

# Uso Potencial como Fonte de Energia de Lodo Proveniente de Esgoto Doméstico e Industrial

## Potential Use of Sludge From Domestic and Industrial Sewage as a Source of Energy

**Nilton Cesar Pasquini**

Instituto de Química

Universidade Federal de São Carlos – UFSCAR, São Carlos, SP

*nc.pasquini@ig.com.br*

**Resumo:** Visando um destino mais adequado para o lodo, e que ao contrário de gerar despesas, gere receita, este trabalho estudou a possibilidade de obter produtos de maior valor agregado como vapor ou óleo a partir de lodos domésticos e de processos industriais. Foram determinados o teor de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N), a porcentagem de enxofre elementar (S) foi obtida por espectroscopia de emissão atômica com plasma induzido. O poder calorífico foi determinado a partir da energia (calor de combustão) liberada durante a combustão das amostras em calorímetro. Análises termogravimétricas (ATG) e térmica diferencial (ATD) foram aplicadas aos diferentes lodos para avaliação do comportamento térmico. O lodo de galvanoplastia apresentou maior poder calorífico superior (29,9 MJ/kg) e inferior (25,67 MJ/kg), porém menor porcentagem de umidade (9,68) e sólidos voláteis (31,50). A caracterização do bio-óleo produzido a partir do lodo de frigorífico detectou maior presença de cetona, enquanto a presença de fenóis e ftalatos foram detectados nas amostras de lodo têxtil e doméstico, respectivamente. O maior rendimento de óleo foi obtido com lodo de esgoto doméstico (23%), seguido por frigorífico (19%), têxtil (17%) e galvanoplastia (6%).

**Palavras-chave:** energia; lodo; óleo .

**Abstract:** By aiming at a more appropriate destination for the sludge, and rather

Recebido em 17/05/2014 - Aceito em 02/07/2014.

RECEN 16(1) p. 35-57 jan/jun 2014 DOI: 10.5935/RECEN.2014.01.03

than generate costs, generate revenue, this paper studied the possibility of obtaining products with higher added value as steam or oil sludge from domestic and industrial processes. It was determined the content of carbon (C), hydrogen (H) and nitrogen (N) and the percentage of elemental sulfur (S) was obtained by atomic emission spectroscopy with inductively coupled plasma. The calorific value was determined from the energy (heat of combustion) released during combustion of the samples in the calorimeter. Thermogravimetric analysis (TGA) and differential thermal analysis (DTA) at different sludge were applied to evaluate the thermal behavior. The electroplating sludge showed higher gross calorific value (29.9 MJ /kg) and lower (25.67 MJ / kg), but lower moisture percentage (9.68) and volatile solids (31,50). The characterization of bio-oil produced from the slaughterhouse sludge detected increased presence of ketone, while the presence of phenols and phthalates were detected in samples of textiles and domestic sludge, respectively. The highest oil yield was obtained with domestic sewage sludge (23%), followed by slaughterhouse (19%), textiles (17%) and electroplating (6%).

**Key words:** energy; oil; sludge.

## 1 Introdução

Com a intensidade do consumo de combustíveis fósseis e da depreciação dos recursos naturais, somada ao crescimento desordenado da população mundial e à promoção dos impactos ambientais, surge o conflito da sustentabilidade do sistema econômico e natural. Tentando sanar esses problemas, o homem tem investido em formas alternativas de produzir energia. Para reduzir os danos ao meio ambiente e as crescentes alterações climáticas, são necessárias mudanças fundamentais na política e no manejo energético [1].

Campreguer [2] afirma que a elaboração de um modelo de desenvolvimento auto-sustentável, na questão ambiental, desponta como objetivo principal dentro de uma sociedade consciente. O aumento populacional e a disputa entre espaços produtivos são reais situações que fazem com que o meio ambiente não seja considerado só meio ecológico, mas também uma variável econômica, destacando-se dentre os fatores de

competitividade e oportunidade de negócios. Essa nova realidade está ocorrendo devido às novas técnicas que apontam outros destinos para os resíduos gerados. O aproveitamento de materiais, até então considerados rejeitos, está dando um novo enfoque aos mesmos, transformando-os de problema a uma solução lucrativa.

Uma tendência mundial para a destinação adequada dos resíduos sólidos diversos (domésticos, industriais, agrícolas, lodos industrial e sanitário) é o processo de incineração/gaseificação, a partir do qual a queima destes resíduos pode ser utilizada para a geração de energia, proporcionando minimização de impactos ambientais (destinação adequada) e principalmente, trazendo vantagens econômicas com relação à aquisição de combustíveis e destinação final [3].

Nesse contexto, o resíduo sólido é lodo, englobando qualquer resíduo decorrente do tratamento de esgoto, seja doméstico, industrial ou pertinente à agropecuária [4]. É um resíduo rico em matéria orgânica e nutriente, formado principalmente nas etapas coagulação e floculação dos sistemas de tratamento de efluentes [5].

## 1.1 Combustão

O processo de combustão é uma das tecnologias mais antigas da humanidade e tem sido usada por mais de um milhão de anos. Atualmente, a maior parte da energia consumida no mundo (por exemplo, em transporte, geração de energia elétrica, aquecimento) é fornecida pelo processo de combustão [6].

Para uma boa combustão, o combustível deve possuir elevado teor de carbono fixo e material volátil, além de alto poder calorífico superior. Quanto maior o teor de carbono e hidrogênio, melhor será a combustão, enquanto altos teores de nitrogênio e enxofre poderão resultar em altos índices de emissões de NO<sub>x</sub> e SO<sub>2</sub> [7].

## 1.2 Pirólise

Para Vasques [8], a pirólise é um processo de tratamento térmico em que o lodo (ou biomassa) é volatilizado sob-baixa pressão na temperatura de 350-500 °C na ausência completa de oxigênio. Nesse processo, o lodo é convertido em carvão, óleos de pirólise, vapor d'água e gases combustíveis. Parte dos sólidos e/ou produtos gasosos

do processo de pirólise podem ser incinerados e usados como energia para aquecimento no próprio processo de pirólise. Dependendo do equipamento utilizado e das condições de operação aplicada, existem várias modificações desse processo.

A pirólise de lodo de esgoto em atmosfera livre de oxigênio e em baixa temperatura (comparado com a pirólise para a produção de adsorventes carbonosos) para produção de óleos combustíveis tem sido uma alternativa de utilização e minimização desse resíduo. Como a decomposição térmica ocorre em baixas temperaturas, há a recuperação de um combustível líquido com pequena emissão de poluentes tais como o  $N_2O$  (óxido nitroso) e o  $SO$  (óxido de enxofre), como também baixo custo de operação, quando comparado com o processo de incineração [9, 10, 11].

Existem três maneiras de alcançar a pirólise: gaseificação, pirólise rápida e pirólise lenta.

A gaseificação emprega elevadas taxas de aquecimento, capaz de alcançar temperaturas de  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Seu fundamental produto é o gás combustível, pois um sólido como o lodo reage com oxigênio produzindo um gás que contém monóxido ou dióxido de carbono, metano, nitrogênio ou hidrogênio. A pirólise rápida dá-se em temperaturas medianas, aproximadamente  $600\text{ }^\circ\text{C}$  com tempo de residência de 0,5 a 6 segundos. Para favorecer a formação de carvão vegetal, utiliza a pirólise lenta ou carbonização, a qual é praticada em temperaturas entre  $400$  a  $450\text{ }^\circ\text{C}$ .

### 1.3 Produção do bio-óleo

Dependendo das condições operacionais, a pirólise pode ser direcionada a obter principalmente carvão, líquido ou gás. O produto líquido obtido neste processo, por meio dos vapores condensáveis, é o líquido pirolenhoso, também chamado de bio-óleo, óleo de pirólise ou piro-óleo, o qual pode ser aplicado como combustível e também, como fonte de vários produtos químicos. Um valor típico de poder calorífico do líquido de pirólise de biomassa é em torno de  $17\text{ MJ/kg}$  dos quais 40-45% é representado por combustíveis à base de hidrocarbonetos [11].

O bio-óleo contém um número elevado de compostos oxigenados (mais de 200), incluindo ácidos, açúcares, álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres, furanos, fenóis, oxigenados mistos, guaiacóis, seringóis [12].

O bio-óleo apresenta características bem diferentes do óleo combustível. Possui um teor elevado de oxigênio (35-40%p/p) e de água (15-30%), acidez alta (pH ~ 2,5), maior densidade (1,2kg/l), menor poder calorífico superior (17MJ/Kg), que representa cerca de 40% do poder calorífico do óleo combustível (43MJ/kg) [13].

O trabalho objetiva determinar a viabilidade do uso de lodo proveniente das indústrias do segmento de frigorífico, galvanoplastia, têxtil e esgoto doméstico do município de Americana, como fonte de energia, para produção de vapor e bio-óleos.

#### 1.4 Lodo como fonte de energia

A produção de energia elétrica e térmica, a partir de biomassa, é muito defendida como uma alternativa importante para países em desenvolvimento. Sistemas de cogeração, que permitem produzir simultaneamente energia elétrica e calor útil, configuram como uma das tecnologias mais racionais para utilização de combustíveis. Para aumentar a eficiência do processo e reduzir impactos socioambientais, têm-se desenvolvido e aperfeiçoado tecnologias de conversão mais eficientes, como a gaseificação e a pirólise em sistemas que utilizam a biomassa como fonte energética [14].

Vasques [8] relatou que todos os resultados encontrados em seu estudo indicaram a possibilidade do uso do lodo têxtil como biomassa combustível, principalmente em função da potencialidade energética verificada, além de ser importante quando ativado termicamente. A mesma afirmação fez Borges et al. [15], ao analisar lodo doméstico e de indústrias de celulose e papel. Mocelin [16] obteve 17% de óleos combustíveis com 4,5% de hidrocarbonetos alifáticos e poder calorífico de 34,54 kJ/g do lodo de esgoto sanitário.

Pokorna et al.[17] avaliaram a produção de líquidos pirolenhosos obtidos na pirólise a 500 °C de três tipos de lodo de esgoto. Os resultados mostraram que os óleos obtidos predominantemente contêm ácidos graxos e compostos nitrogenados.

Na ETE de Cajazeiras, Barros et al. [18] encontraram um teor de 246 mg.L<sup>-1</sup> de óleo e graxas, enquanto na ETE de Passagem de Pedras foi obtido 897 mg/L<sup>-1</sup>. As características físico-químicas do lodo de esgoto revelam para Fritz et al. [1] uma matéria-prima interessante para produção de combustíveis líquidos (bio-óleo).

## 2 Métodos

As amostras de lodo são procedentes de:

Lodo sanitário (LS): fornecido pelo Departamento de Água e Esgoto (DAE) de Americana, SP.

Lodo têxtil 1 (LT): fornecido pela empresa Têxtil Canatiba de Santa Bárbara D' Oeste, SP. Utiliza corante sulforoso preto e castanho, corante azul índigo, amaciante, dispersante, emulsificante, soda cáustica, hidrossulfito de sódio. Atua na área de tecido jeans, cuja sua composição pode ter algodão ou tencel®.

Lodo de frigorífico (LF): fornecido pela empresa Frigorífico Ouroeste, localizada no município de Ouroeste, SP, atua com carne bovina.

Lodo de galvanoplastia (LG): fornecido pela empresa Mendes Galvanoplastia Ltda, situada em Americana, SP.

As quatro empresas possuem tratamento aeróbico, produzem aproximadamente 8250 kg (LS), 986 kg (LT), 1649 kg (LF) e 436 (LG) kg para os ensaios de cinzas, sólidos totais, sólidos voláteis e umidade seguiu a metodologia descrita no *Standard for the Examination of Water and Wasterwater*. Todos os ensaios foram realizadas em triplicatas.

As análises de composição elementar foram realizadas conforme procedimento descrito por Borges et al. [15]. O teor de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) foram determinados em um equipamento CHN/O *Analyser PerkinElmer 2400*. A porcentagem de enxofre elementar (S) foi obtida por espectroscopia de emissão atômica com plasma induzido. O poder calorífico foi determinado a partir da energia (calor de combustão) liberada durante a combustão das amostras em calorímetro, em atmosfera de oxigênio, sob alta pressão. Análises termogravimétricas (ATG) e térmica diferencial (ATD) dos lodos foram realizadas em um equipamento SDT Q700 da *TA Instruments*, onde aproximadamente 100 mg da amostra foi aquecida da temperatura ambiente até 1000°C a uma taxa de 20°C/min. Sob fluxo de N<sub>2</sub> 100 mL/min. As amostras foram submetidas ao analisador térmico sob duas atmosferas: em meio oxidante usando ar sintético, com 79% de N<sub>2</sub> e 21% de O<sub>2</sub>, para avaliar a combustão, e em meio inerte usando argônio para avaliar a pirólise. As demais condições

foram mantidas iguais para os dois processos: taxa de aquecimento de 10 °C por minuto, faixa de aquecimento da temperatura ambiente à 1100 °C e fluxo de gás de 70 cm<sup>3</sup>/minuto.

## 2.1 Extração do bio-óleo

A extração do bio-óleo foi realizada, conforme Faccini [19], em um funil de separação de 10 mL, utilizando 4 mL de diclorometano (DCM). Foi descartada a fase aquosa e considerada como bio-óleo a fase orgânica. As alíquotas obtidas com DCM foram misturadas e a umidade residual foi retirada pela adição de aproximadamente 4g de sulfato de sódio (ativado seco) previamente em forno a 200°C por 12 horas. Após este procedimento, a amostra foi filtrada através de papel filtro e coletada em béquer. O solvente contido na amostra foi evaporado a temperatura ambiente, até redução de volume da amostra para posterior análise, em cromatógrafo gasoso monodimensional com detector de espectrometria Shimadzu modelo QP-6060. As soluções foram preparadas na concentração de 1000 mg L<sup>-1</sup> em diclorometano.

A análise em cromatografia gasosa foi realizada conforme procedimento adaptado de Faccini [19]. Soluções de 1000 mg L<sup>-1</sup> de bio-óleo em DCM foram analisadas por cromatografia gasosa monodimensional com detector de espectrometria de massas do tipo quadrupolar (GC/qMS). A coluna utilizada foi uma OV-5 (*Ohio Valley Specialty Company*, 95% de dimetil-polisiloxano e 5% de difenil-polisiloxano) de 30 m de comprimento; 0,25 mm de diâmetro e 0,25 µm de espessura. A injeção de 1 µL da solução de bio-óleo foi realizada com divisão de fluxo de 1:10 (modo de injeção com divisão de fluxo, *split*), empregando-se hélio como gás de arraste (99,99%). Os dados foram adquiridos no modo de varredura na faixa de m/z de 550 Daltons e o corte de solventes foi de 6 minutos. O detector foi operado no modo impacto eletrônico e a energia do feixe foi de 70 eV. A rampa foi de 50 °C (2 minutos)-4 °C/min -280 °C (3 minutos), T injetor 280 °C, T detector 280 °C e T fonte de íons 200 °C.

## 3 Resultados

Para Bazzo, combustão é um fenômeno complexo que envolve simultâneas transferências de calor e de massa interligadas com reações químicas e fluxo de fluídos. Na

queima de combustíveis sólidos e líquidos, a energia liberada é consequência de reações químicas do carbono, hidrogênio e enxofre. A energia liberada num processo de combustão normalmente é quantificada pelo poder calorífico de um combustível, definido como a quantidade de calor despreendido pela combustão completa de uma unidade de volume ou massa do combustível [14].

Os valores de PCS, apresentados na tabela 1, para os lodos são superiores aos da madeira de descarte (PCS = 13 MJ/kg) e bagaço de cana em briquete (PCS = 14,5 MJ/kg) que já são empregados na geração de energia [20] e para resíduos industriais genéricos (16,0 MJ/kg), resíduos hospitalares (14,0 MJ/kg) e refugos variados (18,5 MJ/kg), e acima dos valores previstos para lodo seco de estações de tratamento de efluentes (12,5 – 15,0 MJ/kg), conforme citado por Almeida e Borges et al. [15]. Poder Calorífico Superior (PCS) é adquirido ao resfriar o produto da combustão até a temperatura ambiente, ocorrendo assim o adensamento do vapor de água e o calor mensurado, incluindo o calor de condensação da água.

*Tabela 1. Poder Calorífico do lodo.*

<b>Lodo</b>	<b>Poder Calorífico Superior (MJ/kg)</b>	<b>Poder Calorífico Inferior (MJ/kg)</b>
Lodo de Esgoto	22,19 ± 0,6	19,61 ± 0,4
Lodo Têxtil	20,6 ± 0,5	18,49 ± 0,4
Lodo de Frigorífico	21,6 ± 0,7	17,06 ± 0,6
Lodo de Galvanoplastia	29,9 ± 0,5	25,67 ± 0,6

O lodo de galvanoplastia apresentou maior poder calorífico superior (PCS) e inferior (PCI), e o lodo têxtil o menor poder calorífico em ambos. Poder Calorífico Inferior (PCI) ocorre quando o produto em combustão é resfriado até o ponto de ebulição da água, evitando que a água inserida no produto de combustão condense.

Observando a tabela 2, verificou-se que o teor de umidade ficou próximo para todas as amostras. O lodo de esgoto (LF) apresentou maior teor de sólidos totais. Alto teor de umidade no lodo pode implicar em ignição fraca, redução da temperatura de combustão, interferindo na qualidade da combustão, conseqüentemente dificultando

a liberação da matéria volátil.

*Tabela 2. Análises físico-química dos lodos. Lodo do esgoto doméstico (LE), lodo têxtil (LT), lodo de frigorífico (LF) e lodo de galvanoplastia (LG).*

	Lodo			
	LE	LT	LF	LG
Sólidos Totais (%)	88,60	87,01	91,65	65,67
Desvio ( $\pm\%$ )	1,01	0,56	0,84	0,95
Umidade (%)	11,54	10,65	11,01	9,68
Desvio ( $\pm\%$ )	0,98	0,17	0,57	1,07
Cinzas (%)	53,47	24,65	41,36	56,67
Desvio ( $\pm\%$ )	0,64	0,11	0,98	0,67
Sólidos Voláteis (%)	48,07	51,65	43,65	31,50
Desvio ( $\pm\%$ )	0,37	0,21	0,83	1,16

Para Virmond [20], a umidade do combustível é fator limitante na combustão de biomassa devido ao seu efeito sobre o PC. A reação de combustão é exotérmica, mas a evaporação da água é fortemente endotérmica. O limite autotérmico para a maioria das biomassas combustíveis é próximo a 65% de umidade (massa de água por massa de combustível úmido). Acima desse ponto, energia insuficiente é liberada pela combustão para satisfazer a evaporação e a produção de calor. A umidade encontrada foi de 9,68% para lodo de galvanoplastia até 11,54% para lodo de esgoto doméstico. Esta umidade pode ser considerada adequada para utilizar o lodo como fonte de calor.

O lodo de galvanoplastia apresentou menor teor de cinzas (26,67%), enquanto o lodo têxtil apresentou um teor de cinzas de 44,65%. O valor do poder calorífico diminuiu com o aumento da porcentagem de cinza, uma vez que favorece a liberação total pela combustão e catalisador pode estar presente favorecendo a decomposição térmica. Segundo Burger et al. [21] as cinzas tem o uso benéfico no setor de construção para fabricação de tijolos e cimentos, o que torna este resíduo uma matéria renovável para produtos comerciais.

Na tabela 3, são apresentados os resultados da análise elementar dos lodos. O lodo de esgoto doméstico apresentou a menor porcentagem de carbono seguido por têxtil (36,51%), frigorífico (38,46%) e de galvanoplastia (66,36%).

Tabela 3. Análise elementar dos lodos. Lodo do esgoto doméstico (LE), lodo têxtil (LT), lodo de frigorífico (LF) e lodo de galvanoplastia (LG).

Elemento (média %)	Lodo			
	L. E.	L. T.	L. F.	L. G.
C	31,60	36,51	38,46	66,36
Desvio ( $\pm\%$ )	0,16	0,22	0,11	0,17
H	5,47	4,01	5,36	8,65
Desvio ( $\pm\%$ )	0,08	0,06	0,12	0,07
N	6,31	4,94	4,09	5,92
Desvio ( $\pm\%$ )	0,02	0,08	0,05	0,04
S	1,32	0,98	0,36	2,08
Desvio ( $\pm\%$ )	0,06	0,04	0,02	0,08
O ( $\pm\%$ )	21,7	23,1	24,7	26,9
Desvio ( $\pm\%$ )	0,11	0,16	0,08	0,07

Os conteúdos de C e H contribuem positivamente para o PCS, e o conteúdo de O negativamente. O conteúdo de H também influencia o PCI devido à formação de água [17]. O C e o H são oxidados durante a combustão por reações exotérmicas (formação de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ).

A porcentagem de carbono encontrado (31,6%) está de acordo com Correia [21], pois expõe que o carbono orgânico é derivado naturalmente da decomposição de plantas e animais, e está presente na massa seca do lodo de esgoto em concentrações que variam de 18% a 50%.

O enxofre foi a substância química que apresentou menor porcentagem no lodo de galvanoplastia (2,08%), decrescendo para o lodo têxtil (0,98%), lodo de frigorífico (0,36%) e lodo de esgoto (0,32%). Para Virmond [20], na queima de combustíveis que apresentam enxofre em sua composição, a maior parte converte-se a  $\text{SO}_2$ . A formação de  $\text{SO}_3$  pode ocorrer em duas regiões principais de um equipamento de combustão: no interior da chama e nas superfícies onde existem depósitos provenientes de impurezas do combustível, como as cinzas, os quais atuam como catalisadores da reação de oxidação de  $\text{SO}_2$  e  $\text{SO}_3$ .

A queima de combustíveis, que contém enxofre, pode formar gases poluentes e

com potencial bastante corrosivo quando estes gases entram em contato com a umidade do ar. Estes gases são os principais responsáveis pela ocorrência de chuva ácida [16].

A combustão se processou em três etapas que ocorreram simultaneamente. A primeira foi a evaporação da umidade, a segunda a pirólise do material e a queima dos compostos voláteis e a terceira a queima do carbono fixo [19]. Na primeira fase ocorreu a fase endotérmica, a evaporação da água; na segunda fase ocorreu a formação de chamas pelos gases, ao ser atingida a temperatura mínima para a liberação dos gases e na terceira e última fase ocorreu a queima do carbono fixo.

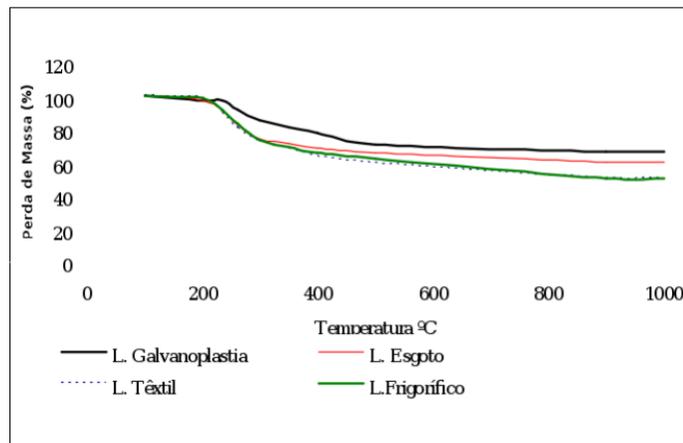


Figura 1. Combustão das amostras de lodo, análise termogravimétrica em fluxo de ar.

Na análise termogravimétrica de combustão (figura 1), verificou-se que as curvas apresentaram a mesma tendência, exceto o lodo galvanístico. Observou-se um distanciamento da curva do lodo galvanístico das curvas dos lodos têxtil, de esgoto e de frigorífico. Este distanciamento foi observado por Borges et al. [15] na curva do lodo de celulose e papel, e a provável causa é que a oxidação ocorre numa taxa mais lenta que as outras amostras, o que pode estar relacionado à maior porcentagem de carbono encontrado na análise elementar deste lodo. Segundo Gómez-Rico et al. [22], este comportamento pode ser explicado pelo fato do processo de combustão ser considerado como uma pirólise oxidativa, em que não existe elevada formação de cinza ou a cinza formada é oxidada simultaneamente à sua formação, resultando numa contribuição na liberação de energia.

No resultado das curvas de ATG e ATD para as quatro amostras de lodo, verificou-se um comportamento termal análogo em condições de pirólise e combustão em vários dos estágios, que podem ser elucidado, segundo alguns autores [11, 22, 23, 14], como segue:

- até temperatura de 160 °C, ocorrem reações de desidratação;
- de 170 a 660 °C ocorreu três estágios – o primeiro devido, principalmente, à decomposição de uma fração pequena da amostra, ou seja, de material biodegradável com cadeia molecular mais curta e compostos semivoláteis (entre 160 e 350 °C); o segundo devido à decomposição de uma fração maior intermediária, podendo ser referente a polímeros orgânicos presentes, provenientes da estabilização (oxidação bioquímica) do lodo, ou polímeros provenientes do lodo gerado no processo de tratamento (entre 350 e 450-500 °C); e o terceiro devido à decomposição de outra fração pequena, de material de difícil biodegradabilidade, como celulose ou similares (entre 500 e 660 °C). Cabe ressaltar que existe certa dificuldade em identificar exatamente onde os estágios iniciam e terminam, necessitando analisar o comportamento térmico por patamares menores dentro destes intervalos.
- acima de 660 °C ocorre, principalmente, a oxidação das cinzas e redução de materiais inorgânicos.

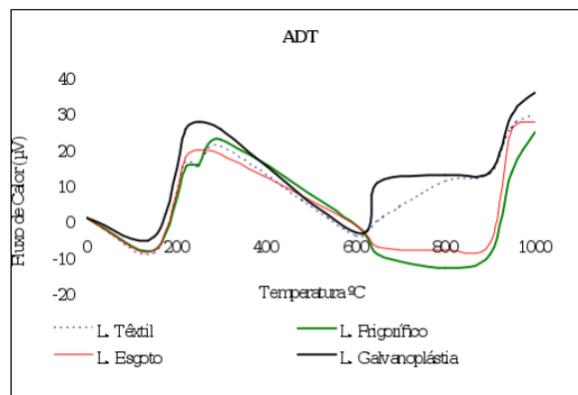


Figura 2. Análise térmica diferencial das amostras de lodo, combustão em fluxo de ar.

Na figura 2, o pico exotérmico começa em 180 °C, apresentando dois estágios para o lodo têxtil e galvanico. O lodo galvanico atingiu o primeiro pico em 92 °C e o segundo em 443 °C.

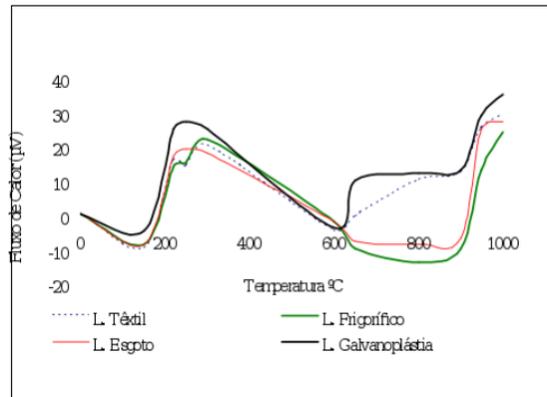


Figura 3. Análise térmica diferencial para as amostras de lodo, pirólise em fluxo de ar.

Na figura 3, pode ser observado que abaixo de 170 °C ocorreu um pico endotérmico, para as quatro amostras, devido ações de desidratação. O pico exotérmico ocorreu para as quatro amostras entre 180 a 560°C, atingindo o ápice em 250°C, 309°C, 312°C e 252°C para lodo de galvanoplastia, frigorífico, têxtil e esgoto, respectivamente. A partir de 550 °C ocorreu novamente a fase endotérmica. O estágio exotérmico voltou a ocorrer para o lodo galvanico a partir de 650 °C, em dois estágios. O lodo de esgoto e de frigorífico tiveram comportamento semelhante.

Biagini et al. [26], no estudo da pirólise de lodo de esgoto, atribuíram as perdas de massa ocorridas a temperaturas inferiores a 600°C à degradação térmica da matéria orgânica, e as perdas ocorridas acima de 600°C à decomposição da matéria inorgânica, como carbonato de cálcio, por exemplo.

Para Francioso et al. [24], a decomposição térmica de componentes termolábeis da matéria orgânica (proteínas e grupos carboxila) produz reações exotérmicas bastante significativas em aproximadamente 300°C.

Observando a figura 4, existe uma tendência geral de decomposição térmica, com perdas de massa de aproximadamente 2% até 150 °C. O lodo de galvanoplastia perdeu 30% aos 500 °C e 44% aos 1000 °C. O lodo de esgoto, têxtil e frigorífico perderam, respectivamente, 35%, 41%, 38% em 500°C e 40%, 50%, 50% em 1000 °C.

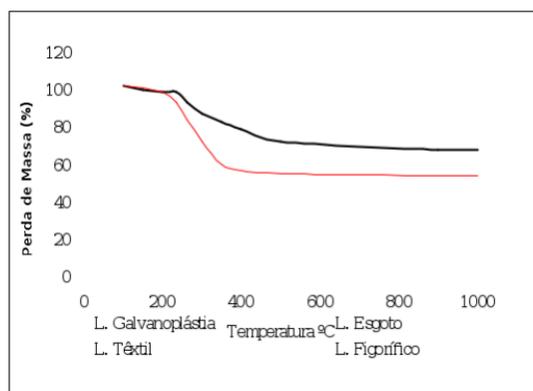


Figura 4. Análise termogravimétrica, pirólise em fluxo de ar.

Na figura 5, são apresentados os picos cromatográficos obtidos na análise de bio-óleo produzido a partir do lodo têxtil. As substâncias identificadas foram: 1 - dimetóxi benzaldeído; 2 - ácido hexadienoico; 3 - C4 ciclohexano; 4 - hidrocarboneto saturado; 5 - alil metóxi fenol; 6 - dimetóxi fenol; 7 - C1 metóxi fenol; 8 - dimetóxi hidroxí acetofenona; 9 - hidrocarboneto insaturado; 10 - dimetil ftalato (DMP); 11 - alil dime-tóxifenol; 12 - fenol e 13 - di-isso-decil ftalato (DIDP).

O bio-óleo produzido a partir a partir de lodo de esgoto (Figura 6) apresentou a seguinte composição: 14 - dimetil ftalato (DMP); 15 - dimetóxi benzaldeído; 16 - dihidro metóxfenil butilamina; 17 - C2 ciclopentenona; 18 - naftaleno; 19 - 2,2,4'-triclorobifenil; 20 - alil C2 benzeno; 21 - dietil ftalato (DEP); 22 - fenol; 23 - di-(2-etil-exil) ftalato (DEHP); 24 - di-isso-ftalato (DIBP); 25 - di-isso-ftalato (DIBP); 26 - hidrocarboneto insaturado e 27 acenaftileno.

Segundo a classificação de diferentes biomassas, proposta por Heikkinen et al. [28], o lodo frigorífico 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.

Os picos cromatográficos obtidos na produção do bio-óleo a partir do lodo de frigorífico são apresentados na figura 7. Os componentes identificados foram: 28 - C1 hidróxi ciclopentenona; 29 - Trihidroxifenil pentanona; 30 - dimetóxi hidroxí acetofenona; 31 - hidróxi dimetóxfenil etanona; 32 - C2 ciclopentenona, 33 - dodecanol; 34 - hidrocarboneto saturado; 35 - fenol; 36 - hidrocarboneto insaturado; 37

- trimetóxi acetofenona; 39 - trimetóxi benzeno; 40 - C1 trimetóxi benzeno; 41 - alil dimetóxi fenol e 42 - dihidro metóxi fenil butilamina.

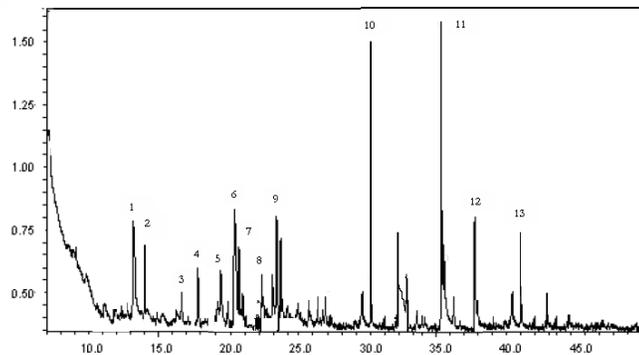


Figura 5. Cromatograma da fração bio-óleo obtida do lodo têxtil.

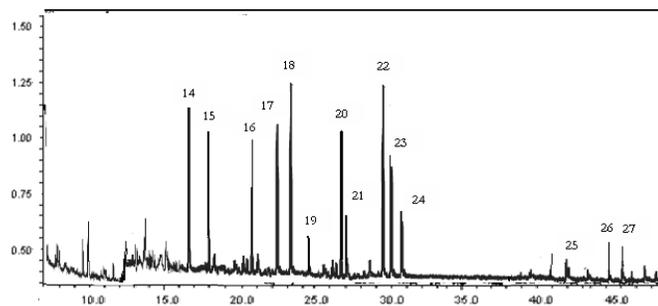


Figura 6. Cromatograma da fração bio-óleo obtida do lodo de esgoto.

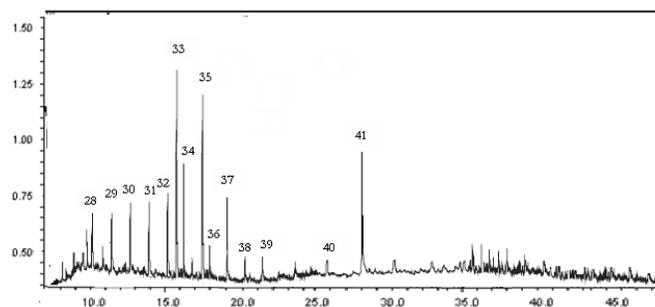


Figura 7. Cromatograma da fração bio-óleo obtida do lodo de frigorífico.

A presença de alguns compostos altamente oxigenados como, por exemplo, o composto trihidróxi fenil pentanona, representado pelo pico 29 (figura 7) provavel-

mente é decorrente de reações radiculares secundárias, que também são responsáveis pela formação de compostos oxigenados de menor peso molecular [27, 30].

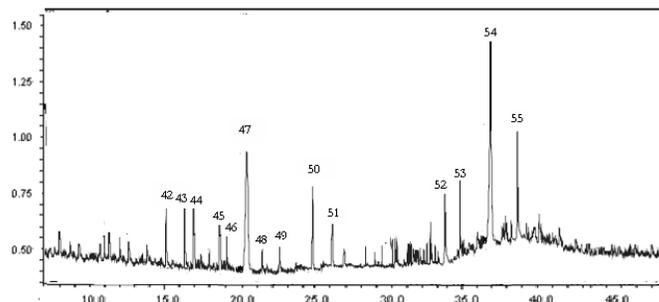


Figura 8. Cromatograma da fração bio-óleo obtida do lodo de galvanoplastia.

Na figura 8, são apresentados os picos cromatográfico obtidos da fração bio-óleo produzido a partir do lodo de galvanoplastia: 42 - nonilfenol etoxilado; 43 - pireno; 44 - pentanoamina; 45 - indol; 46 - carbazol; 47 - di-isso-ftalato (DIBP); 48 - alil metóxi fenol; 49 - hidrocarboneto insaturado; 50 - dodecanol; 51 - dihidro metóxiifenil butilamina; 52 - alil dimetóxiifenol; 53 - 2,2,4'-triclorobifenil; 54 - nonilfeno e 55 - hidrocarboneto saturado.

Os componentes dos bio-óleos pelos diferentes lodos foram relacionados na tabela 4. Observou-se que a formação de cetonas prevaleceu na composição do bio-óleo produzido a partir do lodo de frigorífico, enquanto que para o bio-óleo de lodo de esgoto prevaleceu a formação de ftalatos e hidrocarbonetos aromáticos.

O lodo têxtil apresentou em sua composição compostos fenólicos, indicando o potencial para produção de resinas fenólicas. Nesse caso, seria interessante considerar esses pirolisados com uma fração mais rica em tais compostos ou, ainda, considerar a modificação do processo pirolítico para o mesmo fim. Este tipo de prática simplificaria a destinação desses materiais para um mesmo sítio industrial [15].

Shen e Zhang [10] realizaram a pirólise de uma mistura de lodo de esgoto (80%) com lixo urbano (20%) a 500°C e obtiveram 17% de óleo pirolítico com poder calorífico de 33 MJ/kg e propriedades similares às do óleo diesel. O bio-óleo obtido apresentou em sua composição hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, juntamente com mais de 200 compostos identificados com alto valor energético [30].

Tabela 4. Composição dos bio-óleos produzidos a partir de lodo têxtil, galvanoplastia, frigorífico e esgoto.

Substâncias	Classe	LG	LE	LT	LF
Ácido hexadienoico	Ácido			X	
Dodecanol	Álcool	X			X
Dimetóxi benzaldeído	Aldeído		X	X	
Nonilfenol	Alquilfenóis	X			
Nonilfenol etoxilado	Alquilfenóis	X			
C1 hidróxi ciclopentenona	Cetona				X
C2 ciclopentenona	Cetona		X		X
Hidróxi dimetóxiifenil etanona	Cetona				X
Trihidroxifenil pentanona	Cetona				X
Dimetóxi hidroxí acetofenona	Cetona			X	X
Trimetóxi acetofenona	Cetona				X
Trimetóxi benzeno	Éter				X
C1 trimetóxi benzeno	Éter				X
Fenol	Fenol		X	X	X
Dimetóxi fenol	Fenol			X	
Alil metóxi fenol	Fenol	X	X	X	
C1 metóxi fenol	Fenol			X	X
Alil dimetóxiifenol	Fenol		X		X
Dimetil ftalato (DMP)	Ftalatos		X	X	
Dietil ftalato (DEP)	Ftalatos		X		
Di-isso-ftalato (DIBP)	Ftalatos	X	X		
Di-isso-decil ftalato (DIDP)	Ftalatos		X	X	
Di-(2-etil-exil) ftalato (DEHP)	Ftalatos		X		
Hidrocarboneto insaturado	Hidrocarboneto	X	X	X	X
Hidrocarboneto saturado	Hidrocarboneto	X	X	X	X
C4 ciclohexano	Hidrocarboneto			X	
Naftaleno	Hidrocarboneto aromático		X		
Alil C2 benzeno	Hidrocarboneto aromático		X		
Acenaftileno	Hidrocarboneto aromático		X		
Pireno	Hidrocarboneto aromático	X	X		
Pentanoamina	Nitrogenado	X	X		
Indol	Nitrogenado	X			
Carbazol	Nitrogenado	X			
Dihidro metóxiifenil butilamina	Nitrogenado	X	X		X
2,2,4'-triclorobifenil	Policlorados de bifenilas	X	X		

O tratamento térmico por pirólise é uma alternativa ambientalmente correta a ser empregada no reaproveitamento de bio-sólidos. As frações, líquida e gasosa, obtidas durante o processo, apresentam elevados poderes caloríficos que podem ser reaproveitados no próprio processo pirolítico. O resíduo sólido, gerado durante o processo,

também pode ser reaproveitado na construção civil [30].

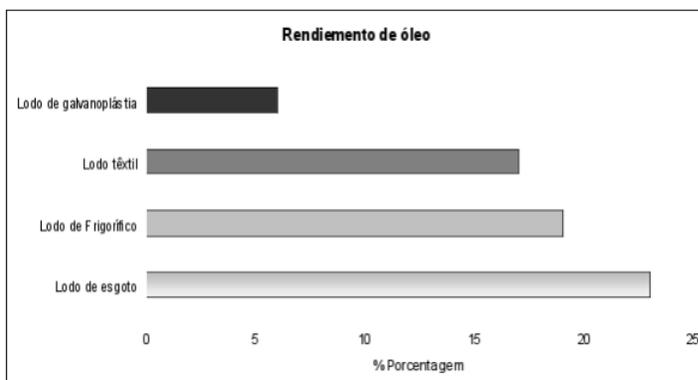


Figura 9. Rendimento de óleo referente as amostras de lodo.

O lodo de esgoto (Figura 9) obteve o maior rendimento de 23%. Este alto rendimento pode ser devido a grande quantidade de lavanderias instalada no município de Americana, pois elas descartam o esgoto na rede e pagam para o Departamento Ambiental de Esgoto (DAE) para tratá-lo. O rendimento em bio-óleo depende da técnica de pirólise utilizada, dos parâmetros operacionais e da origem/tipo de biomassa [31-33].

#### 4 Conclusão

Os resultados indicaram que o lodo de esgoto doméstico procedente do município de Americana, de galvanoplastia, têxtil e de frigorífico apresentaram poder calorífico superior a  $16,2 \text{ MJ.Kj}^{-1}$ , valor calorífico da madeira úmida, isto mostra para as organizações que o lodo pode gerar calor igual ou superior à madeira.

Os lodos de esgoto doméstico, têxtil e de frigorífico apresentaram conteúdo de sólidos totais similares, enquanto que o lodo de galvanoplastia teve uma diferença significativa (28,35%) em relação ao lodo de frigorífico.

A porcentagem de enxofre foi baixa para todas as amostras, contribuindo para a redução de emissões gasosas poluentes durante um processo de combustão.

O lodo tem toda característica de ser uma alternativa futura para geração de energia, onde propiciaria a minimização do impacto de sua destinação final. Energia esta que poder ser procedente do bio-óleo ou da queima.

Foram produzidos bio-óleo com rendimento de (23%) esgoto doméstico, (19%) lodo de frigorífico, (17%) lodo têxtil e (6%) lodo de galvanoplastia.

## Referências

- [1] FRITZ, A. G. N. C.; VIEIRA, G. E. G.; SANTOS JUNIOR, R. K. Reaproveitamento e caracterização do lodo de esgoto para produção de energia renovável. *Biomassa & Energia*, v. 4, n. 2, p. 121-130, 2011.
- [2] CAMPREGHER, N. Estudo da viabilidade da incorporação do lodo da estação de tratamento de efluentes da indústria de papel, celulose e aparas em material cerâmico. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- [3] AMBIENTE BRASIL. Biomassas: disponível em <http://www.ambientebrasil.com.br>. Acesso em 21/04/2013.
- [4] PASQUINI, N. C. Análise da concentração de metais no reservatório da Lagoa do Piva. *Revista Educação em Ação*, n. 46, 2013. Disponível em: <http://www.revistaea.org/search.php?resultado=1&palavra=PASQUINI&exemplar=all>. Acessado em: 04/04/2014.
- [5] PASQUINI, N. C. Educação Ambiental no controle de *Aedes aegypti*, uma estratégia de combate e prevenção. *Revista Educação em Ação*, 2012. Disponível em: <http://www.revistaea.org/search.php?resultado=1&palavra=PASQUINI&exemplar=all>. Acessado em: 04/04/2014.
- [6] CARVALHO, J. A.; MCQUAY, M. Q. Princípios de Combustão Aplicada. Florianópolis: UFSC, 2007.
- [7] DE SENA, R. F. Avaliação da biomassa obtida pela otimização da flotação de efluentes da indústria de carnes para geração de energia. Dissertação de Mestrado. EQA/UFSC, Florianópolis, 2005.

- [8] VASQUES, A. R. Caracterização de adsorventes obtidos por combustão e pirólise de lodo residual e aplicação no tratamento de efluentes têxteis. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina. 2012.
- [9] MAHER, K. D.; BRESSLER, D. C. Production of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. *Bioresource Technol*, v. 98, p. 2351-2368, 2007.
- [10] SHEN, L.; ZHANG, D. Low- temperature pyrolysis of sewage sludge and putrescible garbage for fuel oil production. *Fuel*, v. 86, p. 1-7, 2004.
- [11] FONTS, I.; GEA, G.; AZUARA, M.; ÁBREGO, J.; ARAUZO, J. Sewage sludge pyrolysis for liquid production: A review. *Renew Sust Energ Rev*, v. 16, p. 2781-2805, 2012.
- [12] HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A.. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering. *Chemical Reviews*, v. 106, n. 9, p. 4044-4098. 2006.
- [13] BRIDGWATER, A. V.. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chem Eng J*, v. 91, n. 2-3, p. 87-102. 2003.
- [14] AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA - ANEEL. Disponível em: [http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/05-Biomassa\(2\).pdf](http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/05-Biomassa(2).pdf) . Acesso em: 14/06/2014.
- [15] BORGES, F.; SELLIM, N.; MEDEIROS, S. H. W. Caracterização e avaliação de lodos de efluentes sanitário e industrial como biomassa na geração de energia. *Ciência & Engenharia*, n. 17, v. 27, 2008.
- [16] MOCELIN, C. Pirólise de lodo de esgoto sanitário: produção de adsorventes e óleos combustíveis. Dissertação. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba, 2007.

- [17] POKORNA, E.; POSTELMANS, N.; JENICEK, P.; SCHREURS, S.; CARLEER, R.; YPERMAN, J. Study of bio-oils and solids from flash pyrolysis of sewage sludges. *Fuel*, v. 88, p.1344-1350, 2009.
- [18] BARROS, H. S.; MAIA, C. E. M.; SOUZA, L. D. Extração do óleo presente na espuma de esgoto para uso na produção de biodiesel. *Química: ciência, tecnologia e sociedade*. v. 2, n. 1, 2013.
- [19] FACCINI, C. S. Obtenção de bio-óleos por pirólise de resíduos da indústria de celulose e sua caracterização por cromatografia gasosa. Tese de Doutorado. Universidade Federal do rio Grande do Sul, RS, 2012.
- [20] VIRMOND, E. Aproveitamento do lodo de tratamento primário de efluentes de um frigorífico como fonte de energia. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2007.
- [21] CORREIA, J. E. Caracterização físico-químico e microbiológica do lodo gerado na estação de tratamento de esgoto Contorno. Feira de Santana, BA. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Feira de Santana, Feira de Santana, BA, 2009.
- [22] MACEDO, J. C. F. Análise térmica e ambiental da queima do lodo primário da fabricação de papel e celulose em caldeira de biomassa à grelha. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Itajubá, MG, 2006.
- [23] ARAUTERM. Tabelas Técnicas. Disponível em: <[http://www.arauterm.com.br/tabelas\\_combustiveis.html](http://www.arauterm.com.br/tabelas_combustiveis.html)> Acesso em: 25/04/2014.
- [24] BURGER, L. W.; HERSELMAN, J. E.; MOODLEY, P. Guidelines for the utilization and disposal of wastewater sludge: Volume 5 – Thermal treatment and commercial products. Republic of South Africa: WRC Report, 2008.
- [25] GÓMEZ-RICO, M. F.; FONT, R.; FULLANA A.; MARTÍN-GULLÓN, I. Thermogravimetric study of different sewage sludges and their relationship with the nitrogen content. *J Anal Appl Pyrolysis*, v. 74, p. 421–428, 2005.

- [26] ZHU, Y.; CHAI, X.; LI, H.; ZHAO, Y. Combination of combustion with pyrolysis for studying the stabilization process of sludge in landfill. *Thermochimica Acta*. v. 464, n. 1-2, p. 59-64, 2007.
- [27] FRANCIOSO, O.; RODRIGUESZ-ESTRADA, M. T. MONTECCHIO, D.; SALOMONI, C.; CAPUTO, A.; PALENZONA, D. Chemical characterization of municipal wastewater sludges produced by two-phase anaerobic digestion for biogás production. *J Hazard Mater*, v. 175, n. 1-3, p. 740-746, 2010.
- [28] HEIKKINEN, J.M.; HORDIJK, J.C.; DE JONG, W.; SPLIETHOFF, H. Thermogravimetry as a tool to classify waste components to be used for energy generation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. v. 71, n. 2, p. 883-900, 2004.
- [29] BIAGINI, E.; LIPPI, F.; PETARCA, L.; TOGNOTTI, L. Devolatilization rate of biomass and coal-biomass blends: an experimental investigation. *Fuel*. v. 81, n. 8, p. 1041-1050, 2002.
- [30] DEMIRBAS, A. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. *Energ Convers Manage*. v. 41, n. 6, p. 633-646, 2000.
- [31] SHEN, D. K.; GUN, S.; LUO, K. H.; WANG, S. R. FANG, M. X. Status and prospect of lignocellulosic bioethanol in China. *Bioresource Technology*. v. 101, n. 13, p. 4814-4819, 2010.
- [32] PEDROZA, M. M.; VIEIRA, G. E. G.; SOUSA, J. F.; PICKLER, A. C.; LEAL, E. R. M.; MILHOMEN, C. C. Produção e tratamento de lodo de esgoto – uma revisão. *Revista Liberato*, v. 11, n. 16, p. 149-160, 2010.
- [33] VIEIRA, G. E. G.; PEDROZA, M. M.; SOUZA, J. F.; PEDROZA, C. M. O Processo de pirólise como alternativa para o aproveitamento do potencial energético de lodo de esgoto – uma revisão. *Revista Liberato*, v. 12, n. 17, p. 81-95, 2011.

- [34] DANDIK, L. H.; AKSOY, A.; ERDEM-SENATALAR A. Catalytic conversion of used oil to hydrocarbon fuels in a fractionating pyrolysis reactor. *Energ Fuel*, v. 12, n. 6, p. 1148-1152, 1998.
- [35] FU, P.; HU, S.; XIANG, J.; LI, P.; HUANG, D.; JIANG, L.; ZHANG, A.; ZHANG, J. FTIR study of pyrolysis products evolving from typical agricultural residues. *J Anal Appl Pyrol*, v. 88, p. 117-123. 2010.
- [36] DEMIRAL, I.; AYAN, E. A. Pyrolysis of grape bagasse: Effect of pyrolysis conditions on the product yields and characterization of the liquid product. *Bioresource Technol.* v. 102, p. 3946-3951, 2011.