



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

CAMPUS FLORIANÓPOLIS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Jefferson Leque Claudio Pereira

**Cinética da Cogaseificação de Lodo de Esgoto Sanitário e Serragem de
Pinus com Vapor de Água em um Reator Termogravimétrico.**

Florianópolis

2021

Jefferson Leque Claudio Pereira

**Cinética da Cogaseificação de Lodo de Esgoto Sanitário e Serragem de
Pinus com Vapor de Água em um Reator Termogravimétrico.**

Dissertação submetida ao Programa de Pós
Graduação de Engenharia Química da
Universidade Federal de Santa Catarina para
a obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Humberto Jorge José

Coorientadores:

Prof.^a Dr.^a Regina de Fátima Peralta Muniz
Moreira

Prof. Dr. Agenor de Noni Junior

Florianópolis

2021

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

Pereira, Jefferson Leque Claudio
Cinética da Cogaseificação de Lodo de Esgoto Sanitário e
Serragem de Pinus com Vapor de Água em um Reator
Termogravimétrico. / Jefferson Leque Claudio Pereira ;
orientador, Humberto Jorge José, coorientador, Regina de
Fatima Peralta Muniz Moreira, coorientador, Agenor de Noni
Junior, 2021.
65 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, Florianópolis, 2021.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. I. José, Humberto Jorge . II.
Moreira, Regina de Fatima Peralta Muniz. III. Junior,
Agenor de Noni IV. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Jefferson Leque Claudio Pereira

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Profa. Sílvia Mayara Floryani Andersen

Instituição Universidade Federal da Paraíba

Prof. Rennio Félix de Sena

Instituição Universidade Federal da Paraíba

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof. Dr. Humberto Jorge José

Orientador(a)

Florianópolis, 2021

Este trabalho é dedicado à minha mãe,
Maria Aperecida Leque Claudio.

Agradecimentos

A minha família, em especial a minha mãe, por todo amor, carinho, acolhimento, apoio incondicional que me deram.

Aos meus grandes amigos-irmãos, Borges e Phellipe, por todos os momentos, apoio, conversas e desabafos que vivemos, e viveremos juntos, por tudo, simplesmente tudo.

A todos os amigos que fiz na dança em Florianópolis, por serem minha família longe de casa por todo o caminho, principalmente a Tatti, Tassi e Ju, que são tão especiais para mim, e moram eternamente no meu coração

Ao professor Humberto, a professora Regina e ao professor Agenor me permitirem fazer parte do LEMA e por todo o ensinamento e orientação.

A todos os colegas do LEMA que me ajudaram, incentivaram e apoiaram desde antes e durante todo o período do mestrado, em especial a Suelen por me ajudar nos primeiros passos, e ao Jean por me apoiar por todo o caminho até final.

A Universidade Federal de Santa Catarina, ao Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos e ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química, e todos os professores que participaram da minha formação.

Ao engenheiro Rodrigo Prim e a CASAN – Companhia Catarinense de Águas e Saneamento – pelas amostras de lodo para realização desse trabalho.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro.

Toda Pessoa que você encontra está travando uma batalha da qual você não sabe nada a respeito.

Seja gentil, sempre.

Adaptado, (Ian McLarem)

RESUMO

O lodo sanitário proveniente do tratamento de esgoto municipal apresenta um problema não apenas ambiental, como também econômico. A gaseificação apresenta uma ótima alternativa para lidar com essa questão e ainda gerar biocombustíveis a partir desse resíduo. Este estudo avaliou a viabilidade da cogaseificação de lodo sanitário com serragem de *pinus elliottii* para sua valorização energética pela geração de gás de síntese. Amostras de lodo, *pinus elliottii* e uma mistura de ambos, foram pirolisadas em um reator de quartzo, a 950 °C com uma atmosfera de N₂ e vazão de 300 mL/min. Tanto os *chars* resultantes da pirólise como as amostras brutas foram caracterizadas físico-quimicamente. Os *chars* foram gaseificados com vapor d'água, em condições isotérmicas e pressão atmosférica, a temperaturas de 800 850 e 900 °C. Também foram gaseificadas em uma atmosfera de vapor d'água e pequena porcentagem volumétrica de oxigênio à 850 °C. A cinética das reações de gaseificação dos *chars* com vapor de água foi avaliada em uma termobalança, e os produtos gasosos foram analisados em um cromatógrafo gasoso. O Cl total presente nas amostras brutas provenientes do lodo não foram detectados após a pirólise, favorecendo sua utilização como fonte energética. O poder calorífico do *char* da copirólise apresentou um valor próximo ao material bruto, enquanto os *chars* do lodo e do *pinus* apresentam poderes caloríficos menores e maiores que de suas amostras brutas, respectivamente. Dentre os modelos cinéticos usado para avaliar a gaseificação, o modelo do núcleo não reagido teve os melhores ajustes, sendo utilizado para determinação dos parâmetros cinéticos. A equação de Arrhenius foi utilizada para avaliar o efeito da temperatura e obteve energias de ativação entre 144 e 215 kJ/mol. O hidrogênio foi o principal produto gasoso obtido em todas as gaseificações por vapor d'água seguido pelo monóxido e dióxido de carbono. A adição de uma pequena quantidade de oxigênio à atmosfera reativa inibiu a produção de hidrogênio. Nenhuma das reações estudadas teve produções significativas de metano. A gaseificação de *chars* provenientes do lodo sanitário se mostrou um processo promissor para obtenção de gás de síntese.

Palavras-chave: Cogaseificação, gaseificação, lodo sanitário, energia renovável.

ABSTRACT

Sanitary sludge originated from city sewer treatment presents not only an environmental problem as well as an economic one due to its disposal costs. Gasification offers a great alternative to deal with this issue and generate bio combustibles from this residue. This study evaluated the viability for the co gasification of the sewage sludge with *pinus elliottii* sawdust for energy recover through synthesis gas production. Samples of sludge, *pinus elliottii* and an 1:1 mixture of both were pyrolyzed in a quartz reactor, at 950 °C with atmosphere of N₂ flowing at 300 mL/min. Both the *chars* obtain in the pyrolysis and the raw samples were characterized for its physicochemical characteristics. The *char* samples where then gasified with steam, on isothermal conditions and atmospheric pressure, with temperatures of 800, 850 and 900 °C. Additionally the *chars* were gasified with an atmosphere composed of steam and a small volumetric percentage of oxygen at 850 °C. The kinetics of the steam gasification were evaluated in a thermogravimetric scale, and the product gases analyzed in a gas chromatograph. The pyrolysis removed the chlorine present in the raw sample from the *chars* originated from the sludge. The heating value from the *char* of co pyrolysis presents a value near of the raw material, while the *chars* from the sludge and the *pinus* present heating values respectively lower and higher than its raw samples. Between the kinetic models utilized to analyze the gasification, the shrinking core had the best fits, being the one used to ascertain kinetics parameters. The Arrhenius equation was used to evaluate the effect of the temperature and had activation energies between 144 and 215 kJ/mol. Hydrogen were the main gas product obtain in all the steam gasification followed by carbon monoxide and dioxide. The addition of the small quantitate of oxygen to the reactive atmosphere inhibited hydrogen production. None of the reactions study had significant production of methane. Gasification of *chars* originated form sewage sludge shown to be a promising process for synthesis gas production.

Keywords: Cogasification, gasification, sewage sludge, renewable energy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Rotas tecnológicas para conversão energética de biomassas.	22
Figura 2 - Rotas de processos térmicos para disposição do lodo sanitário.....	23
Figura 3 – Esquema geral do sistema experimental da pirólise	29
Figura 4 – Corte lateral do reator de pirólise no interior do forno	29
Figura 5 – Esquema ilustrativo do analisador termogravimétrico com dosagem de gás e vapor e sistema de controle de pressão - termobalança Dyntherm HP-ST.....	35
Figura 6 – Princípio de medição da balança de suspensão magnética da Rubotherm.....	37
Figura 7 - Gráficos da conversão pelo tempo (A, C, E), e das taxas de reação observadas (B, D, F) nos experimentos realizados com vapor d'água.....	48
Figura 8 – Conversões (A, C, E) e taxas de reação observadas (B, D, F) com e sem adição de oxigênio na atmosfera reativa.	49
Figura 9 - Modelo homogêneo e modelo do núcleo não reagido aplicado aos dados experimentais linearizados.	50
Figura 10 - Dados experimentais de conversão (A, C, E) e taxas de reação observadas (B, D, F) contra as previsões dos modelos para o experimento à 800 °C.	51
Figura 11 - Dados experimentais de conversão (A, C, E) e taxas de reação observadas (B, D, F) contra as previsões dos modelos para o experimento à 850 °C.	52
Figura 12 - Dados experimentais de conversão (A, C, E) e taxas de reação observadas (B, D, F) contra as previsões dos modelos para o experimento à 900 °C.	53

Figura 13 - Dados experimentais de conversão (A, C, E) e taxas de reação observadas (B, D, F) contra as previsões dos modelos para o experimento à 850 °C com adição de oxigênio a atmosfera reativa.	54
Figura 14 - Equação de Arrhenius para os coeficientes de reatividade obtidos pelo modelo homogêneo.	56
Figura 15 - Equação de Arrhenius para os coeficientes de reatividade obtidos pelo modelo do núcleo não reagido.	56
Figura 16 - Produtos gasosos ao longo do tempo, produção instantânea na coluna esquerda, e produção total acumulada na coluna direita, das reações de gaseificação realizadas com serragem de madeira.	57
Figura 17 - Produtos gasosos ao longo do tempo, produção instantânea na coluna esquerda, e produção total acumulada na coluna direita, das reações de gaseificação realizadas com serragem de madeira e lodo sanitário(1:1).	58
Figura 18 - Produtos gasosos ao longo do tempo, produção instantânea na coluna esquerda, e produção total acumulada na coluna direita, das reações de gaseificação realizadas com lodo sanitário.	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reações típicas da gaseificação.	26
Tabela 2 – Nomenclatura das amostras e respectivos chars.	27
Tabela 3 – Massas utilizadas de cada amostra na análise imediata.	31
Tabela 4 – Programação utilizada no analisador termogravimétrico para análise imediata das biomassas e chars.	32
Tabela 5 – Características dos dois módulos da termobalança da Rubotherm	36
Tabela 6 – Características do cromatógrafo gasoso GC-TCD/FID Shimadzu e do metanador MTZ-1 acoplado	38
Tabela 7 – Programação utilizada para os experimentos de gaseificação.....	40
Tabela 8 – Descrição das diferentes atmosferas utilizadas nos experimentos de gaseificação.	40
Tabela 9 – Composições dos padrões utilizados no cromatógrafo.	41
Tabela 10 – Equações linearizadas dos modelos teóricos utilizados no ajuste aos dados experimentais.	42
Tabela 11 – Rendimento médio de char obtido na pirólise.	44
Tabela 12 – Resultados das caracterizações das amostras brutas e dos chars de biomassa.	45
Tabela 13 - r-quadrado dos modelos utilizados.....	55

SUMÁRIO

1. Introdução.....	15
1.1. Objetivos	17
1.1.1 Objetivo Geral.....	17
1.1.2 Objetivos específicos	17
2. Revisão Bibliográfica	18
2.1. Biomassa	18
2.2. Serragem de madeira.....	19
2.3. Lodo sanitário.....	20
2.4. Processos térmicos	22
2.3.1 Pirólise.....	23
2.3.2 Combustão	24
2.3.3 Gaseificação	25
3. Materiais e Métodos.....	27
3.1. Amostras	27
3.2. Pirólise	28
3.2.1 Equipamentos.....	28
3.2.2 Procedimento experimental	30
3.3. Caracterização das amostras.....	31
3.3.1 Análise imediata	31
3.3.2 Análise elementar	33
3.3.3 Poder calorífico.....	33
3.4. Gaseificação	34

3.4.1 Termobalança.....	34
3.4.2 Cromatógrafo gasoso	37
3.4.3 Procedimento experimental	39
3.4.4 Análise dos produtos gasosos das reações	41
3.5. Modelos cinéticos.....	41
3.6. Parâmetros estatísticos.....	43
4. Resultados e discussão.....	44
4.1. Rendimento da pirólise.....	44
4.2. Caracterização das amostras.....	44
4.3. Gaseificação	47
4.4. Produtos gasosos.....	57
5. Conclusão.....	61
6. Sugestões para trabalhos futuros	63
7. Bibliografia	64

1. Introdução

Energia sempre influenciou a competitividade econômica, bem como a qualidade de vida da população, e com o desenvolvimento econômico e social aumentando a demanda energética nacional, essa influência se tornará ainda e mais decisiva nas próximas décadas. Por outro lado, o Brasil apresenta condições e tecnologia para transformar seus recursos energéticos de forma renovável e consciente (TOLMASQUIM; GUERREIRO; GORINI, 2007).

Com tudo sendo levado em consideração um melhor posicionamento quanto a reservas energéticas de baixo impacto ambiental e baixo custo dá a economia importantes vantagens. Dentre os recursos energéticos disponíveis a biomassa se destaca, sempre tendo sido uma fonte de energia para a humanidade, muito promissora como fonte renovável devido a sua alta diversidade e disponibilidade como produtos, subprodutos e rejeitos da indústria agrícola, assim como efluentes municipais, estimasse que nos dias atuais ela consista de 10 a 14% da demanda energética mundial (MCKENDRY, 2002).

Com a demanda de energia renovável aumentando, e por consequência de material orgânico para gerá-la, rejeitos orgânicos como lodo sanitário poderiam ser utilizados como matéria prima para esse propósito. Essa utilização do lodo para fins energéticos, além de economicamente viável, é menos prejudicial para o meio ambiente quando comparados ao destino dado nos aterros sanitários. O lodo pode ser usado como fonte de energia e calor com tecnologias já estabelecidas quanto com algumas emergentes como a gaseificação. Desta forma tendo potencial de benefícios em várias frentes: na ecológica com a redução de liberação de gases de efeito estufa e redução de espaço de aterros e redução da utilização de combustíveis fósseis, na econômica com a redução de custos com a destinação tradicional desse substrato, e redução dos custos de energia e combustível com a utilização do biogás e biocombustível produzidos, que podem substituir parcialmente os combustíveis tradicionais (KACPRZAK *et al.*, 2017).

Desta forma ao avaliar o potencial energético do lodo é importante considerar o processo de conversão térmica que mais se adequa às suas características físico-químicas.

1.1. Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo desse trabalho é estudar a cogaseificação com vapor d'água do lodo sanitário de tratamento aeróbio de esgoto e serragem de *pinus elliottii*, visando o aproveitamento energético destes materiais.

1.1.2 Objetivos específicos

- Caracterizar físico-quimicamente as amostras de lodo sanitário, proveniente do tratamento anaeróbio, de serragem de *pinus*, e sua mistura em proporção mássica 1:1;
- Caracterizar físico-quimicamente as amostras do resíduo sólido carbonoso (*char*) proveniente das pirólises a 950 °C do lodo sanitário, da serragem de *pinus* e da copirólise desses materiais em uma mistura em proporção mássica 1:1;
- Avaliar a reação de gaseificação dos *chars* provenientes do lodo sanitário e serragem de *pinus*, e mistura 1:1;
- Avaliar o efeito da temperatura sobre a taxa de reação da gaseificação dos diferentes *chars* utilizados;
- Avaliar o modelo cinético que melhor se ajuste às reações de gaseificação;
- Comparar as taxas de reação dos diferentes *chars* nas gaseificações com vapor d'água;
- Avaliar a distribuição dos produtos gasosos do processo de gaseificação das amostras de *chars* utilizadas;
- Avaliar o efeito da adição de uma pequena quantidade de gás oxigênio a atmosfera reativa para os objetivos colocados anteriormente.

2. Revisão Bibliográfica

Nessa sessão será abordado um pouco do que se sabe e o que está sendo estudado sobre os temas pertinentes a este trabalho.

2.1. Biomassa

Atualmente reconhecida como uma das maiores fontes globais de energia, a biomassa pode ser definida como material orgânico biodegradável derivado de animais, plantas e/ou microrganismos podendo incluir várias fontes como resíduos agropecuários, madeira florestal e resíduos de folhas, despejos sólido municipal ou mesmo esgoto municipal. Vários países em desenvolvimento que contem florestas e terras agrárias de tamanho significativo tem 40 a 50% do seu consumo de energia baseado em biomassa. A terceira maior fonte utilizada para geração de energia elétrica e aplicações térmicas, a biomassa tem como formas comuns, cascas de frutas ou grãos, bagaço de cana, borra de café entre outros.(UDDIN *et al.*, 2018).

Composta primariamente por carbono, oxigênio e hidrogênio, na razão molar aproximada de 6/4/10. Também é comum a presença de frações inorgânicas na biomassa como de metais alcalinos, alcalinos terrosos e de transição (KLINGHOFFER; CASTALDI; NZIHOU, 2015).

As atividades agroindustriais têm se desenvolvido e crescido de maneira acelerada, acompanhando a tendência do crescimento populacional e industrial no mundo, contribuindo conseqüentemente para o aumento da geração de rejeitos. O setor agroindustrial gera, anualmente, milhões de toneladas de resíduos decorrentes de atividades como processamentos de alimentos, fibras ou madeira, vários problemas podem ser originados pelo acúmulo destes resíduos ou pela disposição inadequada dos mesmos, entre eles é possível citar a contaminação do solo e das águas subterrâneas. Dessa forma é imperativo que se aproveite o potencial dos resíduos de biomassa gerado na agroindústria, como bagaço de maçã, a borra de café, a serragem de madeira e a cevada representam como fonte de energia (PACIONI, 2017).

2.2. Serragem de madeira

O uso de madeira como fonte de energia é muito favorecido no Brasil devido à alta produtividade de florestas no setor silvicultural, com altos índices de crescimento médio anual e tempos de reflorestamento baixos. Essa madeira é consumida diretamente como combustível para geração de energia ou como matéria prima para a produção de carvão, sendo principalmente abastecida por plantações de eucalipto e pinho. Dentre as razões para o encorajamento da produção de madeira estão o condições climáticas e solo favorável, bem como a redução da demanda ilegal de madeira proveniente de florestas nativas(DA SILVA, C. M. S. *et al.*, 2018).

A serragem de madeira é um resíduo que provém em sua maior parte, aproximadamente 91%, da atividade industrial do setor madeireiro. Estima-se quantidades de 30 milhões de toneladas de resíduos de madeira gerados no Brasil anualmente (MMA, 2009). Identificado de acordo com as características morfológicas é considerado serragem as partículas material residual do processamento que possuem dimensões entre 0,5 e 2,5 mm (DE CERQUEIRA *et al.*, 2012). Grande parte desse resíduo é gerado diretamente no processamento primário ou secundário da madeira sólida, principalmente nas atividades referentes ao desdobro, laminação de toras e beneficiamento da madeira com serras. O principal inconveniente da geração de serragem em grande escala a exigência grandes volumes de estocagem, devido a sua baixa densidade, dificultando seu gerenciamento adequado. A serragem compõe cerca de 14% do volume das toras processadas nas serrarias da região sul do Brasil, sendo a maior parte disposta em aterros inadequados ou queimada, acarretando diversos impactos ambientais.

Além do uso direto para combustão Parascanu avaliou o uso de serragem de *pinus*, casca de mamona e borra de café no processo de gaseificação para produção de energia, chegando à conclusão que ambos os processos seriam competitivos para a valorização da biomassa, apesar da combustão ainda ser economicamente mais viável (PARASCANU *et al.*, 2019).

2.3. Lodo sanitário

O lodo sanitário, gerado pelo sistema de tratamento de efluentes em áreas urbanas, tem se tornado cada vez mais um desafio para o desenvolvimento energético e sustentável devido a crescente geração de resíduos. Este crescimento tem sido observado em todo o mundo, como exemplo na China foi gerado em torno de 53,52 bilhões de toneladas de lodo de sanitário apenas em 2015 (CHEN *et al.*, 2019). Dados do SNIS (2019) mostram um crescimento de 20 % no volume de esgotos tratados no Brasil em um período de 5 anos, com 4,2 bilhões de m³ de esgoto tratado em 2017. Este acelerado crescimento no sistema de tratamento de esgoto, impulsionado pelo Plano Nacional de Saneamento Básico – Plansab – (lei nº 11.445/07), tem trazido atenção associada ao sólido gerado do sistema de tratamento. Segundo Syed-Hassan *et al.* (2017), os métodos convencionais de disposição do lodo (aterro e aplicação agrícola) não são mais atualmente viáveis, devido principalmente as regulamentações rigorosas aplicadas. Tais regulamentações estão relacionadas a crescente preocupação ambiental e de saúde pública, pois estes resíduos apresentam substâncias nocivas (patógenos, produtos farmacêuticos, hormônios, metais pesados e poluentes orgânicos persistentes). Nesse contexto, Bressani-Riberio *et al.* (2019) realizou um estudo para identificar os fluxogramas de tratamento de esgoto sustentável mais adequados para diferentes escalas populacionais no estado de Minas Gerais. Neste trabalho foi observado alguns desafios para a implementação de sistemas de recuperação, entre eles se destaca a necessidade de políticas relacionadas à eficiência energética no saneamento e uso de fontes alternativas de energia. Por outro lado, os autores indicam que o esgotamento de recursos naturais não renováveis, pode impulsionar o uso desses resíduos como fonte energética. A valorização energética do lodo sanitário por meio da conversão termoquímica pode ser atraente devido à redução considerável do volume e eficaz eliminação de patógenos. Batistella *et al.* (2015) demonstrou a viabilidade energética do lodo sanitário em um processo de combustão de escala piloto, onde foram analisadas as emissões gasosas (PAH, BTEX, dibenzo-p-dioxinas policloradas e dibenzofuranos policlorados) geradas durante a combustão. Huang *et al.* (2017) realizaram a copirólise do lodo de esgoto com casca de arroz afim de reduzir a

concentração de metais pesados no *biochar* produzido, com futura aplicação em sistemas de gaseificação.

O lodo sanitário apresenta uma composição heterogênea e complexa, o qual depende da carga de poluição e da natureza das águas residuais originais tratadas e do tipo de tratamento aplicado. Desta forma, a composição pode ser dividida de modo geral como uma fração orgânica e outra fração inorgânica, que não foram digeridas no processo de tratamento. Os orgânicos são provenientes de proteínas, lipídios e carboidratos presentes nas águas residuais, enquanto os compostos inorgânicos são originário do próprio contato com o solo e de polímeros sintéticos que ainda podem estar presentes no meio (DEVI; SAROHA, 2017).

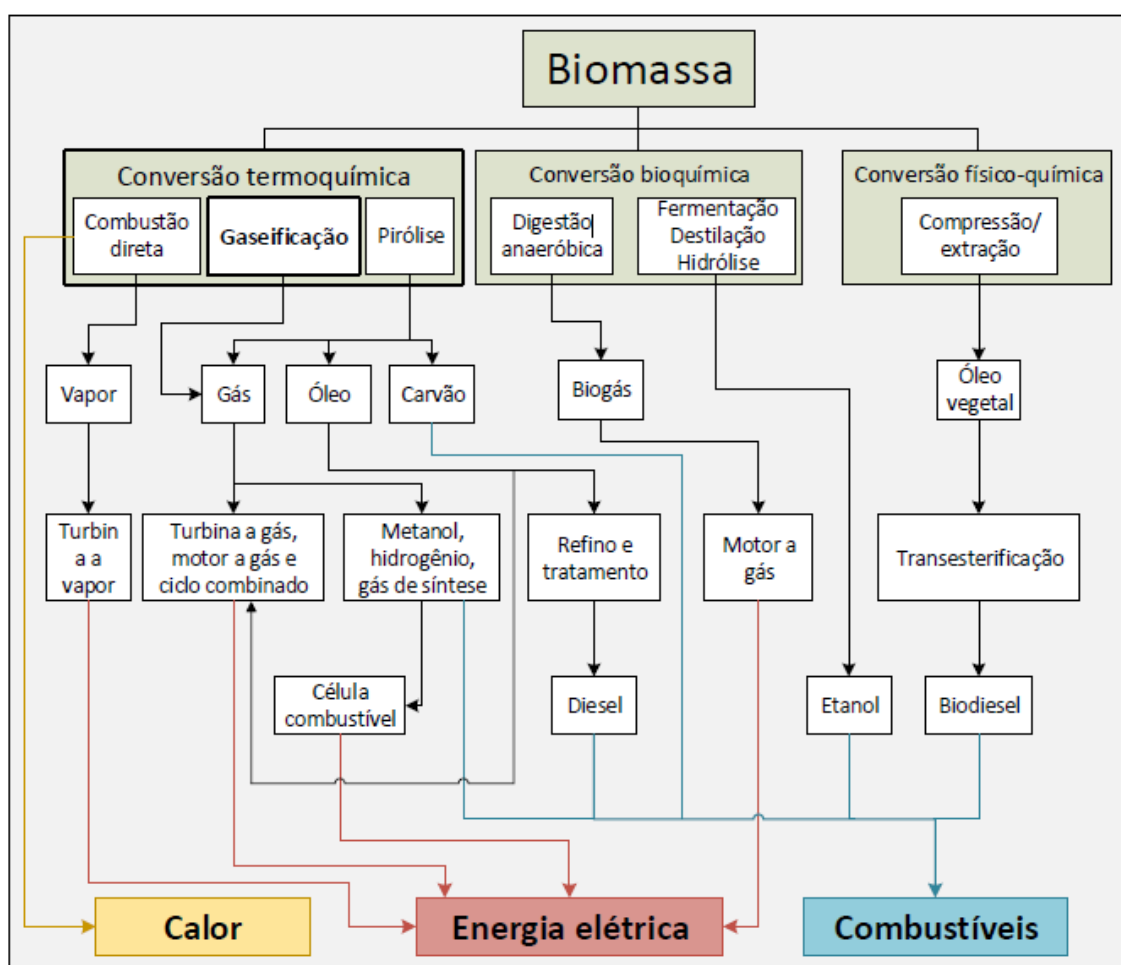
As proteínas encontradas no lodo sanitário são frequentemente formadas pelas ligações peptídicas associada a aminoácidos. Este componente é encontrado em maior concentração na fração orgânica, tornando o lodo sanitário rico em nitrogênio. As ligações peptídicas apresentam uma maior estabilidade que as ligações glicosídicas encontradas nos carboidratos, como a celulose. Os carboidratos são constituídos principalmente por polissacarídeos constituídos de glicose, manose e frutose, o qual são provenientes de materiais orgânicos vegetais formado de celulose, hemicelulose e amido. Os lipídios são em sua maioria formado por triglicerídeos, onde tem origem de subprodutos metabólicos microbianos, lise celular ou outros compostos adsorção diretamente nas águas residuais (SILVA, I. P. *et al.*, 2019; WANG; CHANG; LI, 2019).

Diferente da biomassa vegetal, o lodo sanitário apresenta uma elevada concentração de compostos inorgânicos em sua constituição (10,9-57,25 %). Esta quantidade de compostos inorgânicos origina-se principalmente ao meio com o qual o resíduo chega antes de passar pelo tratamento (exposição em ambiente externo e corrosão dos sistemas de escoamento), carregando consigo diversos compostos, dentre eles os mais frequentemente encontrados nas cinzas são: Al, Ca, Fe, Mg, Na, P, Si e Ti. Além disso, o cloro e metais pesados (Ag, Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb e Zn) são encontrados em grande concentração quando comparado as biomassas vegetais (SILVA, I. P. *et al.*, 2019).

2.4. Processos térmicos

O reaproveitamento da biomassa pode ser efetuado por diversas rotas tecnológicas, que se dividem em três grandes categorias de acordo com o tipo de conversão utilizado, sendo eles conversões térmicas, conversões bioquímicas e conversões físico-químicas. A Figura 1 apresenta algumas dessas rotas como também mostra os principais objetivos destes processos, na produção de calor, energia elétrica ou combustíveis.

Figura 1 - Rotas tecnológicas para conversão energética de biomassas.

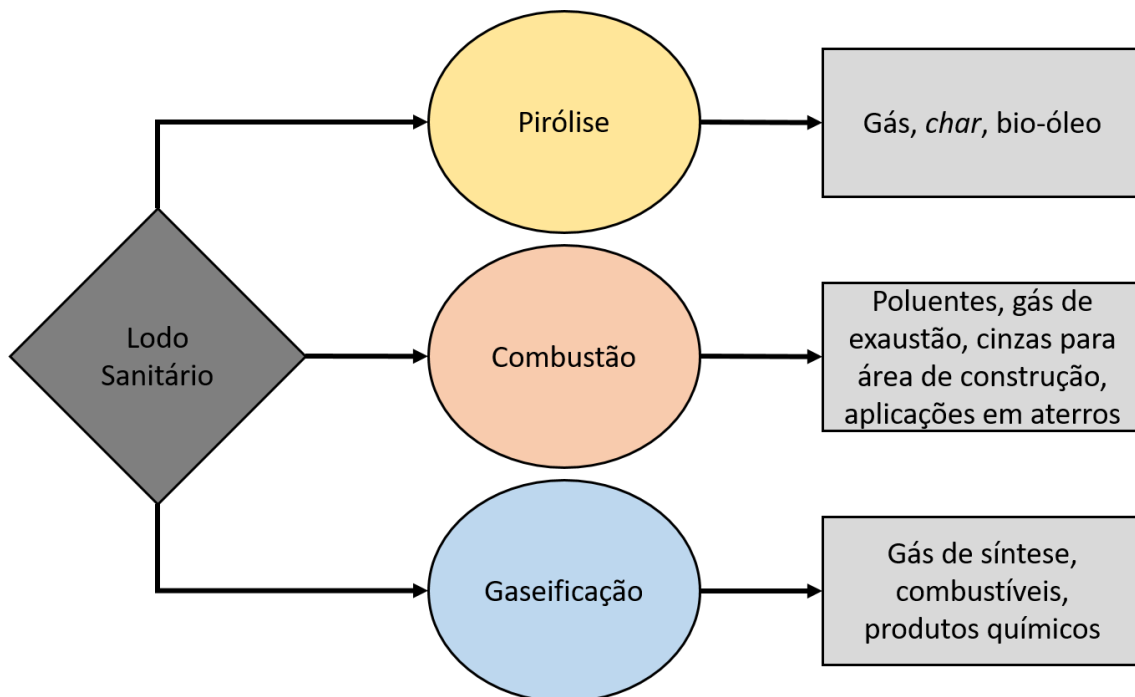


Fonte: Plano Nacional de Energia 2030.

Em conversões termoquímicas, toda a biomassa disponível é convertida a gases, líquidos ou sólidos, e então pode passar por outras fases de síntese para ser transformada em produtos químicos desejados, ou ser utilizada diretamente.

Produção de energia térmica é um dos principais motivos para se utilizar essas rotas de conversão, que incluem a combustão, pirólise e gaseificação. A combustão envolve oxidação exotérmica a altas temperaturas, em atmosferas ricas em oxigênio, para transformar a matéria em gases. A pirólise por sua vez envolve a degradação térmica em total ausência de oxigênio, e a gaseificação envolve reações químicas em ambientes com pouco oxigênio disponível, para produção de gases com alto poder calorífico (BASU, 2013).

Figura 2 - Rotas de processos térmicos para disposição do lodo sanitário.



Fonte: Traduzido(GAO *et al.*, 2020)

2.3.1 Pirólise

Pirólise é o processo de decomposição térmica de biomassa na ausência de oxigênio, onde o calor externo provém a energia necessária para quebra das estruturas das macromoléculas presentes na biomassa, produzindo gás, óleo e *biochar* em diferentes proporções dependendo da temperatura e do tempo de reação (DOBBELAERE; ANTHONIS; SOETAERT, 2014)

Sendo um processo complexo determinado tanto pela composição da biomassa utilizada, quanto pelos parâmetros de reação, a pirólise gera três

principais produtos: o *char*, também chamado de *biochar*, o produto sólido que é um material rico em carbono que pode ter diferentes propriedades físico-químicas. Tendo conteúdos de carbono que podem variar de 40 a 90% de carbono, além de mostrar variações no poder calorífico. O óleo, ou bio-óleo é um líquido escuro e amarronzado que consiste primariamente por compostos oxigenados. E o gás pirolítico pode ser composto por monóxido e dióxido de carbono, hidrogênio, etano, etileno, propano, óxidos de enxofre e nitrogênio e amônia.(HU; GHOLIZADEH, 2019)

Neto estudou a pirólise, em temperatura entre 400 e 600° C, como forma de valorização energética do lodo sanitário, tendo concluído que a pirólise apresenta uma boa opção de pré-tratamento térmico para reduzir emissões de SO₂ e NO_x na subsequente combustão do *char* obtido (VIEIRA NETO, 2012).

2.3.2 Combustão

Combustão é tido como a oxidação de um material na presença de excesso de oxigênio, sendo um processo utilizado como fonte de energia dada a reações exotérmicas de oxigenação do combustível. Porém as emissões gasosas deste processo devem ser acompanhadas devido ao impacto ambiental dos compostos que podem estar presentes nela, como o NO_x e SO₂.

Batistella avaliou a combustão de lodos de esgoto aeróbio e anaeróbio em leito móvel procurando uma forma de aproveitamento energético desse resíduo. As emissões de gás referentes a esses processos demonstraram altas quantidades de SO₂, porém as concentrações de dibenzo-p-dioxinas policlorados e dibenzofuranos policlorados foram inferiores aos limites da legislação. (BATISTELLA *et al.*, 2015)

Virmond avaliou a combustão de uma mistura cavaco e lodo proveniente de um frigorífico e reportou um aumento na potência térmica nominal do sistema com a adição do lodo em relação a utilização de cavaco puro, além de uma economia de 10% da quantidade anual de cavaco utilizado. Porém a adição do lodo também aumentou a emissão de NO_x nas concentrações medidas e em ambas as situações a queima considerada ineficiente (VIRMOND, 2007).

2.3.3 Gaseificação

Gaseificação é o nome dado ao processo termoquímico que consiste na conversão de um material carbonoso em um gás combustível com altas quantidades de CO e de H₂, comumente denominado gás de síntese. A composição do gás de síntese depende das condições de gaseificação como a temperatura, atmosfera utilizada e pressão. Descrever todo o processo de gaseificação é uma tarefa complicada, visto a complexidade do processo em si, bem como variedade de matérias brutas disponíveis para ele, entretanto assume-se que uma pirólise seguida da volatilização do carbono remanescente é predominante em todos os processos de gaseificação, levando autores a discutir a influência das características específicas dos diferentes tipos de biomassa.(PEREIRA *et al.*, 2012)

Apesar da complexidade do processo, são conhecidas as principais reações que participam dele, como a reação de Boudouard, reação de gás de água, e a reforma de vapor do metano entre outras descritas na Tabela 1.(BASU, 2013)

Pacioni estudou a gaseificação por vapor d'água de diferentes tipos de biomassa nacionais para a produção de gás de síntese, dentre elas o bagaço de maçã, borra de café, cevada e serragem de *pinus*. Tendo a borra de café como material mais reativo, seguido do bagaço da maçã e da serragem. Reportou também que a temperatura afetou fortemente as produções de H₂ e CO.(PACIONI, 2017)

Como citado anteriormente, o principal objetivo da gaseificação é a produção do gás de síntese, composto principalmente por H₂ e CO. Dependendo das condições do processo de gaseificação empregados essa mistura gasosa pode se apresentar com diferentes composições levando a diferentes aplicações para esse gás de síntese. Os produtos de interesse podem ser divididos em diferentes categorias como fonte de energia (por exemplo, metano, monóxido de carbono, etc); combustíveis de transporte (por exemplo, biodiesel, biogás, etc); e matéria-prima química (por exemplo, metanol, amônia, etc) (BASU, 2013).

No processo da síntese de Fischer-Tropsch o gás de síntese é convertido em hidrocarbonetos líquidos e produtos oxigenados por meio de uma reação catalítica utilizando diferentes catalisadores (Ni, Co, etc), é uma das tecnologias mais conceituadas na conversão de gás de síntese em combustíveis de transporte e outros produtos líquidos.

Tabela 1 - Reações típicas da gaseificação.

Tipo de Reação	Reação
Reações com carbono	
R1 (Reação de Boudouard)	$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$
R2 (Reação de Gás de Água)	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$
R3 (Hidrogenação)	$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$
R4	$C + 1/2 O_2 \leftrightarrow CO_2$
Reações de oxidação	
R5	$C + O_2 \leftrightarrow CO_2$
R6	$CO + 1/2 O_2 \leftrightarrow CO_2$
R7	$CH_4 + 2O_2 \leftrightarrow CO_2 + 2 H_2O$
R8	$H_2 + 1/2 O_2 \leftrightarrow H_2O$
Reação de shift	
R9	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$
Reações de metanação	
R10	$2CO + 2 H_2 \leftrightarrow CH_4 + CO_2$
R11	$CO + 3 H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$
R12	$CO_2 + 4 H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2 H_2O$
Reações de reforma a vapor	
R13	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3 H_2$
R14	$CH_4 + 1/2 O_2 \leftrightarrow CO + 2 H_2$

Adaptado (BASU, 2013)

3. Materiais e Métodos

Nesta sessão é descrito os materiais utilizados no desenvolvimento do trabalho, bem como os métodos e procedimentos realizados. Se fornece uma descrição dos materiais estudados, seguido pela descrição dos equipamentos utilizados e os procedimentos experimentais realizados nos mesmos, incluindo da caracterização da amostra aos ensaios de gaseificação. Serão então apresentados os cálculos usados para análise dos dados obtidos.

3.1. Amostras

Neste trabalho foram utilizados como matérias primas o lodo sanitário, proveniente da Companhia Catarinense de Água e Saneamento (CASAN), unidade AFLS, proveniente do tratamento aeróbio do esgoto sanitário da cidade de Florianópolis, e pellets de serragem de *pinus*, provenientes da empresa Vale do Tigabi Serviços Florestais Ltda.

As amostras de lodo sanitário foram coletadas *in loco*, com uma umidade de 83% em massa, e foram secadas no laboratório utilizando o equipamento Moisture Analyser, modelo MX-50, posterior à secagem o lodo foi macerado manualmente com gral e pistilo e peneirado para obter um tamanho de partícula inferior a 106 µm. Os *pellets* de serragem de *pinus* foram moídos em um moinho de facas e peneirados até o tamanho de partícula inferior a 106 µm, e posteriormente secos no equipamento Moisture Analyser, modelo MX-50, demonstrando valores de umidade de 9% em massa. Ambos os materiais foram acondicionados em envelopes plásticos vedados até sua utilização. Uma parte de cada material foi pesada e misturada, na proporção mássica de um para um, por agitação vigorosa e esta nova amostra foi também acondicionada em envelope plástico vedado.

Na Tabela 2 são apresentadas as nomenclaturas adotadas para identificação dos materiais.

Tabela 2 – Nomenclatura das amostras e respectivos chars.

Amostra	Nomenclatura	
	Bruto	Char
Lodo sanitário	RSS	CSS
Mistura de lodo sanitário e serragem de <i>pinus</i>	RSP	CSP
Serragem de <i>pinus</i>	RPI	CPI

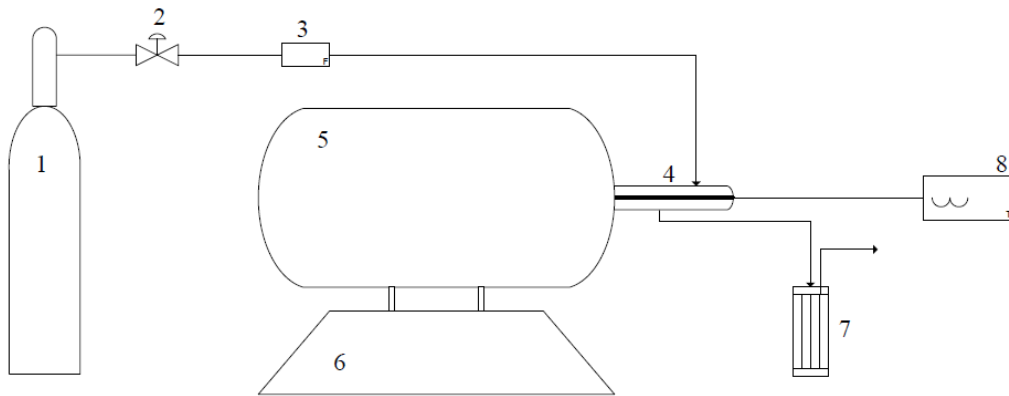
3.2. Pirólise

Nesta sessão serão descritos os equipamentos utilizados para a realização das pirólises, e os procedimentos efetuados durante a realização das mesmas.

3.2.1 Equipamentos

A Figura 3 apresenta um esquema geral do sistema utilizado na pirólise, o qual possui dois equipamentos principais: um forno elétrico tubular horizontal de cerâmica MOD DI-600RP (DIST), com potência de 2300 W e temperatura máxima de operação de 1150 °C, acoplado a um controlador de temperatura digital microprocessador com autossintonia PID; além destes equipamentos, ele conta com um reator tubular de quartzo de leito fixo, dentro do qual a amostra é colocada. O aparato ainda inclui um cilindro de nitrogênio (com pureza analítica de 99,996 v/v% fornecido pela empresa White Martins) como sistema de gás de arraste, uma válvula agulha e um rotâmetro para controlar o fluxo, um termopar tipo K (Ecil) inserido no reator e ligado a um multímetro digital Mínima (modelo MT-525) para medição da temperatura da amostra, por fim, um condensador em série com a tubulação de saída de gás e produtos, dentro de um banho de gelo.

Figura 3 – Esquema geral do sistema experimental da pirólise

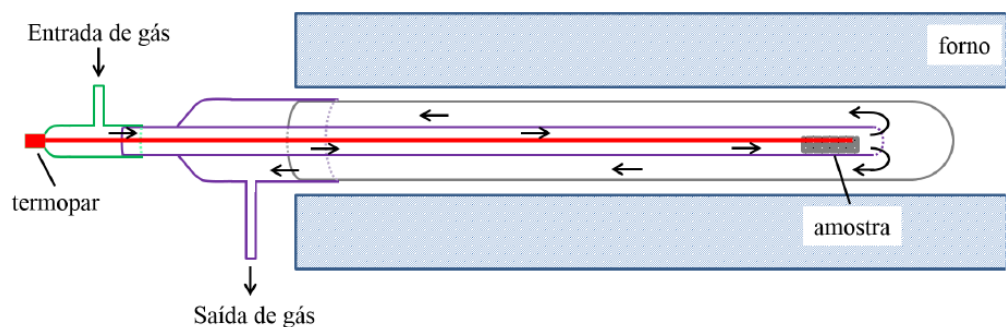


Legenda: 1 - Cilindro de nitrogênio; 2 - Válvula agulha; 3 - Rotâmetro; 4 - Reator de quartzo; 5 - Forno tubular; 6 - Medidor e controlador de temperatura do forno; 7- condensador; 8 - Medidor de temperatura da amostra.

Fonte: (PACIONI, 2013)

A Figura 4 mostra, em detalhe, um corte lateral do reator dentro do forno com destaque para o percurso percorrido pelo gás. O reator de quartzo é formado por três partes separadas. O comprimento total do reator montado é 53,5 cm, o diâmetro do tubo externo é de 2,5 cm e o diâmetro do tubo interno de 1,7 cm. A vazão do gás de arraste utilizada foi de 300 mL/min, a pressão do sistema foi de 1 atm e as partículas foram utilizadas com tamanho menor do que 106 μm para evitar efeitos de transferência de massa.

Figura 4 – Corte lateral do reator de pirólise no interior do forno



Fonte: (PACIONI, 2013)

3.2.2 Procedimento experimental

As etapas para a realização das pirólises são descritas nessa sessão, estas foram repetidas para gerar a quantidade de *char* suficiente de cada amostra de acordo com seu rendimento.

A massa aproximada de 1,0 g da amostra bruta foi pesada numa balança analítica (Mark, modelo 205A) e então levada ao tubo interno do reator, posicionado no local indicado pela Figura 4. Após o reator fechado foram conectadas as tubulações de entrada e saída de gás.

Depois dessa etapa, um fluxo de 300 mL/min de N₂ foi alimentado por 10 min como o objetivo de purgar atmosfera presente no reator, e em contato com a amostra. Durante o processo de pesagem e purga o forno foi pré-aquecido até a temperatura de 950 °C, o reator é inserido no forno, aguarda-se a estabilização da temperatura (aproximadamente 2 min) então a amostra é pirolisada por 5 min a 950 °C.

Passado o tempo de residência dentro do forno, o reator é removido e posicionado sobre tijolos refratários, enquanto se espera o resfriamento até atingir temperatura ambiente. Durante todo o processo de resfriamento se mantém a passagem de gás inerte pelo reator. Com o reator já frio, este é aberto e a amostra pesada novamente para calcular o rendimento e acondicionadas em sacos plásticos vedados para cada tipo de amostra.

O rendimento mássico do produto sólido da pirólise, de nominado *char* foi calculado com a equação 1, apresentada abaixo:

$$\eta = \frac{m_0 - m_f}{m_0} \quad (1)$$

onde, η é o rendimento mássico do produto sólido, e m_0 e m_f são as massas iniciais e finais dos sólidos na pirólise, respectivamente.

3.3. Caracterização das amostras

A caracterização físico-química das amostras brutas e de *char* foi realizada por análise imediata e análise elementar, e são descritas as normas e procedimentos utilizados a seguir.

3.3.1 Análise imediata

A análise imediata foi realizada no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA/UFSC), segundo a metodologia adaptada da norma ASTM E 1131 (ASTM, 2003) em um analisador termogravimétrico modelo DTG-60 da marca *Shimadzu*. Foram determinados os teores de umidade, cinzas, material volátil e carbono fixo das amostras orgânicas.

As amostras, conforme o tratamento descrito anteriormente, foram utilizadas com a maior quantidade de massa que o cadinho de reação do equipamento comportava em cada análise. Com o intuito de ter um resultado mais robusto possível, as massas iniciais utilizadas em cada amostra estão descritas na Tabela 3, e os resultados são analisados de maneira percentual para possibilitar comparações em massa.

Tabela 3 – Massas utilizadas de cada amostra na análise imediata.

Amostra	Massa (mg)
RPI	15,482
RSP	30,763
RSS	36,473
CPI	15,058
CSP	24,110
CSS	31,164

A programação utilizada no equipamento está resumida na Tabela 4, e as finalidades dos segmentos descritas como se segue: o primeiro segmento é a purga da câmara de reação do equipamento, garantindo a eliminação de qualquer atmosfera residual diferente da desejada; o segmento dois tem como finalidade a estabilização da temperatura da amostra, e o segmento três é utilizado para remoção de umidade presente residual. O quarto segmento se destina a liberação da matéria volátil presente na amostra, e o quinto é um ajuste

na temperatura que será utilizada na última etapa, o sexto segmento que realiza a queima do carbono fixo em atmosfera oxidante.

Tabela 4 – Programação utilizada no analisador termogravimétrico para análise imediata das biomassas e *chars*.

Segmento	Taxa de aquecimento (°C/min)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Gás de arraste
1	10,00	35,0	60	N ₂
2	50,00	50,0	5	N ₂
3	50,00	110,0	5	N ₂
4	50,00	900,0	15	N ₂
5	-50,00	575,0	0	N ₂
6	-1,00	575,0	30	Ar

Ar: Ar sintético.

O equipamento registra os dados na forma de massa em função do tempo. O material volátil (MV), em base seca, foi calculado utilizando a equação 2 a seguir:

$$MV = \frac{m_{5f} - m_{4i}}{m_{4i}} \cdot 100\% \quad (2)$$

onde m_{5f} é a massa final do segmento 5 e m_{4i} é a massa inicial do segmento 4.

O carbono fixo (CF) foi calculado de forma análoga, com a fórmula da equação 3:

$$CF = \frac{m_{6f} - m_{6i}}{m_{4i}} \cdot 100\% \quad (3)$$

onde m_{6f} é a massa final do segmento 6 e m_{6i} é a massa inicial do segmento 6.

Com esses dois valores calculados a proporção de cinzas foi obtida por diferença, demonstrado pela equação 4 a seguir:

$$CZ = 100\% - MV - CF \quad (4)$$

3.3.2 Análise elementar

A análise elementar foi realizada no Laboratório de Análise Elementar e FTIR da Universidade de São Carlos (UFSCar). A composição elementar de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S) presente nas amostras foi determinada a partir de um analisador elementar EA1108 CHNS-O EAGER 200 (CE Instruments), enquanto a composição do cloro (Cl) foi efetuada na Central analítica do Instituto de Química na Universidade de São Paulo (USP). A composição do oxigênio (O) foi obtida por diferença como mostra na equação 5 abaixo e com os componentes em base seca.

$$O = 100\% - C(\%) - H(\%) - N(\%) - S(\%) - Cl(\%) - CZ(\%) \quad (5)$$

3.3.3 Poder calorífico

Estimativas teóricas do poder calorífico superior (PCS) e inferior (PCI) dos combustíveis foram feitas com base na análise elementar, determinada experimentalmente, através da equação 6. Esta correlação foi desenvolvida por Channiwala e Parikh (2002) utilizando 225 dados de amostras diferentes, e os autores a validaram para 50 dados adicionais com uma média de erro absoluto de 1,45%. Esta correlação foi selecionada para o cálculo do poder calorífico porque a análise elementar das amostras utilizadas neste trabalho estava dentro da faixa de valores estabelecida no artigo.

$$PCS = 349,1 \cdot C + 1178,3 \cdot H + 100,5 \cdot S - 103,4 \cdot O - 15,1 \cdot N - 21,1 \cdot CZ \quad (6)$$

Sendo o PCS dado em kJ/kg, e C, H, O e S a fração mássica de carbono, hidrogênio, oxigênio e enxofre na amostra e CZ o teor de cinzas da mesma. O PCI é calculado descontando o calor latente da água do valor do PCS segundo a equação 6.

3.4. Gaseificação

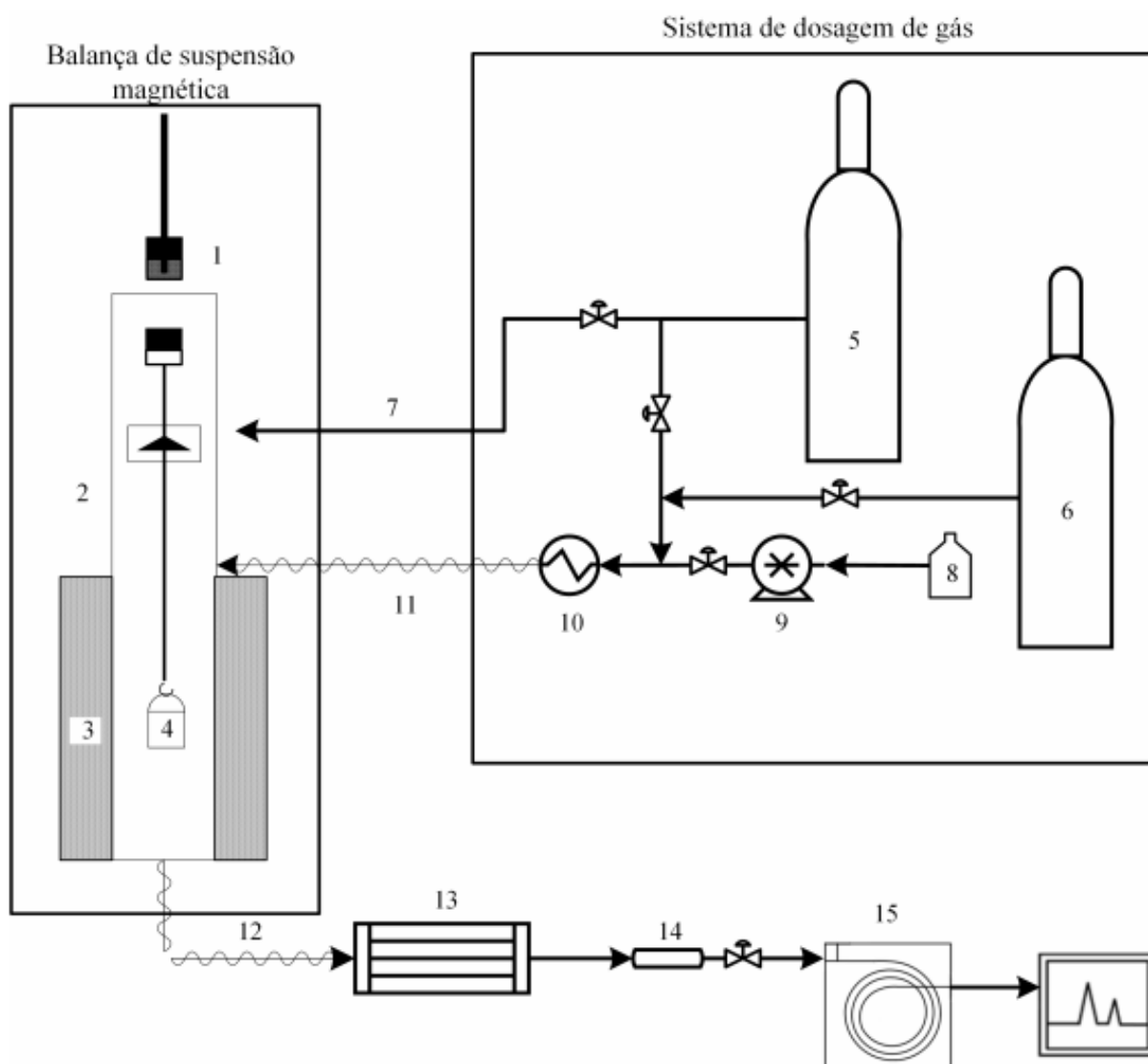
Nesse trabalho foi estudado o processo de gaseificação, em diferentes atmosferas, do *char* de lodo sanitário, *char* de serragem de *pinus*, e o *char* proveniente da co-pirólise destes dois resíduos, para isso foram utilizadas análises termogravimétricas, com método isotérmico e em pressão atmosférica, e os gases provenientes das diferentes reações foram analisados ao longo destas. Os procedimentos e equipamentos utilizados para os experimentos serão descritos nessa seção.

3.4.1 Termobalança

Uma termobalança de alta pressão Dyntherm-HP-ST, da marca Rubotherm/Alemanha foi utilizada para os estudos da gaseificação das amostras de *chars* utilizadas nesse trabalho. O sistema da termobalança é constituído por dois módulos: A Balança de Suspensão Magnética (BSM) e o Sistema de Dosagem dos Gases (SDG) para CO₂, O₂, H₂, CO, Ar/N₂ e vapor de água. O argônio foi o gás de arraste utilizado em todos os experimentos.

. A balança de suspensão magnética possui uma unidade de medição (marca Sartorius AG – modelo BP211), a qual fornece uma resolução de medida de 0,01 mg. Este sistema pode monitorar a massa como uma função do tempo com alta sensibilidade. O sistema também conta com dois banhos termostáticos (1 - Julabo FL1701 utilizado para o resfriamento do forno e 2 - Julabo F25 utilizado para o resfriamento dos produtos gasosos da reação), condensador, controladores de temperatura (termoelementos do tipo K e tipo NiCr/Ni), evaporador, bomba HPLC (marca Knauer) para dosagem de água na entrada do reator e bomba de vácuo. O software denominado Messpro, que controla os sistemas da termobalança, é utilizado para programar as etapas das reações. Abaixo a Figura 5 apresenta um esquema dos sistemas da termobalança, e a Tabela 5 suas principais características.

Figura 5 – Esquema ilustrativo do analisador termogravimétrico com dosagem de gás e vapor e sistema de controle de pressão - termobalança Dyntherm HP-ST



Legenda: 1 - Balança magnética; 2 - Forno; 3 - Sistema de aquecimento/resfriamento do forno; 4 - Cadinho de alumina; 5 - Cilindro de argônio; 6 - Cilindro de CO₂; 7 - Entrada do gás de purga; 8- Reservatório de água; 9 - Bomba HPLC; 10 - Gerador de vapor; 11 - Entrada do gás de reação; 12 - Saída de gás; 13 - Condensador; 14 - Filtro de cloreto de cálcio; 15 - Cromatógrafo gasoso. Fonte: (PACIONI, 2017)

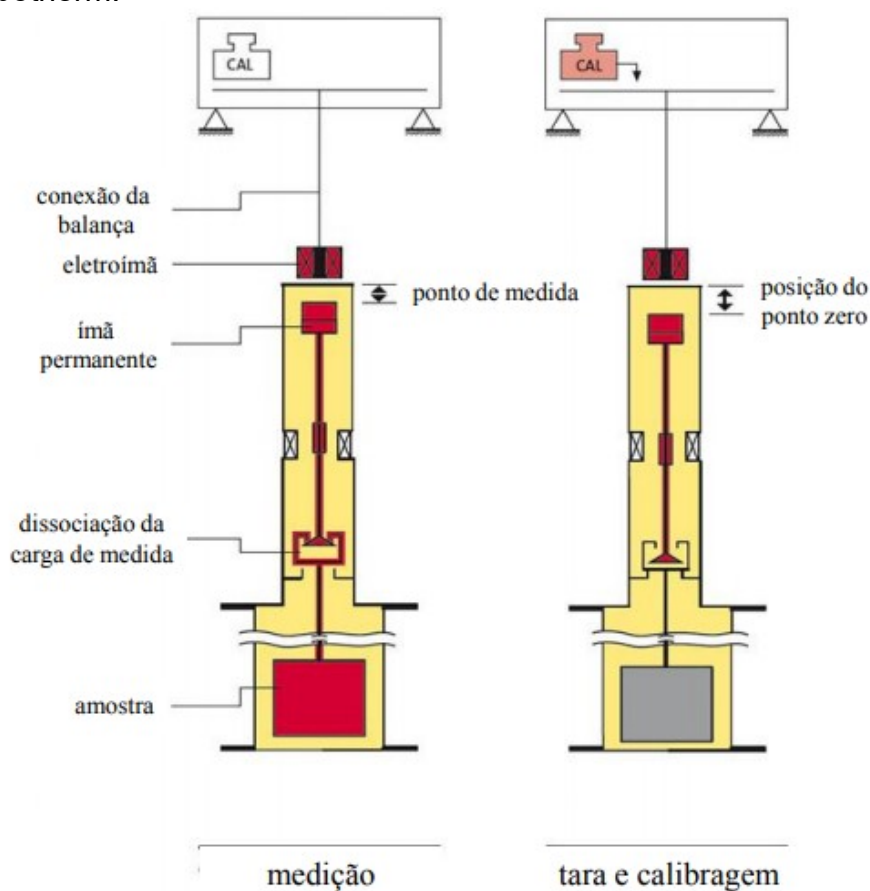
Tabela 5 – Características dos dois módulos da termobalança da Rubotherm

<i>Balança de Suspensão Magnética</i>	
Resolução de medida	10 µg
Capacidade	Até 20 g
Pressão	Até 40 bar
Temperatura	Até 1100 °C
Taxa de Aquecimento	Até 50 °C/min
<i>Sistema de Dosagem de Gases</i>	
Vazão de gás	0,001 a 500 mL/min de gases reagentes Até 5000 mL/min de gás de purga
Capacidade bomba HPLC	Até 10 mL/min
Evaporador	200 °C
Banho termostático Jubalo F25	De -20 a 50 °C

Fonte: (PACIONI,2017)

É no sistema de acoplamento de força magnética, constituído de um imã permanente e um eletroímã conectado a termobalança, que o cadinho de alumina (15 x 10 mm) é conectado, este cadinho é onde a amostra é colocada para o experimento. A Figura 6 mostra o princípio de medição da balança e a posição do cadinho na mesma. Quando se afasta está no ponto de zero (correção em relação ao ambiente e calibração) e quando o imã permanente se aproxima do eletroímã, a balança está no ponto de medição (sinal transmitido para a balança).

Figura 6 – Princípio de medição da balança de suspensão magnética da Rubotherm.



Fonte: (PACIONI,2017)

3.4.2 Cromatógrafo gasoso

Um cromatógrafo gasoso GC-TCD/FID, com um metanador acoplado (MTN-1), ambos da empresa *Shimadzu*, foi utilizado para identificação e quantificação dos produtos gasosos formados durante as reações de gaseificação na termobalança. O modelo do cromatógrafo utilizado foi o GC-2014ATFSPL, com uma coluna empacotada Carboxen 1000 60/80 mesh, 15'x1/8" SS (d.i. 2,1 mm). Conectado entre a linha de saída do detector TCD e a entrada do detector FID, O metanador possibilita a conversão do CO e do CO₂ para CH₄, promovendo a quantificação desses gases no FID em concentrações tão baixas quanto 100 ppm. O H₂ é identificado no detector TCD. A injeção do gás a ser analisado no GC é feita a partir de uma válvula automática, para um

volume de 1 mL. A Tabela 6 apresenta as principais características do cromatógrafo e de seus componentes.

Tabela 6 – Características do cromatógrafo gasoso GC-TCD/FID Shimadzu e do metanador MTZ-1 acoplado

Temperatura	10 a 400 °C
Taxa de aquecimento	7 a 30 °C/min
Pressão	0-970 kPa
Unidade de injeção da amostra	Injetor duplo e capilar (Split/splitless)
Coluna	Packed analysis e Capillary analysis – MDQ
Detector	TCD e FID
Controlador de fluxo de gás de arraste	AFC
Fluxo	0-1200 mL/min
Temperatura do Metanador	100-450 °C
Catalisador do metanador	Shimalite-Ni

Fonte: (PACIONI,2017)

3.4.3 Procedimento experimental

Nesta sessão serão apresentados os procedimentos realizados para as reações de gaseificação em diferentes atmosferas, com o intuito de determinar os produtos gasosos destas reações.

Todos os experimentos de gaseificação foram realizados pelo método isotérmico a temperaturas de 800 °C, 850 °C e 900 °C, e em pressão atmosférica, as etapas para a realização são como seguem:

- Calibração do equipamento;
- Adição da amostra pré-pesada ao cadinho (100 mg);
- Fechamento da câmara de reação e inicialização do sistema;
- Purga e rampa de aquecimento até a temperatura de reação com atmosfera inerte;
- Gaseificação até conversão total do *char* utilizado;
- Rampa de resfriamento com atmosfera inerte até temperatura inferior a 200 °C;
- Fechamento do sistema, câmara de reação mantida fechada até completo resfriamento (temperatura ambiente).

O processo foi operado através do sistema *Messpro*, sendo registrados dados de tempo, temperatura, fluxo de gases de entrada, fluxo de vapor d'água e massa. A variação da massa foi registrada a cada 10 segundos e o sistema operado em regime de reator diferencial.

A programação utilizada no equipamento consiste de quatro etapas: purga, aquecimento, gaseificação, resfriamento, e é discriminada na Tabela 7, e as atmosferas utilizadas são descritas na Tabela 8.

Tabela 7 – Programação utilizada para os experimentos de gaseificação.

Segmento	Gás	Vazão (mL/min)	Taxa de aq. (°C/min)	Temp. (°C)	Pressão (bar)	Tempo (min)
1	Ar ^b	300	-	T _{amb}	1	30
2	Ar	300	10	T _{reação}	1	90
3	Atm ^a	300	-	T _{reação}	1	Até massa constante
4	Ar	200	-	200	1	90

^a Atmosfera de reação, descrita na tabela 6. ^b Gás Argônio.

Tabela 8 – Descrição das diferentes atmosferas utilizadas nos experimentos de gaseificação.

Atmosfera	T _{reação} (°C)	Vazão de Ar ^a (mL/min)	Vazão de H ₂ O _(g) (mL/min)	Vazão de O ₂ (mL/min)
Vapor	800	270	30	-
Vapor	850	270	30	-
Vapor	900	270	30	-
Vapor /O ₂	850	267	30	3

^a Gás Argônio.

Cada um dos *chars* descritos anteriormente foi submetido a um experimento de gaseificação em cada atmosfera reativa descrita na Tabela 8, gerando um total de 12 experimentos.

3.4.4 Análise dos produtos gasosos das reações

A saída de gases da termobalança foi conectada a um filtro de cloreto de cálcio suportado em lã de vidro, para remoção de qualquer umidade residual no fluxo de gás. Após o filtro o fluxo de saída foi acoplado a um cromatógrafo gasoso, utilizado para identificar e quantificar gases produzidos durante a reação de gaseificação (H_2 , CO , CO_2 , CH_4). O gás de arraste utilizado no cromatógrafo continuou sendo argônio, a uma vazão de 30 mL/min. A temperatura do injetor foi de 220 °C e a programação de temperatura aplicada para a coluna foi: manter em 180 °C durante 1 minuto, seguida de uma rampa de aquecimento até 210 °C a 20 °C/min e mantida por 2,5 min, com tempo total de análise de 5 minutos. As injeções foram iniciadas junto com o terceiro segmento reacional da termobalança, para a análise da etapa de gaseificação, e as injeções continuavam em intervalos de 6 minutos. A temperatura dos detectores foi de 220 °C e a do metanador foi de 375 °C.

Para a identificação dos gases foram utilizados dois padrões, descritos na Tabela 9. Os tempos de retenção dos picos das amostras foram comparados aos tempos de retenção dos picos dos padrões para identificação dos gases, a quantificação foi feita por padronização externa a partir de uma curva de calibração gerada com os padrões.

Tabela 9 – Composições dos padrões utilizados no cromatógrafo.

Padrão	Composição (mol/mol)	
1	4,010%	CO
	4,039%	CH ₄
	4,000%	CO ₂
2	4,015%	H ₂

3.5. Modelos cinéticos

Os dados da termobalança vem no formato de massa ao longo do tempo, a partir da equação o grau de conversão, X , é calculado. A reatividade, ou taxa

de reação, importante parâmetro do processo de gaseificação, é definida utilizando os dados de conversão na equação 7, mostrada abaixo.

$$r = -\frac{1}{m_0} \cdot \frac{dm}{dt} = \frac{dX}{dt} \quad (7)$$

Onde r é a taxa, m_0 é a massa inicial, dm/dt é a derivada da massa em função do tempo e dX/dt é a derivada da conversão em função do tempo.

A reatividade varia com o grau de conversão, sendo dependente da temperatura e da composição do agente gaseificante, (LÓPEZ-GOZALEZ et al.,2014). Quando a pressão parcial de vapor é constante a equação da taxa assume a forma da equação 8 para o cálculo dos modelos cinéticos:

$$\frac{dX}{dt} = k(T) \cdot f(X) \quad (8)$$

Cada modelo cinético sugere uma diferente função $f(X)$ e foi calculado o valor da constante da taxa para a temperatura de reação utilizada.

Neste trabalho foram abordados 2 modelos teóricos distintos, sendo estes: modelo homogêneo (MH) e modelo do núcleo não reagido (MNNR). Para ambos o ajuste foi realizado pela integração e depois linearização da equação do modelo. A forma linearizada é apresentada na Tabela 10.

Tabela 10 – Equações linearizadas dos modelos teóricos utilizados no ajuste aos dados experimentais.

Modelo	Equação do Ajuste
Modelo homogêneo	$-\ln(1 - X) = k_{MH} \cdot t$
Modelo do núcleo não reagido	$3 \cdot [1 - (1 - X)^{1/3}] = k_{MNNR} \cdot t$

Em ambos os modelos teóricos foi aplicado o método integral de análise e os dados truncados em conversões entre 5% e 90% para de evitar a região fortemente não linear dos dados, adquirindo assim um melhor ajuste.

3.6. Parâmetros estatísticos

Foi utilizado o coeficiente de determinação ajustado, R^2 , para avaliar a qualidade dos ajustes obtidos por cada modelo. Esse parâmetro foi calculado através das equações 9 a 11:

$$R^2 = 1 - \frac{(n_a - 1) \cdot SSE}{(n_a - k) \cdot SST} \quad (9)$$

$$SSE = \sum_{i=1}^{n_a} (x_i - x_{i,calc})^2 \quad (10)$$

$$SST = \sum_{i=1}^{n_a} (x_i - \bar{x})^2 \quad (11)$$

Onde, SST é soma de erros totais; SSE é soma de erros; x_i é o termo calculado no tempo t_i utilizando conversão experimental; $x_{(i,calc)}$ é termo calculado no tempo t_i , utilizando os parâmetros ajustados; \bar{x} é termo médio de x_i ; n_a é o número de dados utilizados para ajustar cada modelo e k é número de parâmetros do modelo.

4. Resultados e discussão

Nesta parte serão apresentados os resultados obtidos ao decorrer do desenvolvimento do trabalho. Começando pela apresentação das caracterizações das amostras brutas e dos seus *chars*, e em seguida os resultados dos ensaios de gaseificação e por último os resultados referentes as análises dos gases produto das reações.

4.1. Rendimento da pirólise

Na Tabela 11 são apresentados os rendimentos das pirólises das amostras de lodo sanitário e de serragem de *pinus*, e da copirólise desses materiais. As diferenças de rendimento encontradas se devem as características específicas de cada material, visto que foram submetidas as mesmas condições experimentais.

Tabela 11 – Rendimento médio de *char* obtido na pirólise.

	Lodo sanitário	Copirólise	Serragem de <i>pinus</i>
Rendimento (%)	25,46	22,04	18,47

O lodo apresenta o maior rendimento, enquanto o menor foi obtido pela serragem de *pinus*, a copirólise dos materiais apresentou um rendimento com um valor intermediário dos rendimentos das pirolises com materiais puros, porem maior que a média entre eles, isso pode demonstrar algum efeito sinérgico entre as amostras de *pinus* e lodo, podendo ter cooperado na retenção de carbono na amostra, que será observado na caracterização.

4.2. Caracterização das amostras

A composição do material é um dos fatores que pode influenciar o rendimento da pirólise, bem como o da gaseificação. A Tabela 12 mostra os resultados da análise imediata e da análise elementar das amostras, em base seca, e dos poderes caloríficos calculados.

Tabela 12 – Resultados das caracterizações das amostras brutas e dos *chars* de biomassa.

	Amostras					
	RSS	RPI	RSP	CSS	CPI	CSP
Análise Imediata (% , b.s.^a)						
MV	70,39	85,61	73,54	4,52	10,99	6,82
CF	11,25	14,04	16,69	32,91	82,18	53,26
CZ	18,34	0,33	9,76	62,55	6,81	39,90
Análise Elementar (% , b.s.^a)						
C	40,45	47,18	42,82	29,99	88,92	51,56
H	7,63	7,06	6,74	1,32	0,95	1,56
N	7,23	n.d.	3,45	2,21	0,27	2,29
S	3,19	n.d.	2,81	3,28	n.d.	3,58
Cl	0,45	n.d.	0,3	n.d.	n.d.	n.d.
O	23,15	45,42	34,42	0,64	3,04	1,10
Poder Calorífico (MJ/kg, b.s.^a)						
PCS	20,58	20,09	19,38	10,93	31,69	19,20
PCI	18,92	18,54	17,91	10,64	31,49	18,87

^a base seca; n.d.: não detectável.

Quanto ao material volátil o lodo sanitário apresenta um teor mais baixo que o da serragem de madeira, bem como os teores de carbono fixo, esses valores mais baixos decorrem da expressiva quantidade de cinzas em comparação com a serragem de madeira. Embora os valores dos teores de cinzas da mistura das amostras brutas apresentam um valor intermediário, o carbono fixo desta é maior que o da serragem de madeira, e sua quantidade de voláteis está inferior ao intermédio entre as duas amostras brutas, o que leva a crer que durante a mistura houve fixação de compostos voláteis, corroborando com o efeito sinérgico observado para o rendimento obtido na pirólise e com a ideia de retenção de carbono apresentada.

O material volátil das amostras de *chars* apresenta valores significativamente mais baixos em relação as amostras brutas, resultado esperado após o processo de pirólise do material. O *char* de lodo apresenta um alto teor de cinzas, 62,55%, próximo aos valores reportados por (VIEIRA NETO, 2012). Para as amostras de *chars* os resultados de copirólise se apresentam intermediários para cinzas, materiais voláteis e carbono fixo.

O lodo bruto apresenta um menor teor de carbono que a serragem de madeira, porem um teor superior de hidrogênio. O lodo também apresenta teores

de nitrogênio e enxofre, que não são detectáveis na serragem de madeira bruta, esses elementos são importantes fatores devido possível formação de NO_x e SO₂ na combustão e de H₂S durante reações de pirólise e gaseificação, sendo assim a mistura do lodo com serragem pode ajudar a reduzi-los, fato suportado pela redução de aproximadamente 15% do da amostra mista, para a amostra de lodo puro. A análise feita na mistura dos materiais brutos reflete essas características, tendo um teor de carbono e oxigênio intermediário entre as amostras. O teor de hidrogênio inferior ao da serragem pode ser atribuído ao fato da quantidade desse material se tornar menos expressiva, pela adição de novos componentes, como o nitrogênio e enxofre presentes, oriundos da carga orgânica do lodo, juntamente com a alta quantidade de cinzas presente. Esse comportamento também se apresenta com o valor do carbono da mistura, sendo este inferior à média entre os materiais brutos, embora ainda se apresente no intermédio.

Para o *char* de serragem de *pinus* temos um aumento da proporção de carbono quando comparado ao material bruto. O aparecimento de uma proporção de nitrogênio pode se dar pela maior expressividade de uma quantidade presente na amostra bruta, porém em uma proporção não detectável, visto que o processo de pirólise causa uma redução de voláteis. O *char* do lodo teve uma redução na proporção de carbono em relação com o material bruto, este é mais um reflexo da alta quantidade de cinzas no material, que reduz a expressividade do material orgânico não volátil.

Os valores de nitrogênio tanto da amostra de lodo quanto da copirólise tiveram reduções em relação ao material bruto, sendo uma redução de 70% para o lodo puro e de 35% para a amostra mista, levando a conclusão que uma parte do nitrogênio dessas amostras estava ligada a compostos voláteis. Os valores de enxofre presentes nas amostras se mantiveram para os *chars*, continuando ausente na *char* de serragem de *pinus*. As únicas amostras que apresentarem valores quantificáveis de cloro foram as amostras brutas que continham lodo, e a mistura de serragem com lodo proporcionou uma redução de 33% da quantidade observada na amostra de lodo bruto, a ausência desse elemento nos *chars* dessas amostras leva a crer que ele foi removido durante a pirólise do material.

Todas as amostras apresentaram reduções nas proporções de oxigênio da matéria bruta para o respectivo *char*. Isso tem um efeito positivo no poder calorífico o *char* da serragem de *pinus*, devido ao efeito negativo que o oxigênio tem sobre o poder calorífico. O poder calorífico do *char* de lodo não segue essa tendência pois, apesar de também apresentar redução na proporção de oxigênio, o aumento na proporção de cinzas causa um efeito negativo no poder calorífico. Na amostra de copirólise esses dois efeitos se balanceiam, mantendo o poder calorífico próximo ao do material bruto.

4.3. Gaseificação

Nesta sessão se apresentará os resultados referentes a gaseificação das amostras de *chars* nas diferentes condições de temperatura, bem como a realizada com adição de uma baixa quantidade de oxigênio na atmosfera reativa.

A Figura 7 apresenta os dados experimentais referentes aos experimentos de gaseificação realizados com vapor d'água como agente gaseificante, assim como os gráficos da taxa de reação ao longo da conversão.

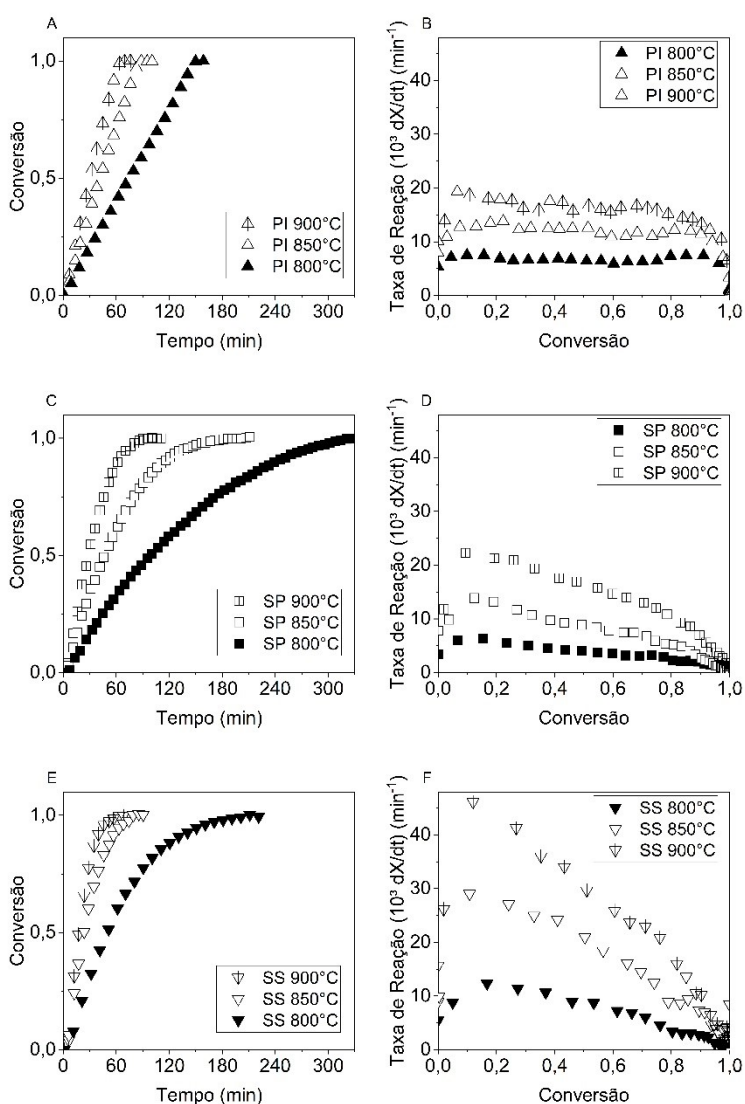
O aumento de temperatura ocasionou, como esperado, uma reação mais rápida em todas as amostras de *chars*, demonstrado pelas maiores taxas de reação ao longo de toda a conversão e pelo menor tempo para alcançar a conversão máxima.

As curvas de conversão das amostras de *pinus* mostram um avanço constante da conversão ao longo do tempo, e o gráfico da taxa evidencia esse comportamento com o decaimento da taxa de reação apenas próximo ao término da reação, em conversões superiores a 0,85

As amostras de *char* que contém lodo mostram uma diminuição da velocidade de reação a partir da conversão de 10% e ao longo da reação, fator atribuído a presença de um alto teor de cinzas, mais a frente mostrasse a melhor adaptação dessas curvas ao modelo do núcleo não reagido, sendo assim confere-se essa redução ao caminho difusional intrapartícula crescente que os gases devem percorrer para alcançar a matéria orgânica presente na partícula.

O *char* de lodo puro (SS) apresenta a maior reatividade dentre todos os *chars* na mesma temperatura, porém tem tempos de reação similares, próximos a 70 minutos, ou mesmo superiores como nas reações a 800 °C, aos de *char* de *pinus* (PI), esse fenômeno pode ser explicado pela maior queda da taxa ao longo da reação, comentada anteriormente, ou a menor quantidade de material orgânico presente na amostra, ambas as causas oriundas do alto teor de cinzas na amostra de *char* de lodo.

Figura 7 - Gráficos da conversão pelo tempo (A, C, E), e das taxas de reação observadas (B, D, F) nos experimentos realizados com vapor d'água.

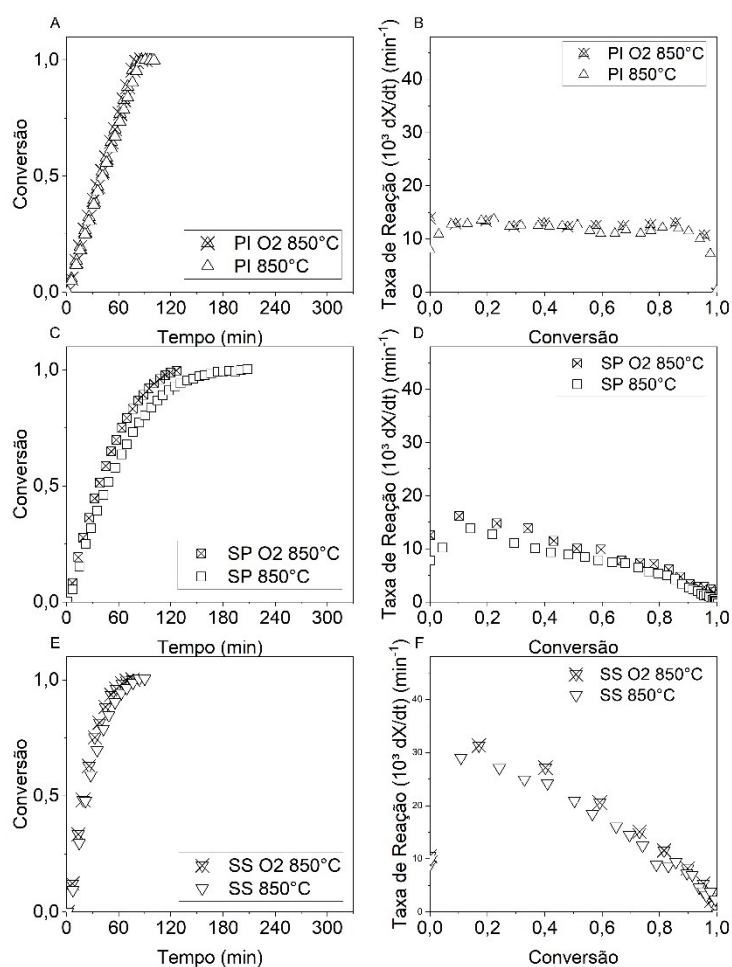


O *char* da pirólise combinada de *pinus* e lodo (SP), também apresenta uma queda de taxa ao longo da reação, menos pronunciada que a presente no

char de lodo, resultado coerente com a presença de cinzas, porém em menor quantidade quando comparado com a amostra SS. É interessante observar que este apresenta o maior tempo de reação total dentre todos os chars, este fato é conferido a redução da taxa ao longo da reação, vindo das cinzas presentes no lodo, combinado com a maior quantidade de matéria orgânica, proveniente da utilização do *pinus*.

A Figura 8 mostra o efeito da adição de 1% de gás oxigênio na atmosfera reativa utilizada para a gaseificação, sendo este um agente altamente oxidante, a adição acelerou a reação de cada uma das amostras, como podemos observar pelos menores tempo para a conversão total, e o aumento da reatividade por toda a reação.

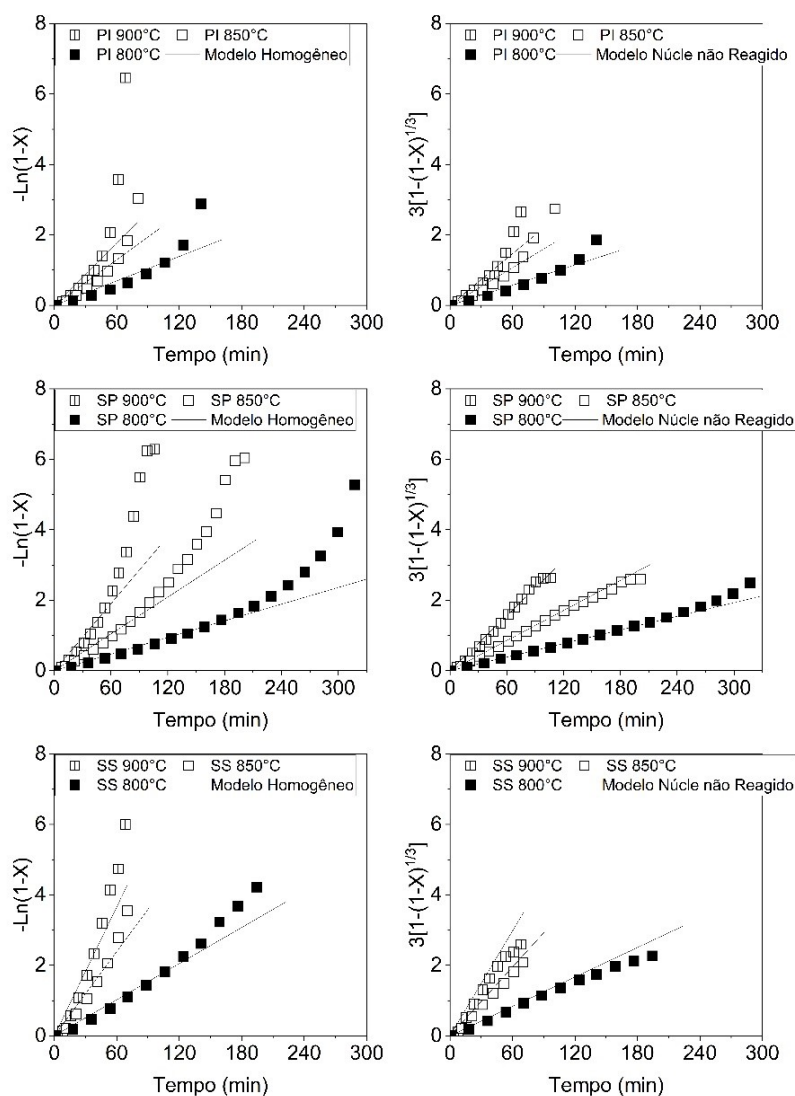
Figura 8 – Conversões (A, C, E) e taxas de reação observadas (B, D, F) com e sem adição de oxigênio na atmosfera reativa.



O efeito da oxigenação parcial é mais proeminente na reação do *char* da pirólise combinada, com uma redução do tempo de reação para conversão total de 90 minutos. Provavelmente este efeito mais pronunciado é devido ao maior tempo total de reação desse experimento.

A Figura 9 mostra os dados experimentais linearizados e as linhas dos modelos aplicados a eles, enfatizando a divergência do modelo em altas conversões.

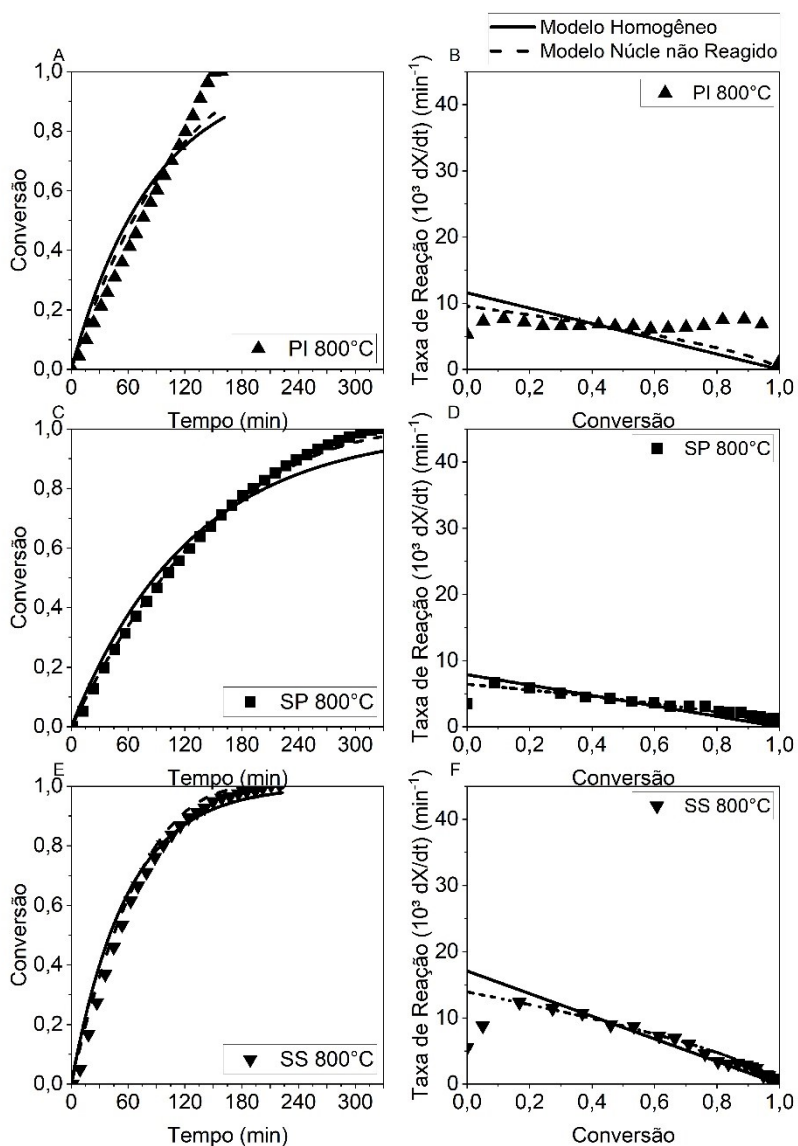
Figura 9 - Modelo homogêneo e modelo do núcleo não reagido aplicado aos dados experimentais linearizados.



É possível reparar também pela Figura 9 que durante a fase mais linear os ajustes do modelo do núcleo não reagido são mais próximos que os ajustes pelo modelo homogêneo, e mesmo em altas conversões, fase altamente não linear da reação, o desvio ainda é menor para o modelo do núcleo não reagido do que para o modelo homogêneo.

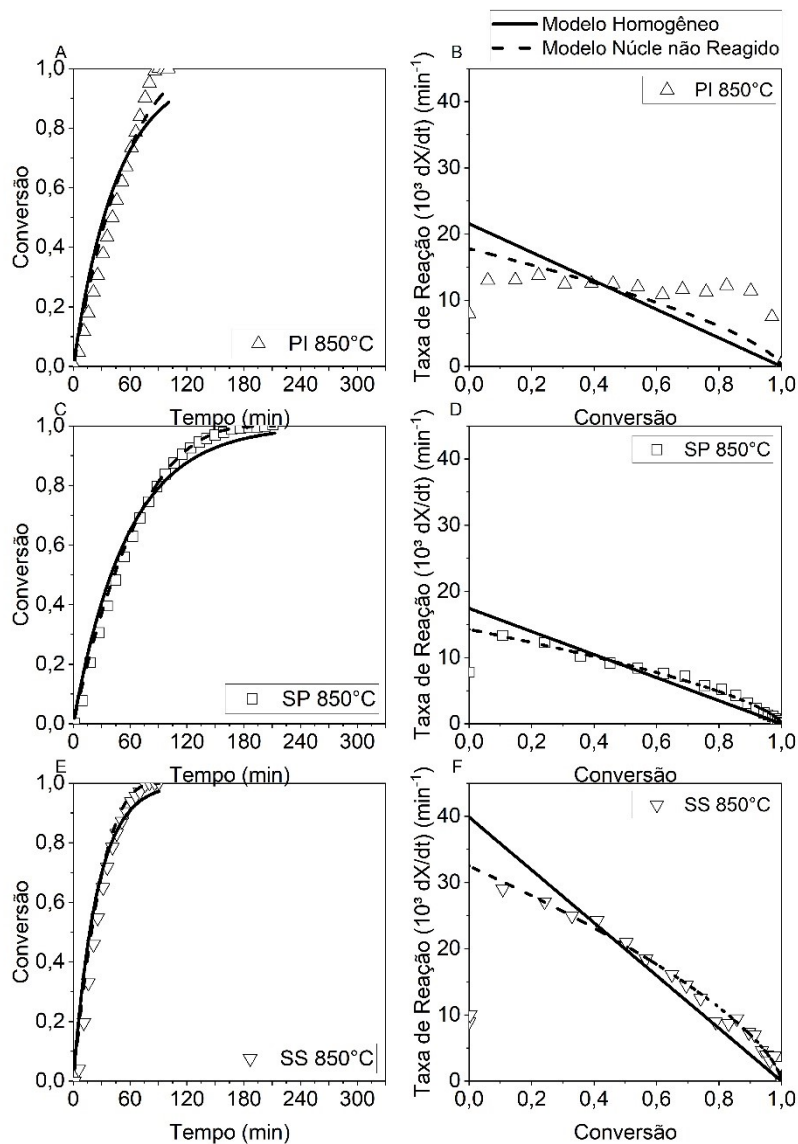
Das Figura 10 à Figura 13 são mostrados os dados experimentais contra as previsões obtidas pelos modelos homogêneo e núcleo não reagido.

Figura 10 - Dados experimentais de conversão (A, C, E) e taxas de reação observadas (B, D, F) contra as previsões dos modelos para o experimento à 800 °C.



Na figura podemos observar que para os modelos utilizados, as curvas ajustadas da gaseificação do *char* de *pinus* ficaram mais distantes dos pontos experimentais, principalmente para conversões acima de 0,7, do que em relação as curvas com *chars* que continham lodo. De forma geral os ajustes do modelo do núcleo não reagido foram mais próximos ao experimental do que os obtidos pelo modelo homogêneo.

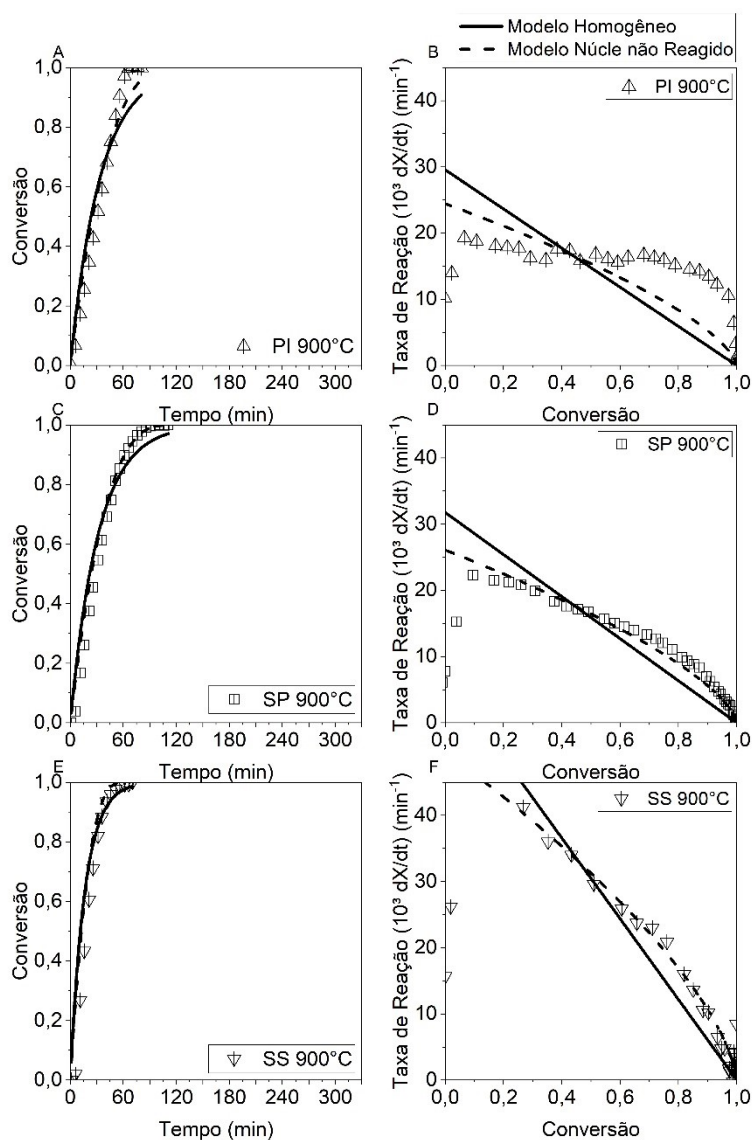
Figura 11 - Dados experimentais de conversão (A, C, E) e taxas de reação observadas (B, D, F) contra as previsões dos modelos para o experimento à 850 °C.



O modelo homogêneo se distancia mais dos pontos experimentais que o modelo do núcleo não reagido quando mais próximo ao final da reação, sendo

que o primeiro modelo prediz valores de conversão menores que segundo modelo para conversões superiores a 0,7. Esse desvio se torna maior conforme reduzimos a temperatura do experimento, comportamento que pode ser explicado pela menor influência de difusões internas na partícula.

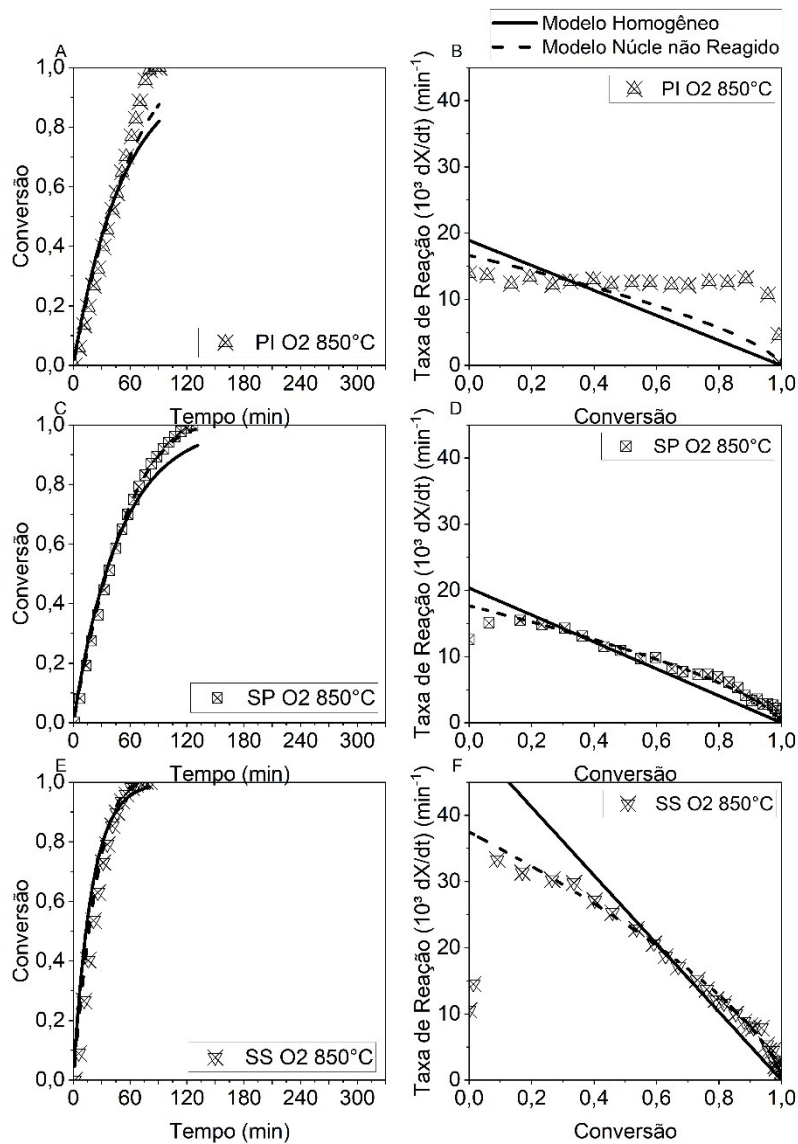
Figura 12 - Dados experimentais de conversão (A, C, E) e taxas de reação observadas (B, D, F) contra as previsões dos modelos para o experimento à 900 °C.



A Figura 13 mostra que a adição de oxigênio não afetou a qualidade do ajuste aos modelos, mantendo o ótimo ajuste do modelo do núcleo não reagido para as amostras de *char* que continham lodo como parte da sua composição.

O modelo do núcleo não reagido apresenta ótimos ajustes para as reações com *chars* quem contém cinzas na sua composição, tanto para reações que utilizam apenas vapor d'água como para as que combinam vapor com gás oxigênio, visto que a curva do modelo quase sobrepõe os dados experimentais por toda a reação. Para esses experimentos o valor de r-quadrado obtido foi superior a 0,999 como podemos observar na Tabela 13.

Figura 13 - Dados experimentais de conversão (A, C, E) e taxas de reação observadas (B, D, F) contra as previsões dos modelos para o experimento à 850 °C com adição de oxigênio a atmosfera reativa.



Nos gráficos de taxa fica mais nítido o distanciamento dos modelos para a reação com *char* de *pinus*, também evidencia a melhor ajuste do modelo do núcleo não reagido as reações com *chars* que contém cinzas na sua composição.

Tabela 13 - r-quadrado dos modelos utilizados.

Char	Modelo	Temperatura			
		800°C	850°C	900°C	850°C (O ₂)
PI	Homogêneo	0,98262	0,98399	0,98376	0,99330
	Núcleo não reagido	0,99336	0,99422	0,99411	0,99746
SP	Homogêneo	0,99751	0,99675	0,99514	0,99875
	Núcleo não reagido	0,99973	0,99966	0,99957	0,99957
SS	Homogêneo	0,99770	0,99749	0,99726	0,99353
	Núcleo não reagido	0,99952	0,99946	0,99973	0,99967

As predições pelos modelos de maiores taxas no começo da reação que as observadas nos experimentos e menor que estes no final da reação compactuam com as previsões de conversões mais altas que as observadas no começo da reação e menores no final da reação.

As previsões da reatividade para as reações com adição de oxigênio também demonstram o bom ajuste do modelo do núcleo não reagido para as amostras que contém uma quantidade expressiva de cinzas na composição e são expostas na Figura 13.

Para avaliar o efeito da temperatura na velocidade das reações foi utilizada a equação de Arrhenius linearizada para os valores de coeficiente de reatividade obtidos nos modelos. As Figura 14 e Figura 15 mostram os resultados obtidos para os modelo homogêneo e para o modelo do núcleo não reagido, respectivamente.

É possível notar uma diferença na inclinação da curva referente as reações com *pinus* em comparação com as reações com amostras que contém lodo, comportamento que mostra a diferença da energia de ativação dessas reações, tendo o *pinus* uma energia de ativação menor, com 144 kJ.mol⁻¹, do que as amostras SP, 215 kJ.mol⁻¹, e SS, 195 kJ.mol⁻¹.

Figura 14 - Equação de Arrhenius para os coeficientes de reatividade obtidos pelo modelo homogêneo.

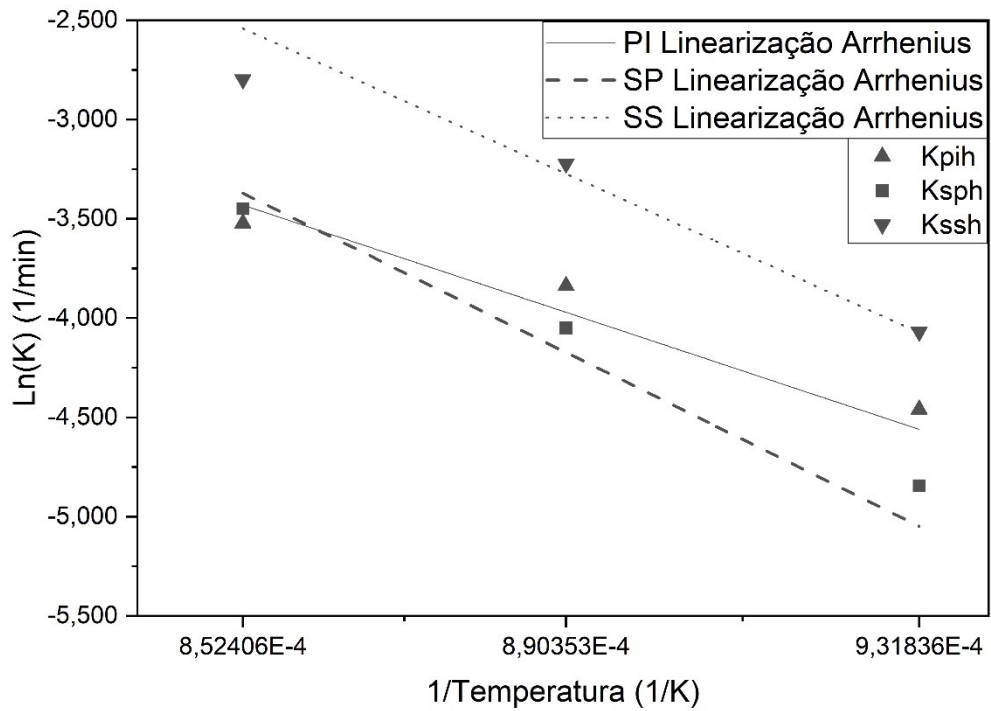
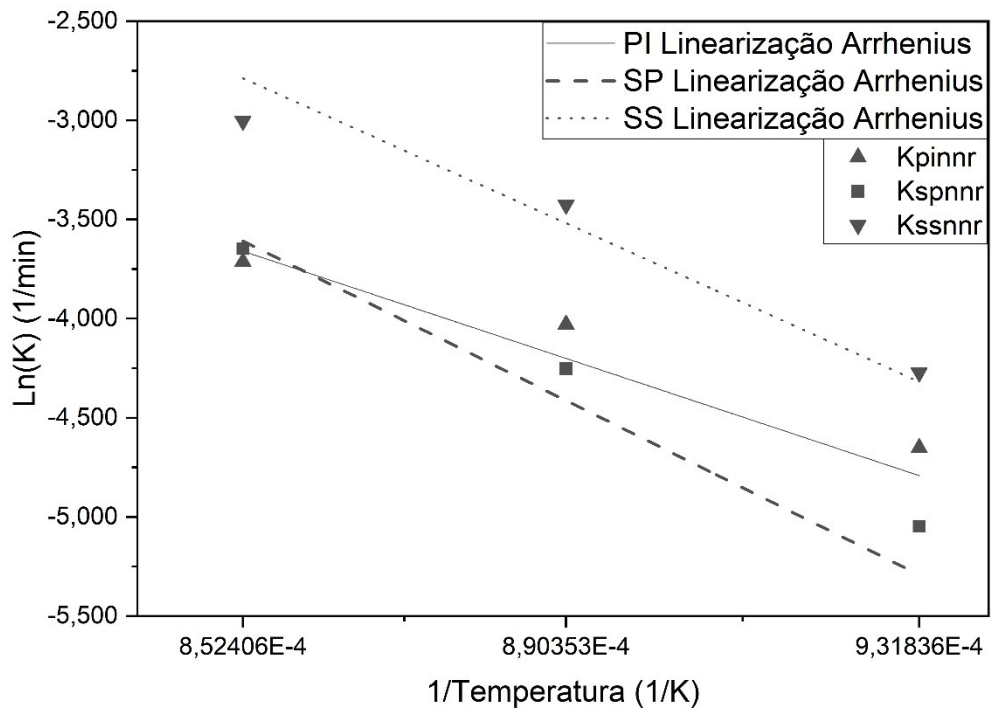


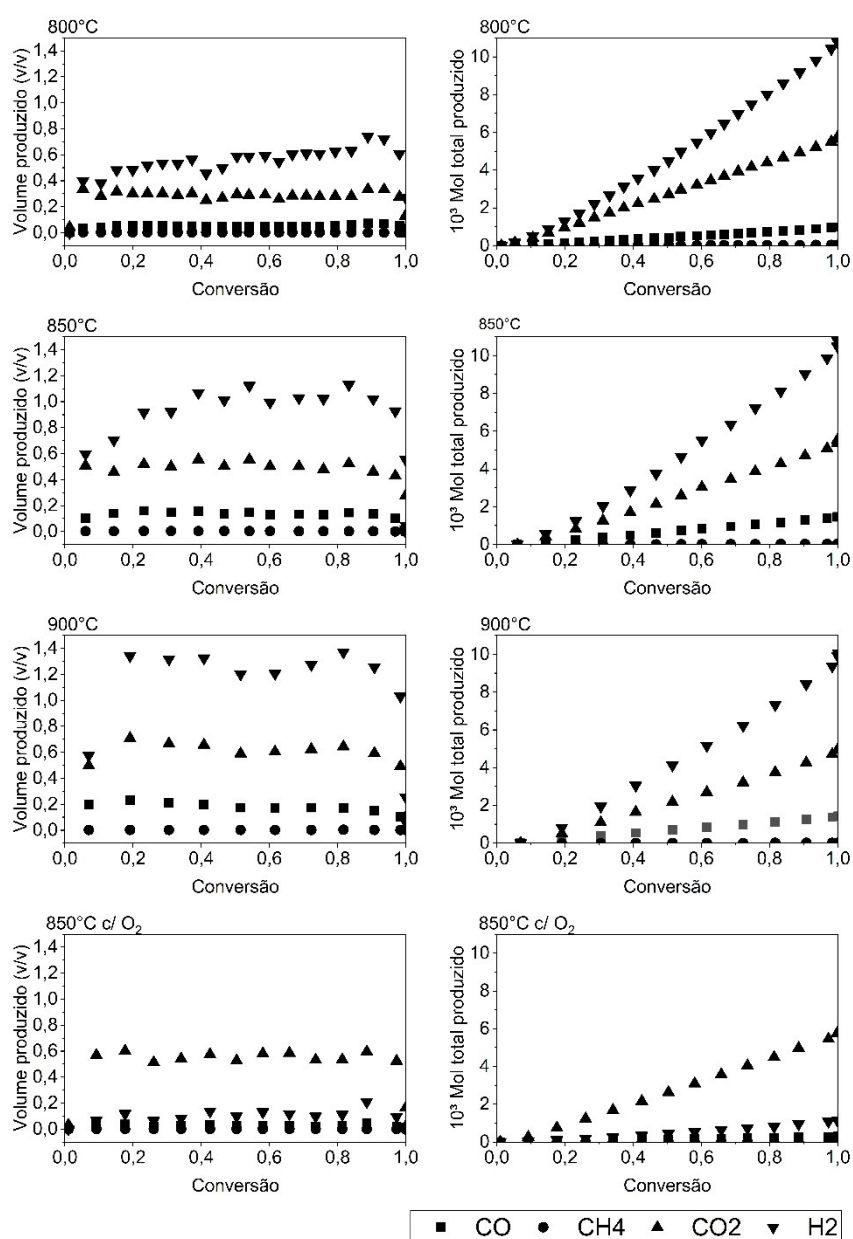
Figura 15 - Equação de Arrhenius para os coeficientes de reatividade obtidos pelo modelo do núcleo não reagido.



4.4. Produtos gasosos

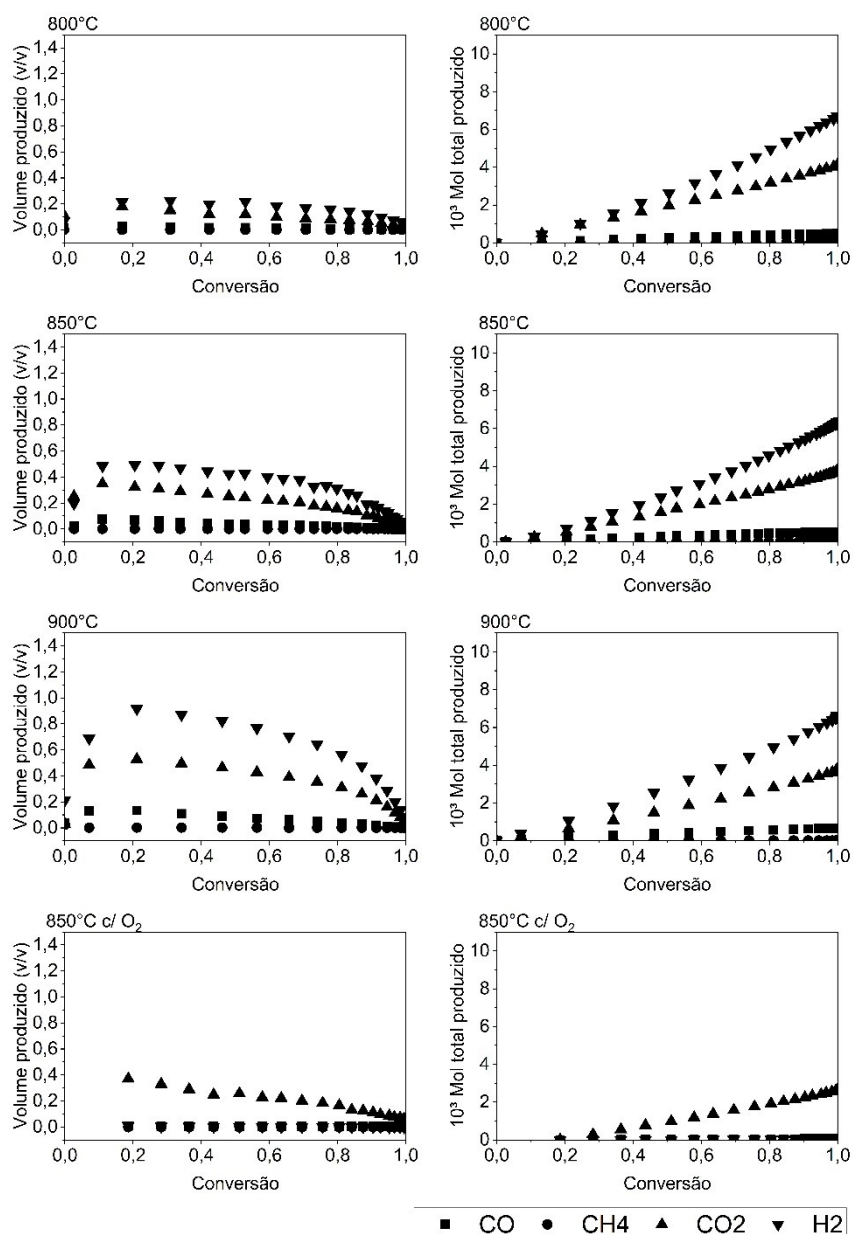
As Figura 16 a Figura 18 apresentam as produções de hidrogênio gasoso, metano, dióxido de carbono e monóxido de carbono ao longo das reações de gaseificação realizadas com vapor d'água com agente oxidante e a reação com atmosfera combinada de vapor d'água e oxigênio.

Figura 16 - Produtos gasosos ao longo do tempo, produção instantânea na coluna esquerda, e produção total acumulada na coluna direita, das reações de gaseificação realizadas com serragem de madeira.



O hidrogênio é o principal gás produzido nas reações que utilizam apenas o vapor d'água como agente oxidante, sendo produzido pela reação de gás de água e na reação de *shift*, sendo esse um produto de interesse é desejável que sua produção seja maior que a dos outros gases.

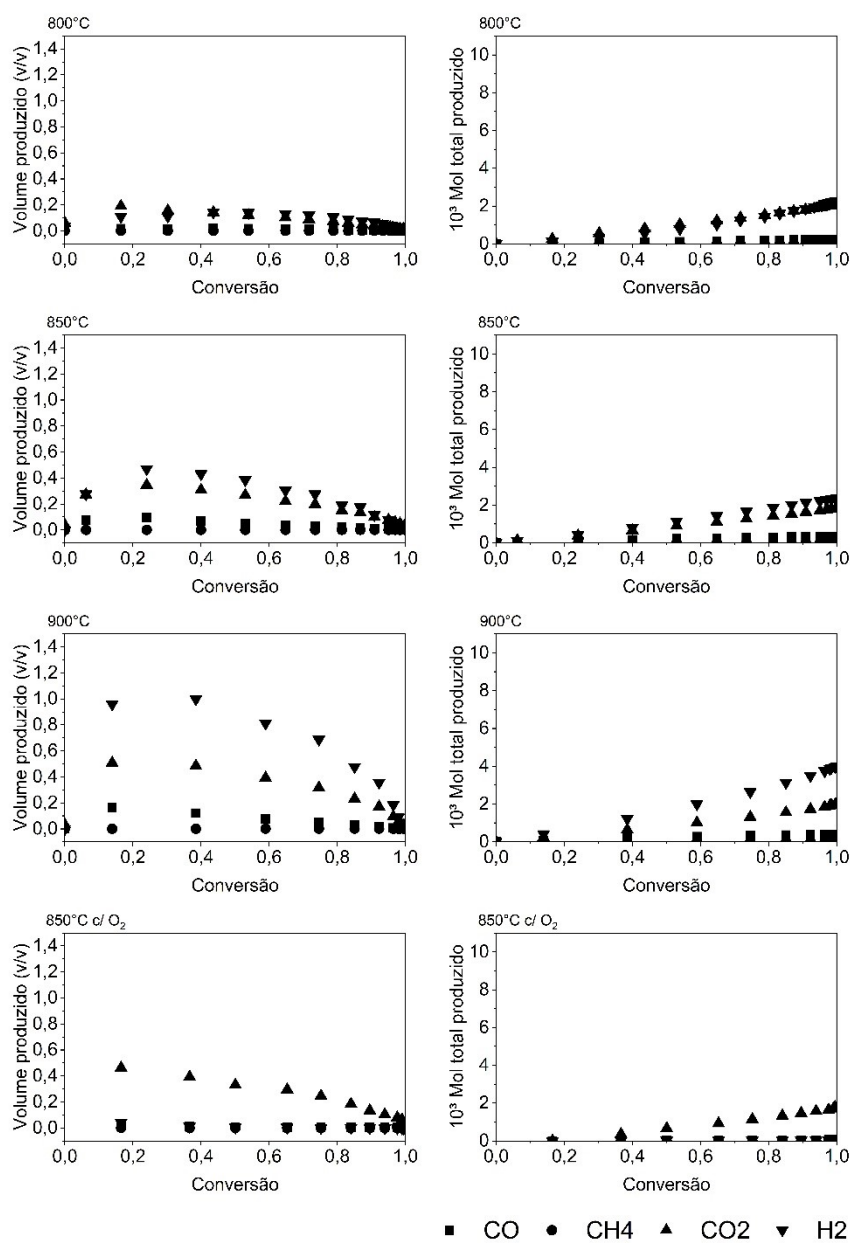
Figura 17 - Produtos gasosos ao longo do tempo, produção instantânea na coluna esquerda, e produção total acumulada na coluna direita, das reações de gaseificação realizadas com serragem de madeira e lodo sanitário(1:1).



As reações com adição de oxigênio a atmosfera reativa apresentam pouco ou nenhuma produção de hidrogênio gasoso, isso pode ser decorrente do

hidrogênio produzido reagir com o oxigênio disponível, produzindo mais vapor d'água, sendo assim a adição de oxigênio não é interessante para a produção de gás de síntese com essa biomassa e nesta configuração.

Figura 18 - Produtos gasosos ao longo do tempo, produção instantânea na coluna esquerda, e produção total acumulada na coluna direita, das reações de gaseificação realizadas com lodo sanitário.



O segundo gás mais produzido é o dióxido de carbono, sendo originado pela reação de *shift*, a qual também explica as baixas concentrações de monóxido de carbono, pois este é consumido pela mesma reação. Nenhuma das

reações apresentou metano como produto significativo, fato atribuído as reações que tem o metano como produto serem mais lentas e que qualquer quantidade dessa molécula que possa ter sido produzida durante a gaseificação foi consumida em reação de reforma a vapor.

As quantidades de gases produzidos se mostram proporcionais a quantidade de carbono disponível na amostra, dessa forma o a gaseificação do *char* de *pinus* teve a maior produção de hidrogênio gasoso, e o gaseificação com o *char* proveniente do lodo sanitário a menor produção desse gás, enquanto o *char* da copirólise apresenta valores intermediários de produção.

A temperatura aumenta as taxas de produção dos produtos gasosos das reações de gaseificação em todas as amostras, o que condiz com a aceleração da reação causada pelo aumento da temperatura, porém como essas reações alcançam a conversão total mais rapidamente, a quantidade absoluta de gás produzido ainda é similar as reações em temperaturas mais baixas, com exceção para as amostras de lodo sanitário, como podemos analisar pelos gráficos de produção acumulada ao longo da reação.

Também se observa que para as reações de gaseificação com *chars* que continham lodo sanitário a taxa de hidrogênio produzido aumenta mais que a taxa de dióxido de carbono ou monóxido com o aumento da temperatura, além de aumentar a quantidade total de hidrogênio produzido, fato explicado para o dióxido pela reação de Boudouard, que se torna mais expressiva em temperaturas mais elevadas, e para o monóxido pela aceleração das reações de *shift* junto com a disponibilidade constante de vapor d'água ao longo da reação.

5. Conclusão

Neste trabalho foi estudado o processo de gaseificação de chars provenientes de lodo sanitário e de serragem de *pinus elliottii*, e de cogaseificação da mistura dessas biomassas.

A caracterização das amostras brutas e pirolisadas mostrou que a pirólise acarreta uma redução do conteúdo de materiais voláteis, e o aumento das proporções de carbono fixo e de cinzas, mais significativo nas amostras que continham lodo.

As quantidades de nitrogênio e de oxigênio também foram reduzidas pela pirolise em todas as amostras, e o cloro total não foi detectado nas amostras pirolisadas, apesar de presente nas amostras brutas com lodo, facilitando o uso do lodo como fonte de energia.

A amostra de *char* da pirólise combinada de lodo e serragem de *pinus* apresentou um poder calorífico similar ao bruto desse material, bom resultado para a utilização do lodo como biomassa para a gaseificação, visto que o lodo apresenta uma queda de poder calorífico após o processo de pirólise.

A gaseificação do *char* de *pinus* apresenta uma taxa de reação constante durante quase toda a reação, diferente das amostras de lodo que apresentam taxas elevadas no começo da reação que decaem ao longo desta. O *char* da mistura apresenta o mesmo comportamento, porém a taxa no começo da reação apresenta um valor intermediário entre a alta reatividade do *char* de lodo e a reatividade do *char* de *pinus*. Adição de oxigênio a atmosfera reativa aumenta a velocidade da reação por uma margem muito pequena, sendo mais visível nas reações mais longas.

Dos modelos estudados, o modelo do núcleo não reagido teve ótimos ajustes para as reações de gaseificação dos *chars* com alto teor de cinzas, apresentando valores de R^2 maiores que 0,999.

O efeito da temperatura foi avaliado pela equação de Arrhenius linearizada, e mostra que as reações das amostras com lodo são mais sensíveis

a temperatura, apresentando valores de energias de ativação menores que a amostra de *pinus*.

O hidrogênio gasoso foi o principal produto gasoso obtido em todas as reações, com exceção as com adição de oxigênio a atmosfera reativa, e sua produção foi proporcional a quantidade de carbono disponível no *char* utilizado.

O dióxido de carbono teve uma produção expressiva e houve também uma baixa produção de monóxido de carbono, nenhuma das reações teve taxa de metano significativas.

Com o aumento da temperatura a taxa de produção de todos os gases, com exceção do metano, foi aumentada. O hidrogênio teve um acréscimo maior para as amostras que continham lodo na mistura. A adição de oxigênio a atmosfera reativa elimina a produção de hidrogênio da reação, não sendo um bom recurso para a produção de gás de síntese nesse sistema.

A gaseificação de *chars* provenientes de lodo sanitário se mostra um processo interessante tanto para a disposição desse resíduo quanto para a produção de gás de síntese, assim agregando valor ao que antes era um problema não apenas ambiental e um custo.

6. Sugestões para trabalhos futuros

- Testar diferentes proporções mássicas para reduzir elementos indesejáveis no char, como enxofre e nitrogênio, e reduzir a quantidade de cinzas no processo.
- Utilizar diferentes atmosferas reativas, como CO₂ para alterar os gases produzidos.

7. Bibliografia

BASU, P. *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory*. [S.l: s.n.], 2013.

BATISTELLA, L. *et al.* Gaseous emissions from sewage sludge combustion in a moving bed combustor. *Waste Management*, v. 46, p. 430–439, dez. 2015.

BRESSANI-RIBEIRO, T. *et al.* Planning for achieving low carbon and integrated resources recovery from sewage treatment plants in Minas Gerais, Brazil. *Journal of Environmental Management*, v. 242, p. 465–473, jul. 2019.

CHEN, G. *et al.* Environmental, energy, and economic analysis of integrated treatment of municipal solid waste and sewage sludge: A case study in China. *Science of The Total Environment*, v. 647, p. 1433–1443, jan. 2019.

DA SILVA, C. M. S. *et al.* Biomass torrefaction for energy purposes – Definitions and an overview of challenges and opportunities in Brazil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 82, n. July 2017, p. 2426–2432, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.095>>.

DE CERQUEIRA, P. H. A. *et al.* Análise dos resíduos madeireiros gerados pelas serrarias do município de Eunápolis-BA. *Floresta e Ambiente*, v. 19, n. 4, p. 506–510, 2012.

DEVI, P.; SAROHA, A. K. Utilization of sludge based adsorbents for the removal of various pollutants: A review. *Science of The Total Environment*, v. 578, p. 16–33, fev. 2017.

DOBBELAERE, S.; ANTHONIS, T.; SOETAERT, W. Conversion Technologies for the Production of Liquid Fuels and Biochemicals. *Cellulosic Energy Cropping Systems*, v. 9781119991, p. 15–30, 2014.

GAO, N. *et al.* Thermochemical conversion of sewage sludge: A critical review. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 79, p. 100843, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2020.100843>>.

HU, X.; GHOLIZADEH, M. Biomass pyrolysis: A review of the process development and challenges from initial researches up to the commercialisation stage. *Journal of Energy Chemistry*, v. 39, n. x, p. 109–143, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.01.024>>.

HUANG, H. *et al.* Co-pyrolysis of sewage sludge and sawdust/rice straw for the production of biochar. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 125, p. 61–68, maio 2017.

KACPRZAK, M. *et al.* Sewage sludge disposal strategies for sustainable development. *Environmental Research*, v. 156, n. March, p. 39–46, 2017.

KLINGHOFFER, N. B.; CASTALDI, M. J.; NZIHOU, A. Influence of char composition and inorganics on catalytic activity of char from biomass gasification. *Fuel*, v. 157, p. 37–47, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.04.036>>.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): Overview of biomass. *Bioresource Technology*, v. 83, n. 1, p. 37–46, 2002.

MMA. Levantamento sobre a geração de resíduos provenientes da atividade de madeira e proposição de diretrizes para políticas, normas e condutas técnicas para promover o seu uso adequado. p. 35, 2009. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/estruturas/164/_publicacao/164_publicacao10012011032535.pdf>.

PACIONI, T. R. Obtenção de gás de síntese por meio da gaseificação de resíduos agroindustriais com vapor de água. p. 183, 2017. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/176803>>.

PARASCANU, M. M. *et al.* Comparison of three Mexican biomasses valorization through combustion and gasification: Environmental and economic analysis. *Energy*, v. 189, p. 116095, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.116095>>.

PEREIRA, E. G. *et al.* Sustainable energy: A review of gasification

technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 7, p. 4753–4762, 2012.

SILVA, I. P. *et al.* Thermodynamic equilibrium model based on stoichiometric method for biomass gasification: A review of model modifications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 114, n. January, p. 109305, out. 2019.

SNIS. *Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos – 2017*. . Brasília: [s.n.], 2019.

SYED-HASSAN, S. S. A. *et al.* Thermochemical processing of sewage sludge to energy and fuel: Fundamentals, challenges and considerations. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 80, p. 888–913, dez. 2017.

TOLMASQUIM, M. T.; GUERREIRO, A.; GORINI, R. Matriz energética Brasileira: Uma prospectiva. *Novos Estudos CEBRAP*, n. 79, p. 47–69, 2007.

UDDIN, M. N. *et al.* An overview of recent developments in biomass pyrolysis technologies. *Energies*, v. 11, n. 11, 2018.

VIEIRA NETO, D. Estudo da pirólise de lodo sanitário, visando sua valorização energética. p. 95, 2012. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/96388/310450.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>.

VIRMOND, E. Aproveitamento do lodo de tratamento primário de efluentes de um frigorífico como fonte de energia. *Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC*, p. 137, 2007.

WANG, L.; CHANG, Y.; LI, A. Hydrothermal carbonization for energy-efficient processing of sewage sludge: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 108, p. 423–440, jul. 2019.