percentual em base livre de gás inerte (N<sub>2</sub>) foi calculada conforme Equação 4.8.

$$C (\%) = \frac{C_X}{\sum C_T} * 100 \quad (4.8)$$

Sendo que:

C<sub>X</sub>: Concentração de cada composto na amostra [% mol/mol]

C<sub>T</sub>: Concentração total dos compostos quantificados [% mol/mol]



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO TERMOGRAVIMÉTRICA

#### 5.1.1 Análise Imediata

O resultado obtido para análise imediata das amostras de lodo sanitário aeróbio e anaeróbio é apresentado na Tabela 8.

Tabela 8 - Análise Imediata dos Lodos Aeróbio e Anaeróbio

	Lodo Anaeróbio	Lodo Aeróbio
<b>Análise Imediata [%]</b>		
Matéria Volátil <sup>1</sup>	57,49	66,30
Carbono Fixo <sup>1</sup>	2,10	7,07
Cinzas <sup>1</sup>	40,41	26,61
Umidade	2,50	2,74

<sup>1</sup> base seca

Como pode ser observado na Tabela 8, o lodo anaeróbio apresentou menor teor de matéria volátil e carbono fixo em relação ao lodo aeróbio, sendo esta diferença atribuída ao tratamento que o lodo sofreu, pois durante o processo anaeróbio ocorre a degradação do carbono orgânico para a produção do bio-gás, diminuindo a quantidade de matéria volátil nas amostras originadas neste tratamento.

O lodo sanitário possui alto teor de cinzas inorgânicas e baixo teor de carbono fixo em comparação com outras biomassas, tais como a serragem de madeira, que apresenta um teor médio de 20% (base seca) de carbono fixo e 0,43% (base seca) de cinzas (VIRMOND *et al.*, 2012).

Foi observada também, uma grande diferença no teor de cinzas entre os lodos anaeróbio e aeróbio (40,41 e 26,6% b.s.). O menor teor de cinzas para o LSAE ocorre devido a influência do sistema de tratamento dos lodos, sendo que amostras de lodo aeróbio possuem maior teor de matéria orgânica, e por consequência, menor teor de cinzas que lodo de origem anaeróbia.

### 5.1.2 Análise Termogravimétrica

O perfil termogravimétrico em atmosfera inerte das amostras de lodo sanitário é apresentado nas Figuras 9 e 10, onde TGA é a curva de perda de massa e DTG a taxa de perda de massa.

Figura 9 - TGA e DTG do processo de pirólise do LSAN, em diferentes taxas de aquecimento

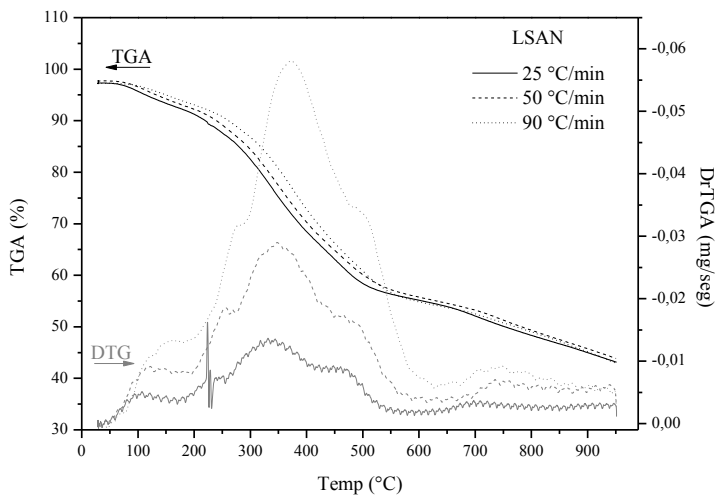
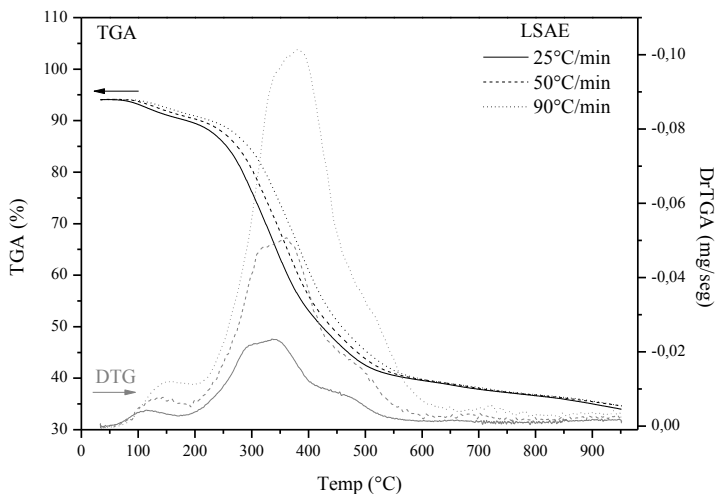


Figura 10 – TGA e DTGA do processo de pirólise do LSAE, em diferentes taxas de aquecimento



A perda de massa inicial observada durante a pirólise das amostras de lodo sanitário são referentes à secagem, liberação de umidade residual, ocorrendo para as duas amostras da temperatura ambiente até temperatura próxima de 150 °C.

O principal pico de degradação do LSAN foi observado principalmente na faixa de temperatura entre 200 e 600 °C. O mesmo comportamento foi encontrado para o LSAE. Nota-se que a decomposição ocorreu em dois estágios. Primeiramente entre 200-400 °C aproximadamente, onde este primeiro pico está relacionado a reações de despolimerização e liberação de voláteis leves. O segundo estágio ocorreu de maneira menos acentuada entre 400 e 600 °C, consequência de outras degradações da matéria volátil pesada contida no lodo.

A Tabela 9 apresenta os resultados obtidos na análise termogravimétrica, onde é mostrada a influência que a taxa de aquecimento exerce na temperatura de pico máximo e no rendimento final de voláteis, e o efeito da temperatura final sobre o rendimento dos produtos. Para fins comparativos o teor de voláteis obtido por meio da análise imediata também é apresentado na Tabela 9. O teor de voláteis é apresentado em base seca, pois a umidade da amostra não foi considerada como material volátil.

Tabela 9 – Análise termogravimétrica. Efeito da taxa de aquecimento (Temperatura do pico máximo de DTG, massa residual e massa de voláteis) e efeito das temperaturas finais de pirólise, para o LSAE e o LSAN

Amostra	Tx. de aquecimento (°C.min <sup>-1</sup> )	Efeito da taxa de aquecimento					Efeito da temperatura final de pirólise				
		T <sub>pico Max</sub> (°C)	m <sub>voláteis</sub> (% <sup>a</sup> )	m <sub>residual</sub> (%)	Voláteis final (% <sup>a</sup> )	A.I. <sup>b</sup> Voláteis (%)	350 °C		550 °C		
							m <sub>voláteis</sub> (% <sup>a</sup> )	m <sub>residual</sub> (%)	m <sub>voláteis</sub> (% <sup>a</sup> )	m <sub>residual</sub> (%)	
LSAN	25	330,42	19,33	78,17	53,82						
	50	347,60	19,65	77,85	53,66	57,49	19,30	80,70	43,51	56,49	
	90	372,40	20,29	77,21	54,30						
LSAE	25	336,60	31,70	65,58	62,78						
	50	349,68	30,85	66,43	62,66	66,30	26,01	73,99	58,50	41,50	
	90	378,40	31,01	66,27	63,31						

<sup>a</sup> Base seca

<sup>b</sup> Análise Imediata do lodo bruto (Tabela 8)

Para a amostra LSAN as temperaturas de pico máxima foram de 330,42, 347,60 e 372,40 °C nas taxas de aquecimento de 25, 50 e 90 °C.min<sup>-1</sup>, respectivamente. Para o LSAE estas temperaturas foram de 336,60, 349,68 e 378,40 °C, respectivamente, nas diferentes taxas de aquecimento.

O aumento na taxa de aquecimento conduz a um aumento no valor da temperatura de pico máxima, mostrando que maiores taxas de aquecimento tendem a atrasar o processo de degradação térmica, possivelmente devido a limitações na transferência de calor. Com o aumento da taxa de aquecimento, é necessário um maior tempo para o gás de purga atingir a temperatura do forno ou da amostra, e assim taxas de aquecimento maiores tendem a desviar a temperatura medida da temperatura real da amostra (CHEN; ZHOU; ZHANG, 2014; GIL *et al.*, 2012). No entanto, uma variação menor que 1% na massa final mostrou que a faixa de aquecimento não é grande o bastante para uma diferença mensurável.

Um maior percentual de perda de massa para o LSAE nas diferentes taxas de aquecimento corresponde ao maior teor de matéria volátil contida nesta amostra, determinada por análise imediata. Este resultado pode ser justificado com o tratamento que o lodo sofreu, pois, como descrito anteriormente, o tratamento anaeróbio promove maior degradação da matéria orgânica para a produção do biogás.

O percentual de voláteis final (perda de massa total), quando a temperatura atingiu 950 °C, também é apresentado na Tabela 9. A perda total de massa para o LSAN a 25, 50 e 90 °C.min<sup>-1</sup>, foi de 53,82, 53,66 e 54,30% (em peso), valores próximos ao teor de matéria volátil determinado na análise imediata (57,49%).

Para o LSAE os valores encontrados foram de 62,78, 62,66 e 63,31% (em peso), respectivamente. Valor também próximo ao teor de matéria volátil contida no LSAE determinada por análise imediata (66,30%), indicando que, nesta temperatura, ocorreu uma eficiente desvolatilização das amostras de lodo sanitário. Nota-se que a massa residual variou em aproximadamente 1% para as duas amostras nas diferentes taxas de aquecimento.

Pirólise realizada a maiores taxas de aquecimento favorecem a liberação de compostos voláteis, assim, foi escolhida a taxa de 90 °C.min<sup>-1</sup> como a melhor condição para o aumento do rendimento de voláteis, aumentando o rendimento de bio-óleo.

Por meio dos ensaios de termogravimetria pode-se determinar que as pirólises realizadas em temperaturas iguais ou superiores a 350 °C podem aumentar o rendimento de produtos voláteis.

Ainda na Tabela 9, são apresentados os rendimentos de *char* e voláteis obtidos nas diferentes temperaturas finais escolhidas (350 e 550 °C), na taxa de aquecimento de 90 °C.min<sup>-1</sup>.

Na temperatura de 550 °C a perda de massa total da amostra LSAN atinge 43,51%, valor 12,31% inferior ao encontrado para o valor de voláteis final no TGA. Um valor 7% inferior à massa de voláteis final foi encontrada para o LSAE na temperatura de 550 °C.

Estes resultados indicam uma desvolatilização incompleta da amostra. O aumento da temperatura final de pirólise poderia favorecer a liberação do material volátil, aumentando assim seu rendimento. Todavia, a pirólise convencional (300°C a 500°C) ainda é a tecnologia mais atrativa, devido aos problemas encontrados em produtos obtidos a temperaturas mais elevadas, necessitando de um maior processamento para a utilização do bio-óleo. Além do mais, a utilização de temperaturas muito elevadas durante a pirólise favorece o rendimento de produtos gasosos. Com o foco principal de obtenção de voláteis, temperaturas convencionais foram escolhidas.

Na temperatura de 600 °C a perda de massa total atinge 45,20% para o LSAN, e 60,21% para o LSAE, indicando que temperaturas superiores a 600 °C não contribuem consideravelmente para o aumento da obtenção de voláteis. Devido a estes resultados, foram escolhidas as temperaturas de 350 e 550 °C para as pirólises dos lodos sanitários em reator tubular, visando a maior produção de voláteis, sem a necessidade de altas temperaturas finais, reduzindo-se assim, o consumo de energia do sistema.

Para determinar o tempo total de pirólise, uma nova pirólise foi realizada no analisador termogravimétrico, utilizando como temperatura final da análise as temperaturas escolhidas para determinação dos produtos (350 e 550 °C). O lodo foi aquecido em uma taxa de 90 °C.min<sup>-1</sup> até atingir a temperatura final de pirólise, permanecendo nesta temperatura por 15 minutos. Verificou-se que um tempo maior de pirólise não aumentaria o rendimento dos voláteis, então, um tempo total de 20 minutos foi definido para utilização no reator tubular.

Com esse teste também pode ser determinada a massa final de *char* e voláteis ao final de pirólise, comparando-o com a massa final obtida no reator tubular conforme apresentado na Tabela 10, do próximo item.

Os resultados obtidos na análise termogravimétrica foram utilizados para definir as variáveis de operação utilizadas na pirólise em reator tubular.



## 5.2 ENSAIO DE PIRÓLISE EM REATOR TUBULAR

As condições experimentais utilizadas para a pirólise em reator tubular foram determinadas por meio da análise termogravimétrica. Foi determinado que a temperatura de maior degradação e liberação de compostos voláteis foi de aproximadamente 350 °C, a taxa de aquecimento ótima para produção de voláteis foi de 90 °C/min<sup>-1</sup>, e um tempo total de 20 minutos de pirólise.

Os ensaios foram realizados em um reator tubular, onde foi possível pirrolisar uma maior quantidade de amostra, permitindo a análise dos produtos. Para fins comparativos, a pirólise das amostras de lodo sanitário anaeróbio e aeróbio foi realizada nas temperaturas de 350 e 550 °C.

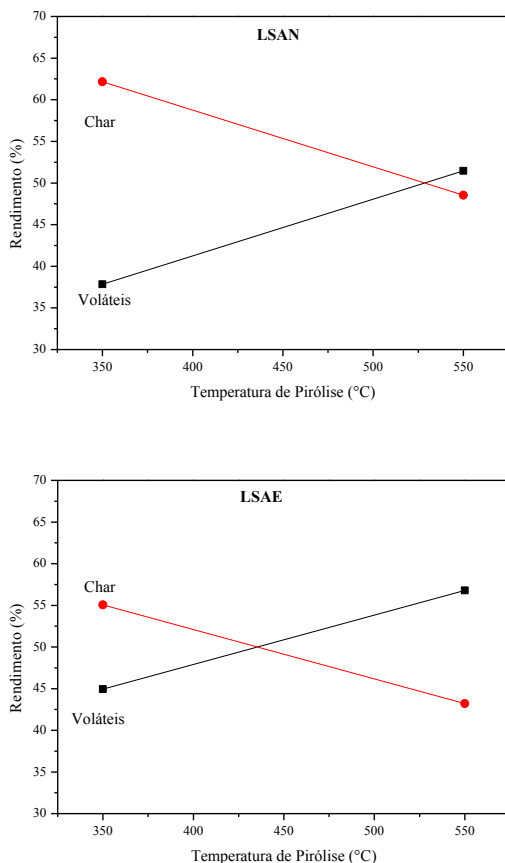
Os rendimentos médios de *char* e matéria volátil obtidos para os dois lodos sanitários estudados nas diferentes temperaturas de pirólise, são apresentados na Tabela 10 e representados na Figura 11.

Tabela 10 - Rendimento médio dos produtos da pirólise das amostras de lodo sanitário em diferentes temperaturas

		Pirólise Reator Tubular		Análise Termogravimétrica	
Amostra	Temp (°C)	Voláteis (%)	Char (%)	Voláteis (%)	m <sub>residual</sub> (%)
LSAN	350	37,84	62,16	30,16	69,84
	550	51,47	48,53	43,71	56,29
LSAE	350	44,95	55,05	37,18	62,82
	550	56,79	43,21	54,29	45,71

O rendimento de voláteis obtido para os ensaios de pirólise em reator tubular foram ligeiramente maiores aos valores determinados por meio da análise termogravimétrica. Este comportamento é atribuído as variáveis utilizadas, pois não foi possível reproduzir exatamente as mesmas condições nos dois processos, sendo o fluxo no TGA menor que o reator tubular, e a taxa de aquecimento não ser precisamente a mesma, devido a limitações do equipamento, além da quantidade de amostra utilizada no reator tubular ser superior.

Figura 11 - Rendimento dos produtos da pirólise para o LSAN e LSAE



Ainda assim, os valores são próximos, e mostram a importância da análise termogravimétrica para definição dos parâmetros de operação de pirólise.

O rendimento de *char* diminuiu com o aumento da temperatura de pirólise. Este comportamento pode ser atribuído ao aumento de reações de desvolatilização dos hidrocarbonetos contidos no *char* com a elevação da temperatura. Ainda, este comportamento pode ocorrer devido à maior decomposição primária da amostra a altas temperaturas ou por meio de reações de decomposição secundárias do *char*.

### 5.2.1 Análise Imediata dos Chars

Os resultados da análise imediata obtidos para os *chars* do LSAE e LSAN, produzidos por pirólise em reator tubular, são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Análise imediata dos *chars* do LSAE e LSAN

	<b>Char Lodo Anaeróbio</b>	
	LSAN350	LSAN550
Matéria Volátil [%] <sup>1</sup>	39,12	25,10
Carbono Fixo [%] <sup>1</sup>	3,49	4,89
Cinzas [%] <sup>1</sup>	57,39	70,00
Umidade [%]	2,04	0,88
	<b>Char Lodo Aeróbio</b>	
	LSAE350	LSAE550
Matéria Volátil [%] <sup>1</sup>	38,23	22,03
Carbono Fixo [%] <sup>1</sup>	<sup>1</sup> 14,86	16,60
Cinzas [%] <sup>1</sup>	46,91	61,37
Umidade [%]	1,96	1,89

<sup>1</sup> Base Seca

O *chars* obtidos na pirólises realizadas na temperatura de 350 °C resultaram em um teor de matéria volátil de 39,12% para o LSAN e 38,23% para o LSAE, indicando uma fração remanescente ao final do ensaio, e portanto, desvolatilização incompleta da amostra.

Quando a temperatura de pirólise foi aumentada para 550 °C houve uma maior discrepância entre os valores, onde o LSAN acusou um valor de 25,10% de matéria volátil, e o LSAE um valor de 22,03%.

Esta maior perda de massa encontrada para o LSAE está relacionada com o maior teor de MV no lodo bruto LSAE, aumentando a velocidade de queima desta amostra. Porém, a velocidade de liberação dos voláteis não está relacionada somente ao teor de matéria volátil, mas também está relacionada à estrutura física e à composição das partículas (VIRMOND, 2011).

Os resultados obtidos na análise imediata dos *chars* foram utilizados para realizar o balanço de massa do reator tubular.

### 5.2.2 Balanço de Massa

O resultado do balanço de massa para o LSAN e para o LSAE é apresentado na Tabela 12.

Foi utilizada uma base de cálculo de 1,0 g de lodo bruto para todos os cálculos de balanço de massa. Partindo-se da análise imediata das amostras de lodo bruto (Tabela 8), determinou-se o rendimento teórico ideal de produtos tanto para o LSAN quanto para o LSAE.

Tabela 12 - Resultado obtido no balanço de massa dos lodos sanitários LSAN e LSAE

	Produtos		$\epsilon$ (%)	$m_{\text{voláteis}}$ <i>char</i>	$m_{\text{voláteis}}$ <i>total</i>
	<i>Char</i> (g)	Gases e Voláteis (g)			
Lodo Bruto LSAN	0,4250	0,5750	-	-	-
LSAN350	0,6216	0,3784	65,80	0,2432	0,6216
LSAN550	0,4853	0,5147	89,51	0,1218	0,6365
Lodo Bruto LSAE	0,3370	0,6630	-	-	-
LSAE350	0,5505	0,4595	67,80	0,2105	0,6599
LSAE550	0,4321	0,5679	85,66	0,0952	0,6630

#### -LSAN

Para o LSAN foi calculado um valor de 0,4250 g de *char* e 0,5750 g de gases e voláteis, em um sistema ideal.

Quando o lodo foi submetido à pirólise na temperatura de 350 °C (LSAN350) obteve-se um rendimento médio de *char* de 0,6216 g, podendo assim ser determinado por diferença o rendimento de voláteis.

Este valor de *char* obtido para o LSAN350 foi maior que o indicado pelo sistema ideal. Porém, analisando o resultado de MV no *char* LSAN350 obtido na análise imediata (Tabela 11), notou-se ainda um alto teor de MV contido no *char*, mostrando que a pirólise realizada não foi suficiente para a liberação de todos os voláteis no lodo bruto.

A recuperação total de voláteis ( $\epsilon$ ) para o LSAN350 foi de 65,80%, indicando a ineficiência da remoção de voláteis nesta temperatura.

O *char* LSAN350 ainda possuía 0,2432 g de voláteis não liberados, calculador conforme Equação 4.6.

O somatório entre o valor de voláteis obtidos na pirólise e o valor de matéria volátil contida no *char* foi de 0,6216 g. Valor próximo ao ideal de 0,5750 g, completando o balanço de massa para os voláteis.

Ao realizar a pirólise para o LSAN a 550°C obteve-se um rendimento de 0,4853 g de *char* e 0,5147 g de voláteis.

A recuperação de voláteis foi de 89,51 %, mostrando uma melhor desvolatilização da amostra nesta temperatura. A massa total de voláteis obtida foi de 0,6365 g, valor próximo ao ideal de 0,5750 g.

#### -LSAE

Para o LSAE, o rendimento dos produtos, em um sistema ideal foi igual a 0,3370 g de *char* e 0,6630 g de voláteis.

Na temperatura de 350 °C, o percentual de voláteis recuperados ( $\epsilon$ ), foi de 67,8%. O rendimento total de voláteis foi de 0,6599 g , valor muito próximo ao encontrado no sistema ideal de 0,6630 g.

Com o aumento da temperatura para 550 °C, a recuperação de voláteis ( $\epsilon$ ) aumentou para 85,66%. O *char* ainda apresentou um teor de 0,0952 g de voláteis, e a massa de voláteis total foi de 0,6630 g, valor igual ao encontrado no sistema ideal.

### 5.2.3 Análise dos produtos gasosos

Os gases não condensáveis formados durante a pirólise dos lodos sanitários foram o CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. O N<sub>2</sub> também foi determinado como produto, por ser utilizado como gás de arraste inerte na pirólise.

A Tabela 13 apresenta o resultado médio das concentrações percentuais dos gases analisados para o LSAN e o LSAE, determinados por GC-TCD/FID.

Tabela 13 - Composição percentual dos gases de pirólise do LSAE e LSAE

	Lodo Anaeróbio		Lodo Aeróbio	
	LSAN350	LSAN550	LSAE350	LSAE550
CO (%)	0,10	0,21	0,07	0,27
CH <sub>4</sub> (%)	0,01	0,04	0,01	0,12
CO <sub>2</sub> (%)	0,72	0,41	0,58	1,33
H <sub>2</sub> (%)	-	0,79	-	0,76
N <sub>2</sub> (%)	99,16	98,55	99,33	97,52

Na Tabela 14 são apresentadas as concentrações dos gases recalculadas desconsiderando o gás de arraste (N<sub>2</sub>).

Tabela 14 - Composição percentual dos gases de pirólise do LSAE e LSAE livre de N<sub>2</sub>

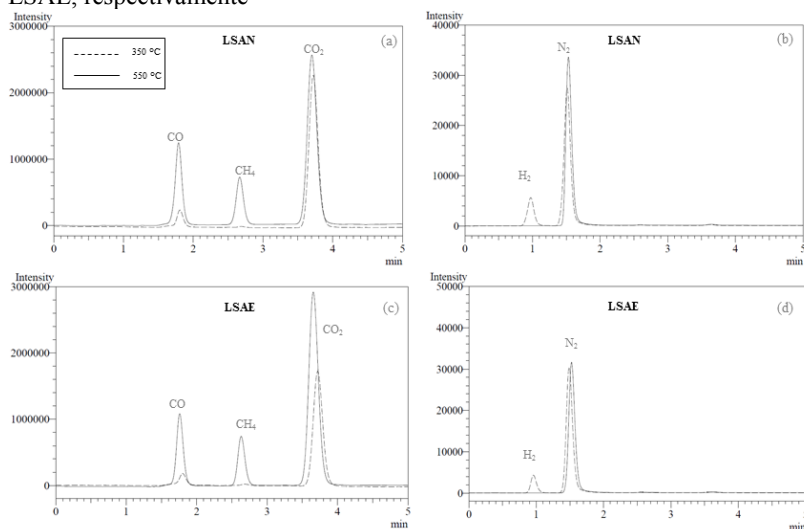
	Lodo Anaeróbio		Lodo Aeróbio	
	LSAN350	LSAN550	LSAE350	LSAE550
CO (%)	12,31	14,76	10,65	10,87
CH <sub>4</sub> (%)	1,27	3,04	1,59	4,80
CO <sub>2</sub> (%)	86,16	28,02	87,28	53,73
H <sub>2</sub> (%)	0,25	54,18	0,47	30,60

Os cromatogramas das amostras gasosas coletadas no intervalo de tempo T2 (4 a 5,5 min) das pirólises realizadas nas temperaturas de 350 e 550 °C, para as amostras LSAE e LSAE, são mostrados na Figura 12. Na Figura 12 (a) e (c) foram detectados o monóxido de carbono (primeiro pico), metano (segundo pico) e dióxido de carbono (terceiro pico). E na Figura 12 (b) e (d) foram detectados o hidrogênio (primeiro pico) e o nitrogênio (segundo pico).

Pode-se notar uma intensificação nos picos do cromatograma quando a temperatura aumentou de 350 para 550 °C, principalmente para os compostos CO, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>.

A decomposição secundária do *char* a temperaturas mais elevadas aumenta o rendimento de gases não condensáveis, o que contribui para um aumento do rendimento do gás produzido (WILLIAMS; NUGRANAD, 2000).

Figura 12 - Cromatograma para as amostras gasosas sendo (a) e (c) detector FID para LSAN e LSAE, respectivamente e (b) e (d) detector TCD para LSAN e LSAE, respectivamente



A formação dos compostos gasosos na pirólise ocorre devido às reações de craqueamento dos compostos voláteis, da decomposição do *char* a altas temperaturas e de reações (homogêneas e heterogêneas) entre as espécies formadas durante o processo.

Quando a temperatura de pirólise foi aumentada de 350 para 550 °C ocorreu um aumento de todos os gases não condensáveis, menos para o CO<sub>2</sub>. Isto é em grande parte devido ao aumento na taxa de reações secundárias de craqueamento dos voláteis, em altas temperaturas, aumentando a concentração dos compostos de menor peso molecular.

Embora a reação de pirólise tenha ocorrido em atmosfera livre de oxigênio, os gases CO e CO<sub>2</sub> foram observados como produtos. Os compostos presentes no lodo tais como celulose e polissacarídeos, apresentam um percentual importante de oxigênio em sua estrutura, e a alta concentração de CO e CO<sub>2</sub> deve-se principalmente ao elevado grau de reações de desoxigenação destes compostos durante a realização da pirólise (reações de descarboxilação e descarboxilação).

Na temperatura mais baixa (350 °C), CO<sub>2</sub> é a espécie gasosa predominante tanto para o LSAN quanto para o LSAE. Quando ocorre o aumento da temperatura da pirólise, os gases CO, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> apresentam uma concentração mais expressiva. Esta tendência é frequentemente

encontrada em reações de pirólise do lodo sanitário (INGUANZO *et al.*, 2002).

Pode-se verificar que na temperatura de 550 °C a concentração de H<sub>2</sub> foi maior para a amostra de LSAN do que para LSAE. Este mesmo comportamento foi observado por Domínguez, Menéndez e Pis (2006), que ao compararem a pirólise de lodos anaeróbico e aeróbico, observaram que um gás rico em H<sub>2</sub> foi obtido em maior concentração para o lodo anaeróbico. Este resultado pode estar relacionado ao teor de cinzas da amostra, pois os metais contidos na cinza do lodo sanitário podem exercer um efeito catalítico, favorecendo a formação de H<sub>2</sub>. O lodo anaeróbico apresentou maior teor de cinzas, e verificou-se maior concentração de H<sub>2</sub>.

Considerando o gás formado a 550 °C, verifica-se que este produto pode ser utilizado como combustível em queima direta em caldeiras ou em motores e turbinas após um pré-tratamento de limpeza.

#### **5.2.4 Análise dos Produtos Voláteis**

É conhecido que lodos de esgoto podem conter uma ampla variedade de compostos orgânicos, dependendo das condições de tratamento utilizadas, ou até mesmo a região em que o esgoto é coletado. Conseqüentemente, o óleo de pirólise também pode variar sua composição.

Nas Figuras 13 e 14 são mostrados típicos cromatogramas de íon total (TIC) dos compostos orgânicos voláteis analisados por GC/MS, nas temperaturas de 350 e 550 °C, respectivamente. Comparando-se os dois cromatogramas, é possível notar que a pirólise em maior temperatura resulta em picos de maior intensidade de TIC. Este comportamento já era esperado, pois foi determinado por meio da caracterização termogravimétrica um maior teor de voláteis quando a temperatura de pirólise foi aumentada.



Figura 13 - Típico cromatograma de íon total (TIC) dos compostos orgânicos voláteis obtido durante a pirólise a 350 °C

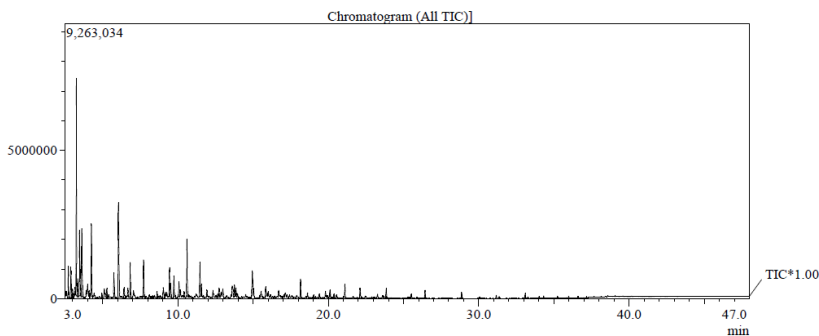
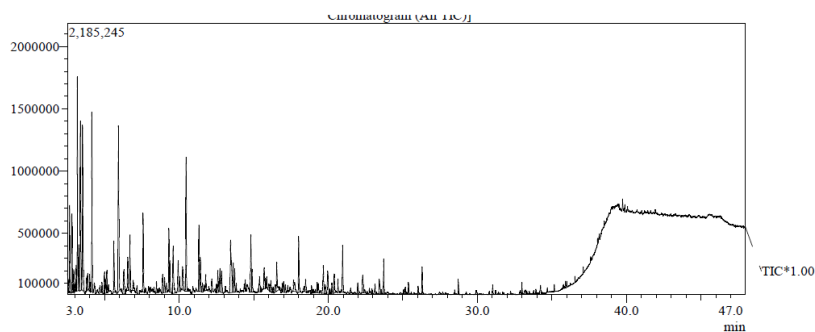


Figura 14 - Típico cromatograma de íon total (TIC) dos compostos orgânicos voláteis obtido durante a pirólise a 550 °C



O detalhe da análise da fração condensável, incluindo tempo de retenção, proporção relativa (área, %), fórmula molecular e percentual de similaridade dos compostos no banco de dados da Biblioteca *NIST* são apresentados nas Tabelas 15, 16, 17 e 18. Os dados apresentados nestas tabelas não são absolutos e podem ser usados apenas como um indicativo de tendência da composição do bio-óleo provenientes das amostras de lodo sanitário utilizadas neste estudo.

A fração condensável resultante dos lodos sanitários é constituída de uma complexa mistura, onde mais de 100 compostos foram detectados para cada amostra. Estes compostos foram agrupados nas seguintes classes de componentes: hidrocarbonetos alifáticos (Tabela 15), hidrocarbonetos monoaromáticos (Tabela 16), hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH's) (Tabela 17) e compostos oxigenados e

nitrogenados (Tabela 18). Aqui, estão apresentados apenas os principais compostos obtidos, enquanto os de menor concentração foram apenas citados no texto. Considerando a complexidade da composição do lodo, é difícil identificar os caminhos de reação exatos para estes compostos.

Devido à grande variedade de compostos presentes no bio-óleo dos lodos sanitários estudados, não foi possível realizar a quantificação dos compostos, e uma análise qualitativa foi realizada. Nesse caso, a área percentual foi obtida por meio da soma de todas as áreas do cromatograma, conforme descrito no item 4.3.2.

#### 5.2.4.1 Hidrocarbonetos Alifáticos

Na Tabela 15 são apresentados os principais hidrocarbonetos alifáticos encontrados nos compostos voláteis da pirólise do LSAN e LSAE nas temperaturas de 350 e 550 °C.

Foi determinada uma ampla variedade de hidrocarbonetos alifáticos no óleo pirolítico. Este comportamento já era esperado, pois é conhecido que o bio-óleo proveniente da pirólise apresenta uma alta concentração destes compostos (PÁNEK *et al.*, 2014). Entre os hidrocarbonetos alifáticos estão os alcanos em maior concentração e alcenos em menor concentração, onde hidrocarbonetos de cadeia linear e cadeia cíclica são encontrados.

A produção de hidrocarbonetos alifáticos é um resultado positivo do ponto de vista energético para o bio-óleo, pois o alto teor de *n*-alcanos contido no bio-óleo é de particular importância para a sua utilização, pois estes compostos conferem ao óleo um alto poder calorífico e também menor viscosidade (TIAN *et al.*, 2011; SHEN; ZHANG, 2003 ). Estas são propriedades importantes dos combustíveis quando utilizados em transporte e motores.

Na pirólise dos lodos sanitários foi possível detectar hidrocarbonetos alifáticos contendo de 7 (metil-ciclohexano) a 16 (hexadecano) átomos de carbono. O LSAN, em relação ao LSAE, apresentou maior teor de hidrocarbonetos alifáticos. Neste trabalho, pode-se notar um leve aumento da concentração de alifáticos com o aumento da temperatura apenas para o LSAN, onde a área percentual aumentou de 42,27% para o LSAN350 para 46,04% para o LSAN550. Porém, o aumento da temperatura diminuiu a concentração de alifáticos para o lodo aeróbio, a área percentual do LSAE350 foi de 26,05 para 21,21% para o LSAE550.

Uma possível explicação é que temperaturas mais elevadas favorecem a formação de compostos aromáticos a partir de reações de

ciclização entre hidrocarbonetos alifáticos (CYPRES, 1987; HUANG *et al.*, 2014).

Um óleo de combustão ideal utilizado para aplicação como combustível deve apresentar alta concentração de hidrocarbonetos de cadeia linear, uma vez que estes compostos possuem um alto poder calorífico e menor viscosidade.

Conhecendo estas especificações do óleo, nota-se que os processos realizados na temperatura de 350 °C apresentaram melhores resultados em termos energéticos, pois foi possível obter um alto teor de hidrocarbonetos alifáticos para os dois lodos estudados.

No entanto, como apresentado na análise termogravimétrica, e por meio da observação dos cromatogramas que apresentaram maior valor de área, pode-se concluir que a pirólise realizada na temperatura de 550 °C aumentou o rendimento de voláteis.

Estes resultados conduzem a uma futura otimização do sistema de pirólise, contribuindo para obtenção de um produto de maior interesse.

Tabela 15 - Principais hidrocarbonetos alifáticos da pirólise do LSAE e LSAE nas temperaturas de 350 e 550 °C

T.R	% Sim	Compostos	Area %				F.M
			LSAN350	LSAN550	LSAE350	LSAE550	
2,639	91	metil-ciclohexano	2,45	2,43	2,13	1,27	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>
2,917	88	3-etil-4-metil-heptano	0,14	0,26	0,48	0,30	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>
3,023	90	1,2,3-trimetil-ciclopentano	0,11	0,15	0,11	-	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>
3,091	92	4,4-dimetil-pentano	-	0,90	-	0,05	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>
3,248	95	4-metil-heptano	1,25	1,40	0,85	0,58	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>
3,357	97	2-metil-heptano	5,63	5,54	2,49	1,98	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>
3,507	96	3-metil-heptano	5,69	5,08	2,32	1,98	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>
3,782	90	1-etil 3- metil-ciclopentano	-	0,67	0,27	-	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>
3,972	90	1,2-dimetil-ciclohexano	-	0,29	0,28	0,19	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>
3,857	93	1-etil-2-metil-ciclopentano	-	-	0,18	-	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>
3,853	90	4-octeno	-	1,78	-	0,31	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>
4,121	95	octano	5,52	5,82	3,33	2,42	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>
4,959	87	etil-ciclohexano	-	-	0,27	0,23	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>
4,985	95	1-etil-3-metil-ciclopentano	0,18	1,03	-	-	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>
5,007	85	2,6-dimetil-heptano	0,46	0,27	0,13	-	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>
5,149	96	1,1,3-trimetil-ciclohexano	0,76	0,65	-	-	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>

*Continuação*

5,122	92	1-metilpropil-ciclooctano	-	-	0,49	0,39	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>
5,227	92	3,5-dimetil-heptano	-	0,12	0,08	-	C <sub>9</sub>
6,265	90	heptano	1,70	1,36	0,46	0,55	C <sub>7</sub>
6,509	90	3-metil-octano	0,77	0,82	0,49	0,33	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>
6,88	90	trans-1,3-dietil-ciclopentano	0,29	0,62	0,25	0,22	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>
7,136	85	3,7-dimetil-1-octeno	-	0,38	-	0,21	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>
7,553	95	decano	3,04	2,74	1,61	1,43	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>
8,439	91	1-metiletil-ciclohexano	0,29	0,36	0,34	0,28	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>
8,855	92	3-metil-nonano	1,22	0,07	0,67	0,59	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>
9,104	94	1,3-dimetil-octano	2,36	0,40	0,03	0,14	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>
9,338	79	2-metil-3-metileno-1-hepten-5-ino	-	-	0,84	0,79	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>
9,389	89	2-fenil-3-propil-hexano	1,25	1,30	0,70	0,65	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
10,035	92	2-metil-nonano	0,36	0,65	0,21	0,11	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>
10,906	92	1-deceno	0,13	0,46	-	-	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>
12,133	95	3,3-dimetil-octano	-	0,44	0,65	0,49	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>
12,356	93	pentil-ciclopentano	0,37	-	0,09	0,11	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>
13,568	90	2-metil-decano	-	0,40	0,43	0,41	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>
13,776	91	2,6,10-trimetil-dodecano	0,12	0,22	0,13	0,14	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>
14,765	91	tridecano	2,36	2,15	1,49	1,67	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>
16,743	89	3,3,4-trimetil-heptano	-	0,05	0,02	0,03	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>
16,869	93	hexadecano	2,75	2,14	1,65	1,64	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>
18,436	93	undecano	2,75	2,47	1,88	0,18	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>

( *Continuação* )

20,246	96	2,3-dimetil-nonano	-	0,26	0,02	-	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>
22,452	93	3,7-dimetil-decano	-	0,16	0,19	0,13	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>
23,674	93	2,6,10-trimetil-dodecano	0,32	0,08	0,19	0,78	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>

#### 5.2.4.2 Hidrocarbonetos Monoaromáticos

Na Tabela 16 são apresentados os principais compostos monoaromáticos encontrados nos voláteis da pirólise do LSAN e LSAE.

O aumento da temperatura favoreceu a formação de compostos aromáticos e diminuiu a concentração de alifáticos. Para o lodo anaeróbio a concentração percentual de aromáticos aumentou de 39,26% para o LSAN350 para 54,64% para o LSAN550. E para o lodo aeróbio, o valor encontrado para o LSAE350 foi de 60,70% enquanto para o LSAE550 foi de 61,93%.

Os compostos monoaromáticos estão entre as principais classes encontradas para os lodos estudados. Este fato ocorreu, principalmente, devido à presença de altas concentrações de tolueno e xileno no bio-óleo deste lodo para as duas temperaturas utilizadas.

Altos índices de compostos aromáticos no bio-óleo proveniente de lodo sanitário também foram determinados por Tian *et al.* (2011a), mostrando um histórico de determinação destes compostos no bio-óleo, e a importância de uma caracterização deste material previamente.

É conhecido que compostos aromáticos, como os BTEX possuem elevado grau de toxicidade e potencial mutagênico (tolueno, etilbenzeno e xileno) ou mesmo cancerígeno (benzeno), assim, ressalta-se a importância de se realizar a caracterização do bio-óleo proveniente da pirólise. Embora seja desejado um baixo teor de aromáticos em combustíveis, estes compostos são de grande importância do ponto de vista industrial, pois estão entre os compostos mais utilizados pela indústria petroquímica e podem ser utilizados como fonte de produtos químicos, mostrando a importância de caracterização do óleo para determinação de sua melhor aplicação.

Os resultados indicam que pirólises realizadas a 350 °C aumentam a concentração de compostos alifáticos e diminuem a concentração de aromáticos, mostrando-se um melhor resultado no que diz respeito a produção de combustíveis a partir do bio-óleo. No entanto, a presença de hidrocarbonetos aromáticos no óleo de pirólise dá-lhe um elevado poder calorífico.

Ainda, conhecendo a composição do óleo, pode-se determinar a melhor via de aplicação deste produto. Como exemplo, compostos aromáticos podem ser utilizados como solvente ou matéria-prima para produção de produtos como pesticidas, borrachas, plásticos e naftas.

Tabela 16 - Principais compostos monoaromáticos da pirólise do LSAE e LSAE nas temperaturas de 350 e 550 °C

T.R	% Sim	Compostos	Área %				F.M
			LSAN350	LSAN550	LSAE350	LSAE550	
3,151	97	tolueno	7,70	13,28	3,73	3,77	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>
5,581	96	etilbenzeno	3,68	2,87	10,60	8,18	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>
5,898	98	o,p-xileno	7,58	17,7	24,30	27,71	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>
6,522	89	anuleno	-	-	-	0,37	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>
6,661	97	m-xileno	5,62	1,96	12,31	13,03	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>
7,933	78	octahidro-1H-indeno	-	-	-	0,09	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub>
8,979	96	propil-benzeno	-	0,63	0,04	0,27	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>
9,27	93	1-etil 2-metil-benzeno	1,33	1,95	1,52	1,51	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>
9,374	93	1,3,5-trimetil benzeno	1,93	1,01	-	-	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>
10,408	96	1,2,3-trimetil-benzeno	5,10	5,74	5,58	4,45	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>
11,361	95	1-etil -2-metil-benzeno	0,91	0,96	0,80	0,69	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>
11,498	86	1-metil-2-(1-metiletil)-benzeno	-	0,14	0,04	-	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>
11,724	91	indane	-	-	0,10	0,06	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>
11,781	86	1-metil-indeno	0,45	0,50	-	-	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub>
12,448	76	1,4-dietil-benzeno	-	0,21	0,06	-	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>
12,593	93	1-metil-2-propil-benzeno	0,20	0,61	-	-	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>
12,702	70	2-metiloctil-benzeno	0,77	-	-	0,09	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
12,789	93	2-etil-1,4-dimetil-benzeno	-	-	-	0,31	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>
13,409	82	p - isopropil tolueno	-	-	0,35	0,36	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>
13,674	95	2-etil-1,4-dimetil-benzeno	0,83	0,46	-	0,07	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>
13,661	92	p - isopropil tolueno	0,88	0,89	0,22	0,13	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>
13,72	96	4-etil-1,2-dimetil-benzeno	0,67	0,65	-	-	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>



13,72	96	4-etil-1,2-dimetil-benzeno	0,67	0,65	-	-	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>
14,313	87	1,4-dietil-benzeno	-	0,13	-	0,03	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>
14,827	93	2-etil-1,3-dimetil-benzeno	0,24	0,66	0,18	0,22	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>
15,331	87	1-metil-indano	0,14	0,55	0,07	0,10	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>
15,687	84	4-ciclohexil-decano	1,02	0,81	0,25	-	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>
15,81	92	1-metil-3-metiletil-benzeno	-	0,17	0,03	0,07	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>
15,864	93	1-etil-3,5-dimetil-benzeno	-	0,27	-	-	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>
16,152	96	pentil-benzeno	-	0,25	-	-	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub>
16,298	93	1,1-dimetilpropil-benzeno	-	0,22	0,03	0,02	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub>
16,5	85	1-metileno-1H-indene	0,21	0,65	0,04	0,04	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>
17,001	87	2,3-dihidro-1,3-dimetil-1H-indeno	-	0,51	-	-	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>
19,289	89	hexil-benzeno	-	0,19	-	0,03	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub>
19,919	74	1,6-metano[10]annuleno	-	-	0,11	0,25	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>
20,355	71	1-etilideno-1H-indeno	-	-	0,03	0,08	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>
23,716	87	octil-benzeno	-	0,67	-	-	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub>

### 5.2.4.3 Poliaromáticos

Na Tabela 17 estão apresentados os principais PAH's encontrados no bio-óleo. Apenas naftaleno foi determinado durante a pirólise, este resultado é positivo, pois é conhecido que PAH's possuem alta toxicidade e potencial cancerígeno. O que torna necessário sua determinação e controle em combustíveis.

Pode-se notar que as duas amostras de lodo sanitário apresentaram um acréscimo na concentração de PAH's quando a temperatura de pirólise foi aumentada de 350 para 550 °C. Porém, a quantidade de PAH's não foi expressiva em relação às outras classes de compostos apresentadas anteriormente. Novamente os resultados indicam que a pirólise do lodo sanitário realizadas na temperatura de 350 °C apresentam melhores resultados no ponto de vista ambiental, pois não geram altas quantidades de PAH's.

Pirólises a temperaturas elevadas podem dar origem a um bio-óleo com alta concentração de compostos tóxicos, como PAH's. Este comportamento é encontrado em diversos trabalhos, podendo-se citar, Dominguez *et al.* (2003), Morf *et al.* (2002) e Sanchez *et al.* (2009). Os autores detectaram que a presença de PAH's em temperaturas de pirólise inferiores a 500 °C eram negligenciáveis, no entanto, um considerável aumento no rendimento ocorreu em temperaturas superiores a 700 °C.

A formação de hidrocarbonetos aromáticos, incluindo PAH's não pode ser explicada com base apenas na estrutura da biomassa. Os hidrocarbonetos aromáticos encontrados nos compostos voláteis da pirólise podem ser resultantes de transformações térmicas dos constituintes primários dos voláteis da pirólise.

O mecanismo de formação dos PAH's é muito complexo, e múltiplos caminhos de reação podem ocorrer em um mesmo composto de origem. A composição final do óleo irá depender também das condições de pirólise (temperatura, pressão, tempo de residência, adição de catalisadores, etc.). Por fim, pode-se dizer que a alta energia de estabilização dos compostos aromáticos é a principal força motriz para o processo de aromatização (PÁNEK *et al.*, 2014).

Tabela 17 - Principais compostos poliaromáticos da pirólise do LSAE e LSAE nas temperaturas de 350 e 550 °C

T.R	% Sim	Compostos	Área %						F.M
			LSAN350	LSAN550	LSAE350	LSAE550	LSAE550	LSAE550	
12,733	93	naftaleno	-	0,76	-	-	-	-	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>
15,292	91	2-metil-naftaleno	-	0,10	-	-	-	-	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>
17,707	76	1,2,3,4-tetrahydro-2-metil-naftaleno	-	1,37	-	-	0,20	-	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>
18,835	64	1,2,3,4-tetrahydro-1-nonil-naftaleno	-	0,18	0,12	0,15	0,15	-	C <sub>19</sub> H <sub>30</sub>
19,21	84	1,2,3,4-tetrahydro-5-metil-naftaleno	-	0,26	0,14	0,39	0,39	-	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>
19,966	90	1,4-metano-naftaleno	0,66	0,69	-	-	-	-	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>
20,387	68	1-metil-naftaleno	-	-	-	-	0,13	-	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>
23,427	89	1,5-dimetil-naftaleno	0,45	0,36	-	-	-	-	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>

#### 5.2.4.4 Compostos Oxigenados e Nitrogenados

A Tabela 18 apresenta os principais compostos oxigenados e nitrogenados encontrados no óleo de pirólise. Estes compostos podem estar presentes em produtos pirolíticos do lodo sanitário devido à presença de fontes de nitrogênio e oxigênio de proteínas (e/ou aminoácidos) encontradas em micro-organismos do lodo sanitário (FRANCISCA GÓMEZ-RICO *et al.*, 2005). A presença de hidrocarbonetos nitrogenados e oxigenados, especialmente aminas, indica que as proteínas contidas nos micro-organismos do lodo participaram das reações termoquímicas (ZHANG *et al.*, 2011).

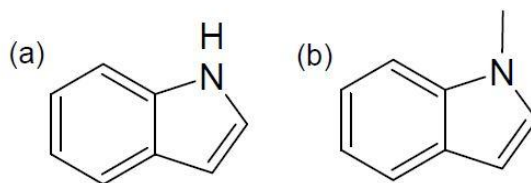
A concentração de compostos oxigenados e nitrogenados foram negligenciáveis quando a pirólise ocorreu na temperatura de 350 °C, porém quando esta foi aumentada para 550 °C, pode-se notar um aumento no rendimento destes compostos para as duas amostras de lodo utilizadas.

Compostos oxigenados são considerados como um indicativo da presença de uma grande quantidade de grupos polares, o que leva a uma alta viscosidade e um ponto de ignição relativamente pobre em termos de estabilidade química. A reação de hidrólise do bio-óleo com a água é responsável pela formação de compostos oxigenados. Altos tempos de residência promovem um maior contato entre o vapor de água e o material orgânico, favorecendo as reações de hidrólise para formar compostos oxigenados (TIAN *et al.*, 2011a). Durante a pirólise rápida, o lodo sanitário foi aquecido diretamente e o tempo requerido para a produção do óleo foi alcançada em um curto período de tempo. Como resultado, a chance para o contato água-vapor foi diminuído e a formação de compostos oxigenados foi reduzida.

Ainda na classe dos compostos oxigenados, foram determinados, por meio da análise de GC/MS do bio-óleo do LSAN e LSAE, ésteres, cetonas e álcoois. Estes compostos não foram apresentados na Tabela 20 por estarem em menor quantidade. Dentre estes, pode-se citar: 3-fenil-2-propanol, 1-octanol e 1-fenil-2,4-dimetil-1,3-pentadiona.

As estruturas contendo nitrogênio estão principalmente presentes como compostos heterocíclicos, tais como o indol. Os compostos indol (Figura 15-a) e metil-indol (Figura 15-b) são comumente encontradas nos óleos pirolíticos de lodos sanitários (HUANG *et al.*, 2014).

Figura 15 - Estrutura química do composto (a) Indol, (b) metil-indol



Aplicação de processos de *upgrade* em bio-óleo para a hidrodessoxigenação já vem sendo estudada (BRIDGWATER, 2012). Melhoramento do bio-óleo para a produção de combustíveis tradicionais, como diesel, gasolina, querosene a partir da total desoxigenação e refinamento convencional do bio-óleo (VIRMOND *et al.*, 2013).

Tabela 18 - Principais compostos oxigenados e/ou nitrogenados da pirólise do L.SAN e L.SAE nas temperaturas de 350 e 550 °C  
*Compostos oxigenados e/ou nitrogenados*

T.R	% Sim	Compostos	Área %				F.M
			LSAN350	LSAN550	LSAE350	LSAE550	
3,076	82	1,4-dimetil-pentanoato de etila	-	-	0,20	-	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>
3,984	91	2-hexanol	0,43	-	-	-	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O
4,798	89	2-propil-1-heptanol	-	-	0,13	0,10	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O
6,14	92	2-metil-ciclohexanol	-	0,14	-	-	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O
10,17	94	fenol	0,28	0,75	-	0,24	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O
11,688	86	bis-(1,1-dimetiletil) diazeno	-	0,15	-	-	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub>
12,533	80	4-fenil-ácido valérico (ácido pentanóico)	-	-	0,37	0,20	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>
13,032	90	benzeno acetaldéido	-	-	0,05	0,03	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O
13,225	96	4-metil-2-propil-1-pentanol	-	0,06	-	-	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> O
13,459	71	isopentil 2-metilbenzoato	-	1,84	-	0,16	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>
16,451	86	3-nitro-1-fenilheptan-1-ol	-	0,24	-	-	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>3</sub>
19,642	85	5H-1-piridina	-	0,68	-	0,26	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N
19,759	77	2-isopropil-5-metil -1-hexanol	-	-	-	0,11	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O
20,198	92	sulfurous acid 2-etilhexil pentil ester	-	-	0,13	0,13	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub> S
19,708	90	indol	0,18	0,92	0,12	0,11	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N
21,978	86	isoquinolina	-	0,25	-	-	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N
22,891	83	ácido oxálico isobutil pentil ester	-	-	0,10	0,06	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>
29,219	81	benzil isopentil éter	-	-	-	0,09	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O

## 6. CONCLUSÕES

Os lodos sanitários escolhidos para este trabalho mostraram-se matérias-primas viáveis para aproveitamento energético e industrial. O processo de pirólise como alternativa de utilização dos lodos apresentou resultados promissores para a utilização do bio-óleo como fonte alternativa para a produção de combustíveis.

As análises de caracterização termogravimétrica (imediate e pirólise) dos lodos foram de grande importância para avaliar o potencial de pirólise deste resíduo, além de contribuir para a definição de algumas variáveis importantes do processo. Com a análise termogravimétrica pode-se determinar que o craqueamento das amostras ocorreu em torno de 200 - 600 °C, sendo assim foi possível determinar as temperaturas de pirólise utilizadas neste trabalho, com o objetivo de aumentar a produção de voláteis, sem a necessidade de utilizar temperaturas elevadas.

O lodo aeróbio apresentou um maior teor de matéria volátil, devido a este tratamento resultar em um maior teor de matéria orgânica em comparação ao tratamento anaeróbio.

O principal produto gasoso quando a pirólise foi realizada na temperatura de 350 °C foi o CO<sub>2</sub>. O aumento da temperatura de pirólise favoreceu a formação dos gases não condensáveis, principalmente H<sub>2</sub>, CO e CH<sub>4</sub>. Os resultados mostraram o potencial de utilização destes gases como combustível, seja em queima direta, ou utilização em motores e turbinas.

No que diz respeito à produção do *char*, notou-se que, com o aumento da temperatura da pirólise, o teor de matéria volátil diminuiu para ambas as amostras. Isto está relacionado ao favorecimento da liberação dos voláteis com o aumento da temperatura.

A utilização dos cartuchos adsorventes PUF/XAD-2/PUF apresentou-se como uma eficiente técnica de amostragem do bio-óleo, sem a necessidade da sua condensação, o que necessitaria de um maior volume de amostra na pirólise. Desta forma, esta técnica pode ser empregada na adsorção dos gases condensáveis de pirólise em cartuchos PUF/XAD-2/PUF, com posterior extração e análise em GC/MS.

As pirólises realizadas na temperatura de 550 °C mostraram-se mais eficientes, pois aumentaram o rendimento de bio-óleo. Os resultados mostraram a importância da caracterização destes óleos, para seu melhor aproveitamento. Salienta-se também a importância de acompanhamento dos óleos devido a formação de compostos como PAH's.

O alto índice de compostos alifáticos encontrado no óleo de pirólise é de grande interesse quanto ao seu aproveitamento como combustível. Estes resultados contribuem para obter dados para uma futura utilização deste resíduo como fonte de energia alternativa.

De forma geral, o processo de pirólise dos lodos sanitários mostrou-se eficiente na formação de bio-óleo, o que é um resultado muito atraente, pois esse produto tem grande valor econômico. A composição do bio-óleo dependeu significativamente das variáveis de pirólise, especialmente temperatura. Assim, os resultados deste estudo salientou a importância do controle das condições do processo para a produção um bio-óleo adequado visando sua utilização como combustível.



## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar a pirólise em diferentes taxas de aquecimento e temperaturas para verificar a diferença nos produtos formados;
- Quantificar os principais produtos do bio-óleo;
- Adaptar o sistema de pirólise para a condensação do bio-óleo, e realizar a comparação entre o bio-óleo condensado e o extrato proveniente dos voláteis no cartucho adsorvente;
- Realizar a análise de área superficial do *char* proveniente da pirólise, para avaliar seu potencial de uso como adsorvente.



## REFERÊNCIAS

- AMIR, S. *et al.* Structural characterization of humic acids, extracted from sewage sludge during composting, by thermochemolysis-gas chromatography-mass spectrometry. **Process Biochemistry**, v. 41, p. 410-422, 2006.
- ANDREOLI, C.V. *et al.* Secagem e Higienização de Lodos com Aproveitamento do Biogás. Cap. 5. In.: CASSINI, S. T. *et al.*, Digestão de Resíduos Sólidos Orgânicos e Aproveitamento do Biogás. 1ª Ed, **Abes**: Rio de Janeiro, 2003. 210 p.
- ANDREOLI, C.V. *et al.* Gestão dos Biossólidos Gerados em Estações de Tratamento de Esgoto Doméstico. *Engenharia e Construção*, n. 24, 1998.
- APPELS, L. *et al.* Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 34, p. 755–781, 2008.
- ARENA, U. Process and technological aspects of municipal solid waste gasification. A review. **Waste management**, v. 32, p. 625–639, 2012.
- ASTM E 1131-03 – American Society for Testing and Material: Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry. 2004.
- BARNETO, A.G. *et al.* Kinetic models based in biomass components for the combustion and pyrolysis of sewage sludge and its compost. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 86, p. 108–114, 2009.
- BASU, P. Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory. 1. Ed. Estados Unidos: **Elsevier**, 2010. 364p.
- BOATENG, A.A. *et al.* Guayule (*Parthenium argentatum*) pyrolysis and analysis by PY–GC/MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 87, p. 14–23, 2010.
- BORK, J.A. **Caracterização e Avaliação das Emissões do Uso de Lodo Sanitário Seco como Combustível em Combustor Ciclônico**. 147 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento

de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 02 de agosto de 2010. Política Nacional de Resíduos Sólidos. 2. ed. – Brasília : Câmara dos Deputados, Edições Câmara, 2012. 73 p. – (Série legislação ; n. 81).

BRIDGWATER, A.V. Biomass fast pyrolysis. **Thermal Science**, v. 8, p. 21–49, 2004.

BRIDGWATER, A.V. Biomass for energy. **Journal of the Science Food and Agriculture**, v.86, pg 1755-1769, 2006.

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

CAO, Y.; PAWŁOWSKI, A. Sewage sludge-to-energy approaches based on anaerobic digestion and pyrolysis: Brief overview and energy efficiency assessment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 1657–1665, 2012.

CARVALHO, M.F. *et al.* Adsorption of fluorobenzene onto granular activated carbon: isotherm and bioavailability studies. **Bioresource technology**, v. 98, p. 3424–3430, 2007.

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

CHUN, Y.N.; JI, D.W.; YOSHIKAWA, K. Pyrolysis and gasification characterization of sewage sludge for high quality gas and char production. **Journal of Mechanical Science and Technology**, v. 27, p. 263–272, 2013.

ČIŽINSKÁ, S. *et al.* Thickening of waste activated sludge by biological flotation. **Water Research**, v. 26, p. 139–144, 1992.

COLAZZO, G. **Gaseificação de Carvões Nacionais com Vapor de Água Visando a Produção Aumentada de Gás de Síntese**. 149 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.

CONAMA. Resolução CONAMA nº 316 de 2002. Gestão de resíduos e produtos perigosos. 2002.

CONESA, J.A. *et al.* Comparison between emissions from the pyrolysis and combustion of different wastes. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 84, p. 95–102, 2009.

CONESA, J.A. *et al.* Evolution of gases in the primary pyrolysis of different sewage sludges. **Thermochimica acta**, v. 313, p. 63–73, 1998.

CONSUEGRA, A.D.S. **Cinética de Gaseificação do Bagaço de Laranja e Serragem de Madeira com CO<sub>2</sub>**. 148 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.

COSTA, T.C.C. *et al.* Operação, monitoramento e manutenção da estação de tratamento de esgoto na Embrapa Milho e Sogro. Documento 64, Embrapa Milho e Sogro, Sete Lagoas, MG, 24 p. 2007.

CUNLIFFE, A.M.; WILLIAMS, P.T. Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 44, p. 131–152, 1998.

CYPRES, R. Aromatic hydrocarbons formation during coal pyrolysis. **Fuel Processing Technology**, v. 15, p. 1–15, 1987.

CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A.V. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. **Energy & Fuel**, v. 18, p. 590–598, 2004.

DEMIRBAS, A. Combustion characteristics of different biomass fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 30, p. 219–230, 2004.

DIGNAC, M.F. *et al.* Fate of wastewater organic pollution during activated sludge treatment: nature of residual organic matter. **Water Research**, v. 34, p. 4185–4194, 2000.

DOGRU, M.; MIDILLI, A.; HOWARTH, C.R. Gasification of sewage sludge using a throated downdraft gasifier and uncertainty analysis. **Fuel Processing Technology**, v. 75, p. 55–82, 2002.

DOMENICO, M.D. **Gasificação de Carvão Mineral Brasileiro na Presença de Ortossilicato de Lítio visando a Produção aumentada de Hidrogênio**. 198 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.

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

DOMÍNGUEZ, A. *et al.* Investigations into the characteristics of oils produced from microwave pyrolysis of sewage sludge. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1007-1020, 2005.

DUFOUR, A. *et al.* Comparison of two methods of measuring wood pyrolysis tar. **Journal of chromatography A**, v. 1164, p. 240–247, 2007.

Ebeling, J.M.; Jenkins, B.M. Physical and chemical properties of biomass fuels. **Transactions of the ASAE (American Society of Agricultural Engineers)**, v. 28, p. 898–902, 1985.

EUROPEAN COMMISSION DG ENVIRONMENT - B/2. Disposal and Recycling Routes for Sewage Sludge – Scientific and technical report. 2001.

EUROPEAN UNION. Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/ECL. Official Journal of the European Union, 5.6.2009, L 140/16 -62.

FABBRI, D.; VASSURA, I. Evaluating emission levels of polycyclic aromatic hydrocarbons from organic materials by analytical pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 75, p. 150–158, 2006.

FAHMI, R. *et al.* Prediction of Klason lignin and lignin thermal degradation products by Py–GC/MS in a collection of *Lolium* and *Festuca* grasses. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 80, p. 16–23, 2007.

- FONTES, I. *et al.* Sewage sludge pyrolysis for liquid production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 2781–2805, 2012.
- FONTES, I. *et al.* Study of the pyrolysis liquids obtained from different sewage sludge. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 85, p. 184–191, 2009.
- FRANCISCA GÓMEZ-RICO, M. *et al.* Thermogravimetric study of different sewage sludges and their relationship with the nitrogen content. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 74, p. 421–428, 2005.
- FRENKLACH, M. Reaction mechanism of soot formation in flames. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 4, p. 2028–2037, 2002.
- FULLANA, A. **Pirólisis y combustión de neumáticos usados y lodos de depuradora**. 305 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Alicante, 2001.
- FULLANA, A. *et al.* Multidimensional GC/MS analysis of pyrolytic oils. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 74, p. 315–326, 2005.
- FYTILI, D; ZABANIOTOU, A. Utilization of sewage sludge in EU Application of old and new methods: a review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v.12, p. 116-140, 2008.
- GIL, R.R. *et al.* Pyrolysis of biocollagenic wastes of vegetable tanning. Optimization and kinetic study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 98, p. 129–136, 2012.
- GÓMEZ-RICO, M. F. **Estudio de contaminantes orgánicos en el aprovechamiento de lodos de depuradoras de aguas residuales urbanas**. 373 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Alicante, 2008.
- GREENHALF, C. **Thermochemical characterisation of various biomass feedstock and bio-oil generated by fast pyrolysis**. 175 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Aston University, 2014.

HAMILTON, C.J. Gasification as an innovative method of sewage-sludge disposal. **Water and Environment Journal**, v. 14, p. 89–93, 2000.

HEIKKINEN, J.M. *et al.* Thermogravimetry as a tool to classify waste components to be used for energy generation. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.71, p. 883-900, 2004.

HLAVSOVÁ, A. *et al.* The effects of varying CaO content and rehydration treatment on the composition, yield, and evolution of gaseous products from the pyrolysis of sewage sludge. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 108, p. 160–169, 2014.

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

HUANG, X. *et al.* Influences of pyrolysis conditions in the production and chemical composition of the bio-oils from fast pyrolysis of sewage sludge. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 110, p. 353–362, 2014.

IMAM, T.; CAPAREDA, S. Characterization of bio-oil, syn-gas and bio-char from switchgrass pyrolysis at various temperatures. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 93, p. 170–177, 2012.

INGUANZO, M. *et al.* On the pyrolysis of sewage sludge: the influence of pyrolysis conditions on solid, liquid and gas fractions. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 63, p. 209–222, 2002.

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

KELLEHER, B. P. *et al.* Advances in poultry litter disposal technology: a review. **Bioresource technology**, v. 83, p. 27–36, 2002.

KRÓL, S.; ZABIEGALA, B.; NAMIEŚNIK, J. Monitoring and analytics of semivolatile organic compounds (SVOCs) in indoor air. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 400, p. 1751–69, 2011a.



LEDESMA, E. Formation and fate of PAH during the pyrolysis and fuel-rich combustion of coal primary tar. **Fuel**, v. 79, p. 1801–1814, 2000.

LU, G.Q. *et al.* Surface area development of sewage sludge during pyrolysis. **Fuel**, v. 74, p. 344–348, 1995.

LU, K.M. *et al.* Thermogravimetric analysis and kinetics of co-pyrolysis of raw/torrefied wood and coal blends. **Applied Energy**, v. 105, p. 57–65, 2013.

MADDALENA, R.L.; MCKONE, T.E.; KADO, N.Y. Simple and Rapid Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Collected on Polyurethane Foam Adsorbent. **Atmospheric Environment**, v. 32, p. 2497–2503, 1998.

MANARA, P.; ZABANIOTOU, A. Towards sewage sludge based biofuels via thermochemical conversion: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 2566–2582, 2012.

MARTÍNEZ, J.D. *et al.* Waste tyre pyrolysis: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 23, p. 179–213, 2013.

MÉNDEZ, A. *et al.* Preparation of carbon-based adsorbents from pyrolysis and air activation of sewage sludges. **Chemical Engineering Journal**, v. 108, p. 169–177, 2005.

MENÉNDEZ, J.A.; INGUANZO, M.; PIS, J.J. Microwave-induced pyrolysis of sewage sludge. **Water research**, v. 36, p. 3261–3264, 2002.

METCALF & EDDY. Wastewater engineering: treatment and reuse. 4. Ed. Nova York, NY: **McGraw-Hill**, 2002, 1848 p.

MICHAILOF, C.; STAVROPOULOS, G.G.; PANAYIOTOU, C. Enhanced adsorption of phenolic compounds, commonly encountered in olive mill wastewaters, on olive husk derived activated carbons. **Bioresource technology**, v. 99, p. 6400–6408, 2008.

MILLIEU LTD; WRC; RPA. Study on the environmental, economic and social impacts of the use of sewage sludge on land. Final report, part I: overview report. Report prepared for the European commission. 2010.

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

MORAES NETO, S.P.; ABREU JUNIOR, C.H; MURAOKA, T. Uso de biossólidos em plantios florestais. EMBRAPA, Planaltina, DF, 26p., 2007.

MORF, P.; HASLER, P.; NUSSBAUMER, T. Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips. **Fuel**, v. 81, p. 843–853, 2002.

NETO, C.O.A; CAMPOS, J.R. Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo. Projeto PROSAB, Rio de Janeiro, RJ. ABES, Cap. 1, p. 1-28, 1999.

NIESSEN, W.R. Combustion and incineration processes: applications in environmental engineering. 3. Ed. Nova York: **Marcel Dekker**, 2002, 708 p.

NILSSON, S.; GÓMEZ-BAREA, A.; CANO, D.F. Gasification reactivity of char from dried sewage sludge in a fluidized bed. **Fuel**, v. 92, p. 346–353, 2012.

PÁNEK, P. *et al.* Pyrolysis of oil sludge with calcium-containing additive. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 108, p. 274–283, 2014.

PARK, H.J. *et al.* Clean bio-oil production from fast pyrolysis of sewage sludge: effects of reaction conditions and metal oxide catalysts. **Bioresource technology**, v. 101, p. S83–85, 2010.

PARNAUDEAU, V.; DIGNAC, M. F. The organic matter composition of various wastewater sludges and their neutral detergent fractions as revealed by pyrolysis-GC/MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 78, p. 140–152, 2007.

PACIONI, T.R. **Gaseificação de Biochars de Bagaço de Maçã e de Borra de Café com CO<sub>2</sub>: Estudo Cinético**. 134 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.

PLAZA, G.A. *et al.* Utilization of monocyclic aromatic hydrocarbons individually and in mixture by bacteria isolated from petroleum-contaminated soil. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 23, p. 533–542, 2006.

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

RULKENS, W. Sewage sludge as a biomass resource for the production of energy: Overview and assessment of the various options. **Energy & Fuel**, v.22, p. 9-15, 2008.

SANCHES, C.G. *et al.* Gaseificação e Pirólise. Cap. 4. In.:NOGUEIRA, M. F. M. *et al.*, Conversão de Resíduos em Energia. III Escola de Combustão. Salvador, BA. p. 48 – 97, 2011.

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

SHAO, J. *et al.* Pyrolysis Characteristics and Kinetics of Sewage Sludge by Thermogravimetry Fourier Transform Infrared Analysis. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 38–45, 2008.

SHEN, L.; ZHANG, D.K. An experimental study of oil recovery from sewage sludge by low-temperature pyrolysis in a fluidised-bed. **Fuel**, v. 82, p. 465–472, 2003.

SHIE, J. *et al.* Resources recovery of oil sludge by pyrolysis: kinetics study. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 75, p. 443–450, 2000.

SÍGOLO, J.B.; PINHEIRO, C.H.R. Lodo de Esgoto da ETE Barueri - SP: Proveniência do Enxofre Elementar e Correlações com Metais Pesados Associados. **Revista do Instituto de Geociências- USP**, v. 10, p. 39–51, 2010.

SILVA, A.G.DA *et al.* Compostagem aeróbia conjugada de lodo de tanque séptico e resíduos sólidos vegetais. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 13, 2008.

The Danish EPA – Guidelines for Air Emission Regulation n.1/2002: Limitation of Air Pollution from Installations, 2002.

TIAN, Y. *et al.* Estimation of a novel method to produce bio-oil from sewage sludge by microwave pyrolysis with the consideration of efficiency and safety. **Bioresource technology**, v. 102, p. 2053–2061, 2011a.

TSAI, W.T.; LEE, M.K.; CHANG, Y.M. Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 76, p. 230–237, 2006.

TSAI, W.T. *et al.* Characterization of bio-oil from induction-heating pyrolysis of food-processing sewage sludges using chromatographic analysis. **Bioresource technology**, v. 100, p. 2650–2654, 2009b.

TSAI, W.T. *et al.* Production of pyrolytic liquids from industrial sewage sludges in an induction-heating reactor. **Bioresource technology**, v. 100, p. 406–412, 2009a.

TUROVSKIY, I.S.; MATHAI, P.K. Wastewater Sludge Processing. 1. Ed. Nova York: **John Wiley & Sons Ltd**, 2006, 363 p.

U.S. EPA. Compendium Method TO-13A - Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Ambient Air Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS). U.S. Environmental Protection Agency, 1999.

VAN HAANDEL, A.C.; LETTINGA, G. Tratamento anaeróbio de esgotos: Um manual para regiões de clima quente. Campina Grande. Universidade Federal da Paraíba. 1994.

VERDERBOSCH, R.H.; PRINS, W. Fast pyrolysis technology development. **Biofuels, Bioproducts & Biorefining**, v. 4, p. 178-2008, 2010.

VIRMOND, E. *et al.* Characterisation of agroindustrial solid residues as biofuels and potential application in thermochemical processes. **Waste management**, v. 32, p. 1952–1961, 2012.

VIRMOND, E. **Utilização de resíduos agroindustriais como fonte alternativa de energia**. 265 p. Tese (Doutorado em Engenharia

Química) – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.

VIRMOND, E. *et al.* Valorization of agroindustrial solid residues and residues from biofuel production chains by thermochemical conversion: A review, citing Brazil as a case study. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 30, p. 197-229, 2013.

VIRMOND, E. **Aproveitamento do lodo de tratamento primário de efluentes de um frigorífico como fonte de energia**. 137 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

WANG, D. *et al.* Biomass to Hydrogen via Fast Pyrolysis and Catalytic Steam Reforming of the Pyrolysis Oil or Its Fractions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, p. 1507–1518, 1997.

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

WILLIAMS, P.T. Waste Treatment and Disposal. 2. Ed. Inglaterra: **John Wiley & Sons Ltd**, 2005, 388 p.

WILLIAMS, P.T.; NUGRANAD, N. Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks. **Energy**, v. 25, p. 493–513, 2000.

XIAOHUA, W.; JIANCHENG, J. Effect of heating rate of the municipal sewage sludge pyrolysis character. **Energy Procedia**, v. 14, p. 1648-1652, 2012.

XIONG, S. *et al.* Effect of moisture content on the characterization of products from the pyrolysis of sewage sludge. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 104, p. 632–639, 2013.

ZHANG, B. *et al.* Mechanism of wet sewage sludge pyrolysis in a tubular furnace. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 355–363, 2011.