



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

JADER DE OLIVEIRA FERNANDES

**ESTUDOS DE MELHORIAS DO PROCESSO DE APROVEITAMENTO
DE RESÍDUOS DO TRATAMENTO DE ESGOTOS SANITÁRIOS PARA
GERAÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS**

FORTALEZA
2010

JADER DE OLIVEIRA FERNANDES

**ESTUDOS DE MELHORIAS DO PROCESSO DE APROVEITAMENTO
DE RESÍDUOS DO TRATAMENTO DE ESGOTOS SANITÁRIOS PARA
GERAÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS**

Monografia submetida à Coordenação do Curso de Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Eng^o José Airton de Mattos Carneiro Jr.
Co-orientador: Prof^o Msc.Fco. Murilo Tavares de Luna

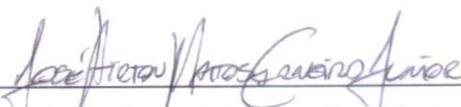
FORTALEZA
2010

JADER DE OLIVEIRA FERNANDES

**ESTUDOS DE MELHORIAS DO PROCESSO DE APROVEITAMENTO DE
RESÍDUOS DO TRATAMENTO DE ESGOTOS SANITÁRIOS PARA
GERAÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS**

Monografia submetida à Coordenação do curso de graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Aprovada em 09 de Dezembro de 2010.



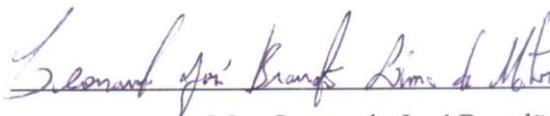
Eng^o José Airton de Mattos Carneiro Jr. (Orientador)

Universidade Federal do Ceará - UFC



Prof^o Msc. Francisco Murilo Tavares de Luna. (Co-orientador)

Universidade Federal do Ceará - UFC



Msc. Leonardo José Brandão Lima de Matos

Universidade Federal do Ceará - UFC

AGRADECIMENTOS

A Deus, em primeiro lugar, minha força maior, que me proporcionou coragem e determinação para realização desse trabalho.

Ao meu irmão Joel de Oliveira Fernandes, por sempre estar do meu lado.

A minha namorada Josy, pela presença nas etapas decisivas de minha vida, todo amor, carinho e incentivo para terminar esse trabalho.

Ao Professor Expedito Parente, pela oportunidade concedida, todo o ensinamento, amizade e até mesmo as conversas jogadas fora em sua sala.

Ao meu orientador Airton Carneiro, pela amizade, orientação, ensinamentos, conselhos de vida, paciência, dedicação e toda ajuda prestada.

A todos os professores da Engenharia Química pelos ensinamentos.

Ao meu orientador de iniciação científica Fabiano André e ao Leonardo, que sempre desenvolveram trabalhos ao meu lado.

Aos meus grandes amigos da faculdade Marcelo, Cesar, Hilder (Bééééé), Cícero, Felipe (Coxas), Rodrigo, Anderson (Lidinha), Caio, e aos amigos que não são da faculdade Bruno Lemos, Derson, Adriano Lemos, André (Veia), Adeildo Sombra e André Leano.

A galera da minha Banda Criogêneses Paulão da regulagem, Davi, Edberto e Adriano.

A minha amiga Luciana que sempre se preocupou comigo.

Aos demais amigos da graduação.

A todos os meus familiares pela força e confiança na realização desse trabalho.

A todos que contribuíram direta e indiretamente na minha caminhada.

"Todas as flores do futuro estão nas sementes de hoje."

(Provérbio Chinês)

RESUMO

ESTUDOS DE MELHORIAS DO PROCESSO DE APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DO TRATAMENTO DE ESGOTOS SANITÁRIOS PARA GERAÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

Este trabalho apresenta um estudo sobre o aproveitamento de resíduos sólidos para geração de biocombustíveis, por ser este um tema relevante atualmente, devido ao crescimento acelerado do setor de energias renováveis no Brasil e no mundo. O trabalho é um estudo complementar aos desenvolvimentos previamente realizados por pesquisadores da Universidade Federal Fluminense (UFF). Os estudos foram realizados visando a produção de combustíveis renováveis na faixa do diesel e gasolina utilizando como matéria prima resíduos do tratamento de esgotos sanitários. A Conversão a Baixa Temperatura (CBT) é um processo de pirólise lenta que consiste em uma reação de craqueamento em temperaturas moderadas (300-400°C), atmosfera livre de oxigênio e longos tempos de residência (1 a 2 horas). Para o processo CBT foram propostas melhorias no que diz respeito às condições de temperatura e outras variáveis do processo a fim de conseguir atingir o objetivo proposto para o CBT, que não foi alcançado por seus mentores. As modificações propostas ao processo foram simuladas no software HYSYS para verificar a possibilidade de obtenção de biocombustíveis na faixa do diesel, através de uma coluna de destilação, pois os dados obtidos em estudos anteriores para o CBT mostravam a presença somente de hidrocarbonetos na faixa de C11 a C28. Os dados obtidos da simulação revelaram que o rendimento do diesel no processo CBT original é baixo, a cada 1 tonelada de resíduo seco (Lodo seco) processado, apenas 62,6 Kg de diesel seriam obtidos. Portanto foram propostas melhorias para obter um processo com maior rendimento de óleo e que este contivesse hidrocarbonetos mais leves na faixa do diesel e gasolina.

PALAVRAS-CHAVES: Biocombustíveis, Pirólise, Conversão a Baixa Temperatura.

ABSTRACT

STUDIES OF IMPROVEMENT FOR BIOFUELS GENERATION OF WASTE TREATMENT PROCESS.

This work presents a study on solid waste recycling for biofuels generation, due is actually a relevant topic to renewable energy sector growth accelerated in Brazil and worldwide. The study is a complement to developments previously conducted by Universidade Federal Fluminense (UFF) researchers. The studies were carried out on renewable fuels production in diesel and gasoline range using waste as raw material in wastewater treatment. Low Temperature Conversion (CBT) is a slow pyrolysis process that consists of a cracking reaction at moderate temperatures (300-400 °C), oxygen-free atmosphere and long residence times (1-2 hours). For CBT process improvements have been proposed with respect to temperature and other process variables in order to achieve the objective proposed for CBT, which wasn't achieved by their mentors. Changes proposed to the process were simulated in HYSYS software to verify the possibility of obtaining biofuels in diesel range, because data obtained in previous studies for CBT showed only the presence of hydrocarbons in C₁₁ to C₂₈ range. Data obtained from simulation revealed that diesel yield in original CBT process is low, every one ton of dry material (dry sludge) processed, only 62.6 kg of diesel would be obtained. So improvements have been proposed for a process with the highest oil yield and that these lighter hydrocarbons contained in diesel and gasoline range.

KEYWORDS: pyrolysis, biofuels, low temperature conversion.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1: Principais desafios tecnológicos da humanidade..... | 14 |
| Figura 2: Crescente competitividade do Petróleo químico com o Petróleo energético..... | 15 |
| Figura 3: Reator de prato rotativo..... | 22 |
| Figura 4: Reator de cone rotativo..... | 23 |
| Figura 5: Reator da unidade piloto para testes de pirólise rápida UNICAMP..... | 25 |
| Figura 6: Forno de alvenaria para produção de carvão vegetal..... | 26 |
| Figura 7: Mecanismo de reação da Pirólise dos triglicerídeos..... | 27 |
| Figura 8: Decomposição de triglicerídeos na Pirólise (Chang e Wan, 1947)..... | 28 |
| Figura 9: Esquema do processo CBT..... | 32 |
| Figura 10: Cromatograma da fração D da extraída do óleo de pirólise do CBT do lodo..... | 34 |
| Figura 11: Esqueleto básico de um esteróide à esquerda e a molécula de colestano à direita.. | 36 |
| Figura 12: Simulação de uma destilação no Processo CBT no Software Hysys..... | 38 |
| Figura 13: Composição da Saída do Reator..... | 39 |
| Figura 14: Composição do Condensado..... | 40 |
| Figura 15: Composição dos gases não condensáveis..... | 41 |
| Figura 16: Composição do Bio-Óleo..... | 42 |
| Figura 17: Composição do topo da Coluna..... | 43 |
| Figura 18: Composição do fundo da coluna..... | 44 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1: Composição média do lodo de estação de tratamento de efluentes (ETE) no Brasil, 2001..... | 18 |
| Tabela 2: Composição do óleo pirolítico obtido a 525°C e tempo de residência do gás de 1,5s. (Shen <i>et al.</i> 2003)..... | 30 |
| Tabela 3: Dados percentuais dos produtos obtidos no processo CBT..... | 33 |
| Tabela 4: Rendimentos obtidos da extração ácido-base do óleo de pirólise obtido da CBT do lodo. (Silva, 2010)..... | 34 |
| Tabela 5: Substâncias identificadas por CG-MS da fração D da extração ácido-base do óleo de pirólise da CBT do lodo..... | 35 |
| Tabela 6: Resultados obtidos das misturas de óleo de pirólise do lodo com o diesel comercial. Silva (2010)..... | 37 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CBT: Conversão a Baixa Temperatura

CGMS: Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectro de Massa

DBO: Demanda bioquímica de oxigênio

DQO: Demanda química de oxigênio

ETE: Estação de tratamento de efluentes

H-RMN: Ressonância Magnética Nuclear

NREL: National Renewable Energy Laboratory

RDF: Combustíveis sólidos derivados de resíduos

RTP: Processo térmico rápido

SST: Teor de sólidos em suspensão ou sólidos suspensos totais

SUMÁRIO

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÃO..... | 11 |
| 2 | OBJETIVOS..... | 13 |
| 3 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 14 |
| | <i>3.1. Uma visão geral.....</i> | <i>14</i> |
| | <i>3.2. Tratamento do esgoto sanitário e seus resíduos.....</i> | <i>15</i> |
| | 3.2.1. Tratamento Aeróbio..... | 16 |
| | 3.2.2. Tratamento Anaeróbio..... | 16 |
| | <i>3.3. Lodo de Esgotos Sanitários.....</i> | <i>17</i> |
| | <i>3.4. Pirólise.....</i> | <i>19</i> |
| | <i>3.5. Tipos de Pirólise.....</i> | <i>20</i> |
| | <i>3.6. Tecnologias para Pirólise Rápida.....</i> | <i>21</i> |
| | <i>3.7. Tecnologias de Pirólise em desenvolvimento.....</i> | <i>25</i> |
| | <i>3.8. A Carbonização da Madeira.....</i> | <i>26</i> |
| | <i>3.9. Pirólise de Lodo.....</i> | <i>26</i> |
| 4 | PROCESSO ATUAL..... | 32 |
| 5 | ESTUDO DE MELHORIAS DO PROCESSO ATUAL..... | 38 |
| 6 | CONCLUSÕES..... | 45 |
| 7 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 46 |

1 INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÃO

O conhecimento aprofundado de tecnologias de energias renováveis é indispensável frente à problemática ambiental que o planeta vem passando. Além disso, tem-se enfrentado a escassez das fontes fósseis e a migração dessas para o setor petroquímico devido à maior agregação de valores dos produtos, gerando uma necessidade de novas matérias primas para geração de energia. Levando em consideração também a poluição ambiental causada pelos resíduos sólidos urbanos, é indispensável o estudo de alternativas para esse tema, de sorte a encontrar uma tecnologia que englobe a resolução de todos esses problemas apresentados diminuindo, assim, os impactos ambientais no nosso planeta.

Dentre as tecnologias de energias renováveis, as mais estudadas atualmente são a tecnologia eólica, a tecnologia de biocombustíveis através de oleaginosas, a tecnologia de uso da biomassa para geração de energia elétrica, tecnologia de energia solar, dentre outras. Nesse trabalho será abordada, em específico, uma nova tecnologia que vem sendo estudada na Universidade Federal Fluminense (UFF), esta é conhecida como CBT (Conversão a Baixa Temperatura).

O CBT consiste na conversão de resíduos do tratamento de esgotos sanitários, mais especificamente o lodo, em três produtos conhecidos como bio-óleo e bio-carvão e bio-gás, que podem ser usados para geração de energia elétrica dentre outras utilidades. (Silva, 2010)

No tratamento do esgoto sanitário, o lodo é o principal subproduto, em termos de volume (Gaspar, 2003). A natureza do lodo depende do processo empregado no tratamento do esgoto e da fonte geradora. É geralmente formado por uma mistura complexa de sólidos de origem mineral e orgânica, que foram alterados por processos químicos, físicos ou biológicos. Sua qualidade é muito variável, pois o uso indiscriminado de diversos produtos químicos, incluindo-se aqueles empregados na higiene humana, modifica as características do lodo. Então, o lodo pode conter significativas quantidades de substâncias tóxicas tais como metais pesados, substâncias orgânicas e microorganismos patogênicos (Jindarom *et al.*, 2007), sendo que cada componente do lodo tem seu próprio impacto ambiental.

Os lodos de esgotos são geralmente classificados de acordo com os estágios do tratamento em que foram originados, e desta forma são geralmente referenciados como primário, secundário ou digerido. O lodo primário é aquele originário do decantador primário, sendo um lodo altamente putrescível, gera odores desagradáveis e contém elevadas concentrações de patógenos (Miki, 1998).

O lodo secundário é aquele resultante da conversão biológica dos produtos solúveis do efluente primário, bem como partículas que escapam do tratamento primário. O lodo secundário é gerado nos processos de tratamento de lodos ativados, filtros biológicos etc. Os lodos primários e secundários podem ainda ser designados como não digeridos (bruto), pois, o lodo digerido, é o lodo bruto que sofre estabilização biológica, normalmente pela via anaeróbia. A digestão anaeróbia promove redução na concentração de sólidos voláteis com a conseqüente produção de gases tais como o gás carbônico e o metano (Miki, 1998).

A “eliminação do lodo” é um problema mundial, e a forma adotada para sua destinação deve ser realizada de acordo com as características do local onde é gerado (Tay *et al.*, 2001a, Martín *et al.*, 2003, Gascó *et al.*, 2005).

As tecnologias empregadas para a eliminação do lodo, assim como os danos ambientais, são influenciadas pela forma de como o produto é destinado. Dos resíduos atualmente tratados, os dois principais destinos são: a incineração e aterros industriais, acarretando sérios riscos sociais e ambientais. Diante do baixo custo e da elevada eficiência dos processos biológicos empregados no tratamento do esgoto sanitário, novas tecnologias estão surgindo com vistas a tornar o lodo uma matéria-prima interessante para a produção de combustíveis líquidos, sendo a pirólise uma destas alternativas. Entretanto, um estudo detalhado, envolvendo viabilidade técnica e econômica, bem como planejamento da produção e supervisão adequada do processo é de fundamental importância para garantir o sucesso de uma planta industrial de pirólise multiprodutos.

A pirólise é um método de reciclagem terciária, que consiste na reação de degradação térmica na ausência, ou com mínimo de oxigênio, de forma a agregar valor a produtos potencialmente poluidores.

Neste trabalho foram propostas modificações ao processo de Conversão a Baixa Temperatura a fim de se obter um maior rendimento de óleo, e que este fosse de melhor qualidade para a obtenção de combustíveis de maior valor agregado como gasolina e diesel.

2 OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho foi estudar o processo de Conversão a Baixa Temperatura (CBT) para produção de biocombustíveis a partir de resíduos do tratamento de esgotos sanitários.

Especificamente, foram realizados:

- Estudo das tecnologias de conversão de resíduos e biomassa em bio-óleo;
- Concepção geral do processo de CBT;
- Sugestão de melhorias ao processo CBT;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Uma visão geral

A humanidade tem enfrentado desafios que precisam urgentemente de soluções plausíveis, dentre estes podemos citar como os principais a conservação do meio ambiente, a produção de energia limpa e uma melhor mobilidade urbana. A Figura 1 apresenta os maiores desafios tecnológicos da humanidade nos últimos anos.

OS 3 GRANDES DESAFIOS PARA A HUMANIDADE:

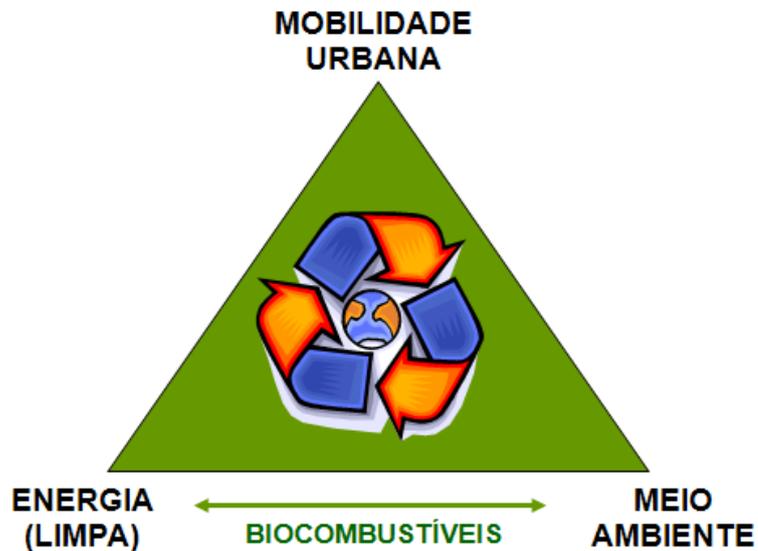


Figura 1: Principais desafios tecnológicos da humanidade.

A conservação do meio ambiente está diretamente ligada à produção de energia limpa. As tecnologias de energia limpa mais implantadas mundialmente em escala comercial são eólica, hidroelétrica, solar, biodiesel, biogás, etanol e biomassa, mas ainda é pouco para uma redução drástica da poluição ambiental. Para uma redução efetiva é necessário que se aumente a implantação dessas tecnologias em todo o mundo e o investimento das empresas em pesquisa e desenvolvimento de novas tecnologias.

Atualmente, é consenso internacional entre os especialistas que, por uma série de razões, o petróleo deverá migrar do setor energético para o setor químico e petroquímico. As principais razões referem-se às questões ambientais e a maior agregação de valores que oferecem o setor químico e petroquímico. A lacuna resultante dessa migração deverá ser preenchida pelas fontes energéticas limpas e renováveis disponíveis: energia eólica, energia

solar, os biocombustíveis, entre outros. Essa competitividade pode ser melhor visualizada de acordo com a Figura 2, ressaltando a inversão dos mercados que ocorre atualmente no mundo.

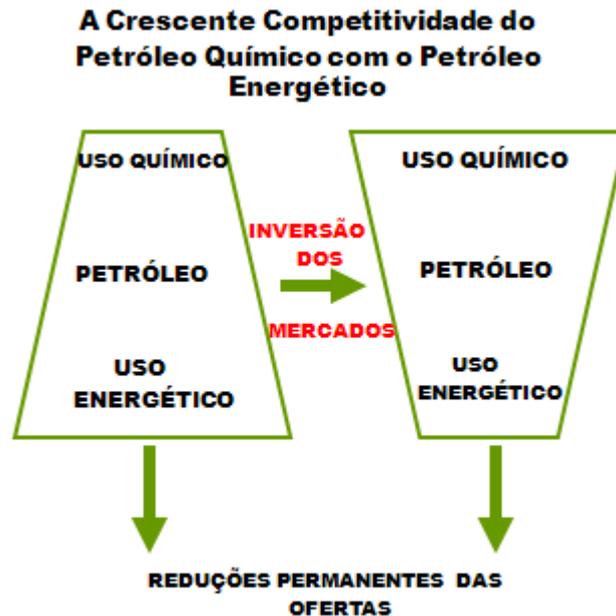


Figura 2: Crescente competitividade do Petróleo químico com o Petróleo energético.

Com a migração do setor, a competição entre diesel e biodiesel se torna cada vez mais desleal, pois é sabido que a produção de biodiesel tem enfrentado uma crise no Brasil devido o alto custo para produção do mesmo. O preço do biodiesel é maior que o preço do diesel e isso é explicado pela falta de matéria prima e o gasto com a mesma. Já no caso do petróleo, diariamente jorram milhares de metros cúbicos dos poços por todo o Brasil, tornando-se necessário o desenvolvimento de novas tecnologias para aumentar o uso e a competitividade dos biocombustíveis no setor dos transportes.

O presente trabalho aborda um estudo envolvendo a produção de biocombustíveis a partir de lodo de esgotos sanitários com a finalidade de não só reduzir impactos ambientais, mas também como forma de competição mercadológica frente aos combustíveis fósseis.

3.2. Tratamento do esgoto sanitário e seus resíduos

A base do tratamento do esgoto sanitário é a estabilização biológica que envolve a transformação parcial da matéria orgânica em um gás e na produção de um resíduo estabilizado com a ajuda das bactérias na ausência ou presença do oxigênio que conduz a estabilização anaeróbia ou aeróbia do lodo (Méndez *et al.*, 2005).

A escolha do sistema de tratamento depende das condições especificadas para a qualidade da água dos corpos receptores e qualquer projeto de sistema de tratamento deve ser, acima de tudo, baseado no conhecimento de diversas variáveis do esgoto a ser tratado, tais como a vazão, pH, temperatura, demanda bioquímica de oxigênio - DBO, demanda química de oxigênio - DQO, toxicidade e teor de sólidos em suspensão ou sólidos suspensos totais - SST.

3.2.1. Tratamento Aeróbio

A digestão aeróbia envolve a estabilização biológica de bio-sólidos em uma lagoa aberta ou fechada usando bactérias aeróbias, onde são reduzidos patógenos e odores.

Este sistema consiste num processo biológico para a decomposição da matéria orgânica degradável na presença de oxigênio livre e é praticado prioritariamente no tratamento do excesso de lodo das estações de lodos ativados ou de aeração prolongada, como também é usado em estações de pré-condicionamento. (Medeiros Filho, 2000).

A principal vantagem desse tipo de tratamento para a tecnologia estudada no presente trabalho é a maior produção de lodo em relação a outros tipos de tratamento.

3.2.2. Tratamento Anaeróbio

Tratamento anaeróbio de esgotos sanitários é o processo de digestão que resulta na transformação da matéria orgânica biodegradável, na ausência de oxigênio, com produção de metano e gás carbônico, deixando no efluente aquoso subprodutos como amônia, sulfetos e fosfatos.

O tratamento anaeróbio tem aumentado em aplicações e recebido importantes contribuições científicas, no intuito de aperfeiçoar este tipo de tratamento e apresentá-lo como alternativa tecnicamente viável e economicamente vantajosa sobre outros processos tradicionais. (Medeiros Filho, 2000)

O tratamento anaeróbio tem como vantagens o fato da degradação do material orgânico ser acompanhada da produção de energia na forma de metano, enquanto que a produção de lodo é muito menor se comparada com processos aeróbios (67% de anabolismo neste contra apenas 30% no anaeróbio, segundo Van Haandel, 1996), o que é ruim para a tecnologia a ser estudada nesse trabalho. Devido às baixas taxas de crescimento das bactérias anaeróbias tem-se redução dos custos de transporte, de tratamento e de disposição final do lodo.

3.3. Lodo de Esgotos Sanitários

Segundo Melo *et al.* (2001), o lodo de esgoto é o resíduo proveniente do tratamento das águas servidas (esgotos), e o objetivo de despoluí-las nos permite seu retorno ao ambiente sem que se tornem agentes poluidores. Em função da origem e do processo de obtenção utilizado, o lodo apresenta composição variável, sendo um material rico em matéria orgânica, em nitrogênio e em alguns micronutrientes. Segundo Journal of Water Environmental Management Institution (1989), o lodo de esgoto apresenta-se tipicamente com 98 % de água. Dos sólidos contidos, 70 a 80 % é matéria orgânica incluindo óleos e graxas. Podem ser encontradas quantidades consideráveis de contaminantes, refletindo as características do esgoto bruto do qual ele foi derivado. O volume de lodo gerado depende de alguns fatores, tais como: composição da água residuária a ser tratada; tipo de tratamento; grau de estabilização ou mineralização, e tipo de processo (Van Voorneburg e Van Veen, 1993).

O esgoto doméstico provém principalmente de residências, estabelecimentos comerciais, instituições ou quaisquer edificações que dispõem de instalação de banheiros, lavanderias e cozinhas. Compõe-se essencialmente da água de banho, excretas, papel higiênico, restos de comida, sabão, detergentes e águas de lavagem.

O lodo gerado do tratamento de esgoto doméstico é considerado contaminado dependendo da concentração de agentes organismos patogênicos e teor de metais pesados. Os organismos patogênicos são inerentes aos esgotos, e conseqüentemente aos lodos provenientes das ETEs (Estação de tratamento de efluentes).

Os lodos de estações de tratamento que recebem apenas efluentes domésticos contêm pequena quantidade de metais pesados provenientes da própria natureza dos resíduos e das canalizações. Porém, podem ocorrer descargas permitidas de efluentes industriais ou de ligações clandestinas na rede, aumentando a carga poluidora e concentrando assim, uma maior quantidade de metais pesados no lodo (Andreoli *et al.*, 1997). Andreoli *et al.* (2001) afirmam que existem poucos relatos de pesquisas realizadas no Brasil para quantificar a produção de lodo em unidades de tratamento de esgoto. Dentre elas pode-se destacar o estudo conduzido por Machado (2001) apud Andreoli *et al.* (2001) em 275 ETE's no território nacional. Considerando-se a população de 28.877.974 habitantes atendidos pelas 275 ETE's e a contribuição média per capita de 33 kg de sólidos suspensos totais (SST) por ano, a produção de lodo foi estimada neste estudo em 151.724 ton SST por ano.

O destino final do lodo gerado em ETE envolve estudos e decisões relativos ao seu condicionamento e estabilização, grau de desidratação, forma de transporte, eventual reuso,

eventuais impactos e riscos ambientais, e aspectos econômicos desta destinação. Entre as conseqüências de práticas inadequadas de disposição do resíduo, está a redução da eficiência técnica da ETE, a degradação dos recursos naturais e as conseqüências sobre o perfil sanitário da população.

Na Tabela 1 são apresentados resultados da composição média do lodo de ETE no Brasil.

Tabela 1: Composição média do lodo de ETE no Brasil, 2001.

| Parâmetros | Valor Médio no Brasil ⁽¹⁾ |
|--|--------------------------------------|
| pH | 11,6 |
| Material seco, MS (%) | 57,86 |
| Nitrogênio total, N (%) | 1,07 |
| Carbono total, C (%) | 12,56 |
| Relação C/N | 13,32 |
| Fósforo total, P ₂ O ₅ (%) | 0,26 |
| Potássio, K ₂ O (%) | 0,16 |
| Cálcio total, CaO (%) | 19,85 |
| Magnésio total, MgO (%) | 3,17 |
| Cádmio (mg/kg MS) | 0,57 |
| Zinco (mg/kg MS) | 28,99 |
| Cobre (mg/kg MS) | 73,73 |
| Cromo (mg/kg MS) | 28,11 |
| Mercúrio (mg/kg MS) | 0,52 |
| Níquel (mg/kg MS) | 18,06 |

Fonte adaptada: Malta, 2001 apud Andreoli et al, 2001.

(1) Tratamento Aeróbio

Segundo a Comunidade Européia, a aplicação de lodo gerado de tratamento de efluentes em culturas agrícolas tem sido largamente difundida na Europa, especialmente no Reino Unido, visando a redução de CO₂ na atmosfera. Porém, a presença de metais pesados constitui uma das principais limitações ao uso do lodo na agricultura. De modo geral, as concentrações de metais encontradas no lodo são muito maiores que as naturalmente encontradas em solos, daí a necessidade de avaliação dos riscos associados ao aumento desses elementos no ambiente em decorrência da aplicação desse resíduo, admitindo soluções combinadas de acordo com as características próprias da região em que se localizam as estações de tratamento, podendo abranger um âmbito apenas local ou regional (Jordão, 1995; Nascimento *et al.*, 2004).

O tratamento primário do esgoto tem como objetivo principal a remoção de sólidos em suspensão sedimentáveis e sólidos flutuantes. Após o tratamento preliminar, os sólidos em suspensão de maior peso contidos nos esgotos sedimentam-se e depositam-se ao fundo do

decantador, constituindo o lodo primário. Os sólidos sedimentados ao fundo da unidade são continuamente raspados e direcionados ao leito de acúmulo de lodo onde é secado a luz solar.

O processo de lodos ativados é o que geralmente gera lodo secundário, esse processo é constituído de duas unidades: o tanque de aeração e o decantador secundário. No tanque de aeração ocorre uma decomposição aeróbia do substrato orgânico solúvel e a formação de flocos biológicos para posterior sedimentação no decantador secundário. A elevada concentração de biomassa no tanque de aeração é mantida através da recirculação dos sólidos sedimentados no decantador secundário, possibilitando um aumento do tempo de residência no sistema e a garantia de uma elevada eficiência na remoção da matéria orgânica. Parcela dos sólidos sedimentados e não recirculados é removida do processo, o que caracteriza a produção excedente de lodo (lodo secundário). Da mesma forma que o lodo primário, o lodo secundário deve ser espessado, estabilizado e desidratado.

3.4. Pirólise

A Pirólise é uma tecnologia ambientalmente correta que permite, com um processo puramente térmico, a transformação de compostos e materiais orgânicos complexos em produtos mais simples. Na base do processo está o fato de que, à baixas temperaturas (450-500°C), os hidrocarbonetos de baixo peso molecular resultam mais estáveis do que os de alto peso molecular. Em tais condições, a afinidade química entre o carbono e o hidrogênio para formar o primeiro é maior do que para formar o segundo.

O aumento da temperatura provoca a perda de um átomo de H, que resulta na formação de um radical instável que se rompe numa molécula menor, estável, e outro radical, ou seja, a reação procede em cadeia. O aumento de temperatura favorece a geração de radicais e estes, instáveis, levam à aceleração de todas as reações à formação de produtos de baixo peso molecular e gases. O aumento de pressão não favorece essa reação, pois leva a formação de produtos estáveis com peso molecular mais elevado, limitando a formação de produtos gasosos. O processo que utiliza pressões elevadas é a tecnologia de Fischer-Tropsch, em que se utiliza gás de síntese para formar produtos com maior cadeia carbônica, podendo afirmar que o processo em estudo é o inverso quimicamente.

A pirólise dos hidrocarbonetos, ou dos materiais que contenham hidrocarbonetos é realizada em ambiente fechado, sem a presença de oxigênio ou ar.

Dependendo do material a se tratar e os produtos desejados, a temperatura da pirólise varia na ordem de 300°C – 600°C e a pressão da câmara ipobárica a qualquer bar. Para haver

produtos hidrocarbonetos a baixo peso molecular é preferível realizar a pirólise em pressões ipobáricas próximas à pressão atmosférica.

Ao contrário da gaseificação, onde temos uma combustão parcial, a pirólise é um processo de “craking”, pirolização dos hidrocarbonetos, que na prática significa dizer volume menor, qualidade mais alta de produto, e menor poluição.

Em geral, os materiais com que a pirólise trabalha são todos aqueles que contenham certa quantidade de material orgânico. Exemplos:

1. Lodo de Esgoto
2. Embalagens em madeira
3. Embalagens em material composto
4. Embalagens em material misto
5. Pneus fora de uso
6. Plástico
7. Madeira
8. Óleos residuais
9. RDF (Combustíveis sólidos derivados de resíduos)
10. Outros resíduos não bio-degradáveis

3.5. Tipos de Pirólise

Segundo Bridgwater (1999), os produtos da pirólise dependem do tipo da pirólise. Na pirólise lenta, temos uma maior produção de moléculas pesadas e, na pirólise rápida, uma maior produção de moléculas com peso molecular menor. As moléculas grandes provocam um aumento da viscosidade do bio-óleo, dificultando seu uso como combustível. Os óleos leves da pirólise rápida encontram muitas oportunidades de aplicação, fazendo deste processo um atrativo na atualidade. O bio-óleo leve pode ser separado em frações prontas para a obtenção de diversos produtos de interesse comercial, podendo ser considerada para tal a construção de uma bio-refinaria, se considerarmos o bio-óleo como um petróleo vegetal.

Atualmente o maior interesse dos países desenvolvidos em relação à pirólise está direcionado à obtenção de produtos líquidos, devido a elevada densidade energética e potencial para substituir combustíveis líquidos derivados do petróleo. Esta prática começa a ganhar destaque com a implementação comercial de produtos químicos e combustíveis líquidos, obtidos a partir da pirólise de diversos resíduos agroindustriais, nos Estados Unidos e Canadá, e de combustíveis líquidos e gás para a produção de potência na Europa.

As pesquisas têm demonstrado que as máximas quantidades de líquido pirolítico (bio-óleo) são obtidas operando o reator com elevadas taxas de aquecimento, moderadas temperaturas finais de pirólise e curtos tempos de residência, tanto da partícula de biomassa quanto dos produtos voláteis formados (fase vapor), visando minimizar as reações secundárias. Os processos pirolíticos que cumprem com estas condições são a pirólise rápida (flash ou fast pyrolysis) e ultra-rápida.

3.6. Tecnologias para Pirólise Rápida

A pirólise rápida de biomassa (mais especificamente madeira) pode ser realizada nos seguintes reatores:

1. Leito fluidizado (borbulhante e circulante)
2. Reator de prato rotativo (Pirólise ablativa)
3. Reator de cone rotativo (Pirólise ablativa)
4. Reator de vórtice (Pirólise ablativa)
5. Reator de pirólise a vácuo.

A separação e coleta dos líquidos pirolíticos é uma tarefa difícil, devido à natureza dos aerossóis contidos nos produtos voláteis. São vários os tipos de recuperadores utilizados para este propósito. Geralmente, todas as novas tecnologias combinam um sistema de resfriamento, que pode ser um condensador ou um “quencher” e um sistema de recuperação de aerossóis (entre os mais eficientes encontram-se os precipitadores eletrostático). Existem, também, outras possíveis configurações.

O reator de leito fluidizado borbulhante é a tecnologia mais utilizada para realizar a pirólise rápida de materiais lignocelulósicos. Um grupo de pesquisa da Universidade de Waterloo no Canadá desenvolveu o chamado processo Waterloo de pirólise rápida, que se baseia no leito borbulhante. Esta tecnologia tem sido aplicada com sucesso em muitos outros laboratórios. As capacidades das unidades variam desde 100 g/h até 250 kg/h. (Rocha *et al.*, 2004).

No Instituto de Química da Madeira (IWC) em Hamburg, Alemanha, este tipo de sistema foi testado em unidades de 100 kg/h.

A companhia Unión Fenosa possui uma planta instalada na Europa, trabalhando com um reator de leito fluidizado borbulhante com capacidade para 250 kg/h de biomassa. Esta planta está situada em Meirama, Espanha, a qual está integrada a um projeto de pesquisa da

União Européia. Os óleos são coletados por meio de resfriamento rápido (quenchers) com vários trocadores de calor situados para obter varias frações de líquidos.

Neste caso, os gases da pirólise são queimados e o calor liberado é usado para secagem de matéria-prima. Os gases quentes da queima são realimentados para o reator borbulhante.

O processo térmico rápido ENSYN (RTP) baseia-se no princípio de um leito fluidizado circulante. A unidade com capacidade de 650 kg/h está situada em Bastardos, Itália, e é parcialmente financiada pela União Européia. Uma planta em pequena escala com capacidade para 20 kg/h está operando no Technical Research Center (VTT), Espoo, Finlândia. A tecnologia RTP tem sido aplicada por empresas nos Estados Unidos e no Canadá para a produção comercial de “fumaça líquida” (fase aquosa do alcatrão, a qual contém produtos químicos conservantes e aromatizantes).

A pirólise ablativa pode ser considerada como um novo desenvolvimento na área de pirólise rápida. Nesta tecnologia os cavacos de madeira são prensados na superfície aquecida do reator por meio de um prato rotativo. Na superfície quente da madeira aparece um filme líquido o qual é removido por atrito, fazendo possível com que apareçam novas camadas de líquido. A Figura 3 apresenta um reator de prato rotativo e como é realizada a pirólise na madeira.

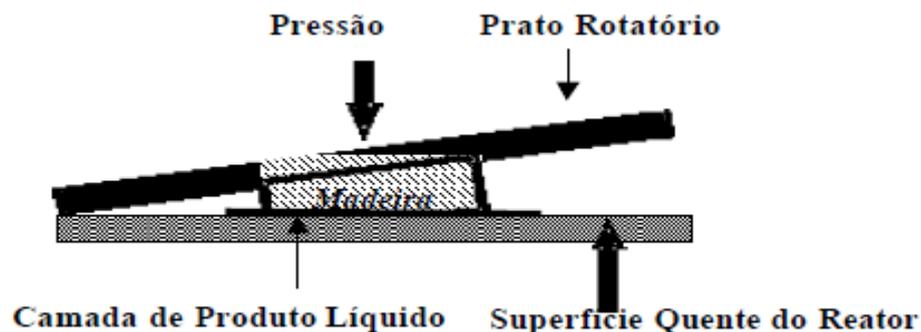


Figura 3: Reator de prato rotativo.

Na Aston University, em Birmingham, UK, um reator deste tipo está sob pesquisa e desenvolvimento, com capacidade de 1 a 2 kg/h (Bridgwater e Boocock, 1997).

A pirólise ablativa parece ser muito promissora para a sua aplicação industrial, devido a que a mesma satisfaz os requerimentos estabelecidos para a pirólise rápida, em virtude das elevadas taxas de aquecimento e de transferência de calor e massa, independente da prática comum de usar partículas grandes de biomassa (madeira).

O princípio do reator de cone rotativo, desenvolvido na Twente University, na Holanda, está baseado na rápida transferência de calor desde a superfície sólida de um cone rotativo para pequenas partículas de madeira, as quais são misturadas visando-se conseguir uma melhor transferência de calor com a areia ou um material cataliticamente ativo. Uma unidade de 50 kg/h foi testada com sucesso. Neste tipo de reator utilizam-se dois tipos de leitos fluidos. O primeiro é no interior do leito cônico e que permite uma conversão estagiada da partícula de biomassa. As partículas carregadas no leito são succionadas pela ação rotativa do cone, sendo que, a mistura de biomassa e material sólido se movimenta na forma de uma espiral ascendente ao longo das paredes do cone quente desde o fundo até o topo do reator (Figura 4).

O segundo leito fluido, que é o fluido de combustão, encontra-se ao redor do cone rotativo, e o mesmo contém areia e carvão vegetal. Entre os dois leitos fluidos existe uma conexão através de orifícios. As partículas de carvão que permanecem no segundo leito são queimadas, sendo a entalpia sensível utilizada para o aquecimento do próprio reator. O transporte da areia quente para o cone interior é realizada através de um pequeno duto. A vantagem de este sistema é que não é necessário um gás de arraste, e que a capacidade de saída dos sólidos (areia e biomassa) é muito elevada (3 kg/s). A desvantagem deste sistema é que se requerem partículas muito pequenas (200 micrômetros = 0,2 mm). A Figura 4 apresenta um esquema do reator de cone rotativo:



Figura 4: Reator de cone rotativo.

Os reatores do tipo de vórtice têm sido desenvolvidos para a pirólise de biomassa nesta última década no National Renewable Energy Laboratory - NREL, em Golden, Colorado, EUA. Pequenas partículas são forçadas, por meio de uma corrente de vapor a elevada velocidade, a girar na parede interior quente de um reator cilíndrico a 625°C. Em

concordância, a transferência de calor ocorre tanto por contato direto como por radiação entre as partículas e as paredes do reator. Os produtos líquidos e sólidos que se depositam na superfície durante a pirólise são removidos por atrito. As partículas sólidas que não foram completamente pirolisadas são recicladas e o carvão vegetal quente é separado por meio de ciclones. Importantes protótipos têm sido criticamente avaliados, o maior dos quais tem uma capacidade de 20 kg/h. As diversas atividades do NREL foram resumidas por Zernik (1997) e Diebold & Scahill (1997).

O processo a vácuo “Pyrocycling™” é um recente desenvolvimento do “Institute Pyrovac Inc.”, em Sainte-Foy, Canadá (Roy, 1997; Roy *et al.*, 1997a,b). Um sistema de agitação especial na câmara de pirólise a vácuo é aquecido fechando os contatos com os pratos quentes. O fato de usar sal fundido como meio de aquecimento proporciona uma efetiva transferência de calor. A vantagem é a rápida remoção dos voláteis desde o reator quente. A construção da primeira planta “Pyrocycling” na Europa foi anunciada para 1997. A operação sob determinadas condições técnicas deverá demonstrar a funcionalidade dos sofisticados detalhes técnicos do sistema, por exemplo, as válvulas ou comportas de entrada e saída.

Na Figura 5 está apresentado a foto do reator da unidade piloto para testes de pirólise rápida sendo desenvolvida na Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP. A fluidização do leito é realizada usando ar como agente de fluidização sendo que a pirólise seja realizada em ausência parcial de oxigênio. Aproximadamente 15% da biomassa alimentada são queimada no reator.

O reator apresenta capacidade para processar até 200 kg/h de biomassa vegetal base seca. Os principais produtos são o bio-óleo e finos de carvão.



Figura 5: Reator da unidade piloto para testes de pirólise rápida UNICAMP.

3.7. Tecnologias de Pirólise em desenvolvimento

Alguns tipos de reatores já são testados no mundo para realizar a pirólise rápida de biomassa: o reator de leito fluidizado borbulhante da empresa Wellman na Inglaterra com capacidade de alimentação de 250 kg/h de biomassa, com a mesma tecnologia também existem os reatores de 75 kg/h e 400 kg/h (em construção) da empresa Dynamotive e o de 20 kg/h da empresa RTI, ambas no Canadá. Vários reatores de leito transportado com capacidade de até 3.300 kg/h pertencentes à empresa americana Red Arrow, um de capacidade de 650 kg/h na empresa ENEL, na Itália e um de 20 kg/h no instituto VTT na Finlândia, todos fornecidos pela empresa canadense Ensyn. Um reator de leito circulante de capacidade de 10 kg/h de biomassa está operando na fundação CRES da Grécia. Um reator experimental de leito rotativo no instituto BTG na Holanda com capacidade de 250 kg/h e um outro em projeto de 2.000 kg/h. Dois reatores de pirólise ablativa, um no NREL, laboratório do governo americano e outro na Universidade de Aston na Inglaterra, ambos com capacidade de 20 kg/h de alimentação de biomassa. Um sistema de pirólise a vácuo de 3.500 kg/h pertence à empresa Pyrovac no Canadá.

3.8. A Carbonização da Madeira

Segundo Juvilar (1980), a carbonização da madeira é o mais antigo dos processos de pirólise de biomassa. A madeira, queimada em ambientes fechados, tornava-se preta e friável, produzindo um combustível que liberava pouca fumaça e gerava um calor mais intenso que a própria madeira. Começou-se assim, a produção de carvão vegetal para utilização como fonte de energia nas habitações sem enchê-las de fumaça

No Brasil, destacam-se os fornos de alvenaria, os quais são amplamente difundidos na produção de carvão vegetal. Geralmente estes fornos são construídos de tijolos comuns rejuntados com barro, o corpo possui um formato cilíndrico e o topo um formato de abóboda. Neste tipo de forno não é possível obter um controle rigoroso dos parâmetros de operação. A energia necessária para o processo é obtida através da queima parcial da madeira e o aquecimento se realiza internamente. Geralmente este tipo de forno não recupera os voláteis, os quais são emitidos na atmosfera (Juvilar, 1980; Rosillo-Calle, 1996). A Figura 6 a seguir esquematiza um exemplo de um forno de alvenaria, utilizado amplamente no Brasil.

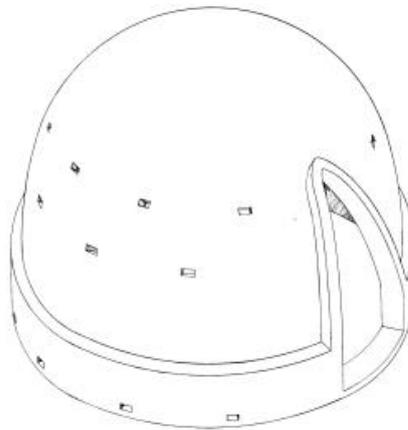


Figura 6: Forno de alvenaria para produção de carvão vegetal.

3.9. Pirólise de Lodo

A partir da década de setenta, com a crise de energia, a pirólise passou a ser exaustivamente estudada, pois, como processo, é um dos menos irreversíveis. Ela permite a recuperação de energia através da decomposição térmica dos detritos, como por exemplo, lodos de estação de tratamento de efluentes, em atmosfera controlada. O processo de pirólise

ou carbonização é o mais simples e mais antigo processo de conversão de um combustível (normalmente lenha) em outro de melhor qualidade e conteúdo energético (carvão, essencialmente) (Aneel, 2006).

O lodo de esgoto doméstico geralmente possui 18% de lipídios, destes 7% são triglicerídeos, também constituídos por ácidos carboxílicos de cadeia longa e hidrocarbonetos (Boocook *et al.*, 1992), então pode ser pirolisado. Não somente os hidrocarbonetos presentes no lodo podem ser pirolisados, mas também os lipídios podem ser pirolisados para a produção de combustíveis líquidos ricos em hidrocarbonetos e com potencial para substituir os derivados de petróleo. A partir da Figura 7 pode-se analisar um mecanismo provável da pirólise dos triglicerídeos (óleos e gorduras).

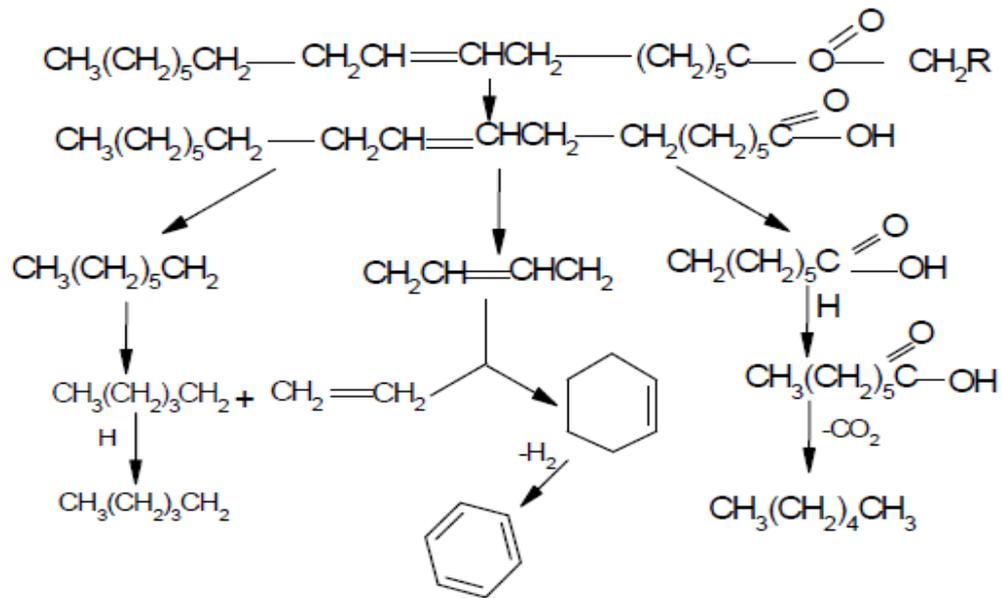


Figura 7: Mecanismo de reação da Pirólise dos triglicerídeos.

Os mecanismos das reações dos triglicerídeos durante a aplicação de calor podem ser resumidos em:

1. Pirólise da gordura (300°C), resultando na formação de ácidos graxos e de acroleína.
2. Reações de craqueamento (400°C - 500°C), produzindo hidrocarbonetos de cadeia curta.

Chang e Wan (1947) propuseram o mecanismo completo das reações de pirólise dos triglicerídeos, que incluem 16 tipos de reações. As etapas (6) e (11), são as principais

responsáveis pela formação dos hidrocarbonetos nos óleos pirolíticos. Podemos ver, de acordo com a Figura 8, os mecanismos:

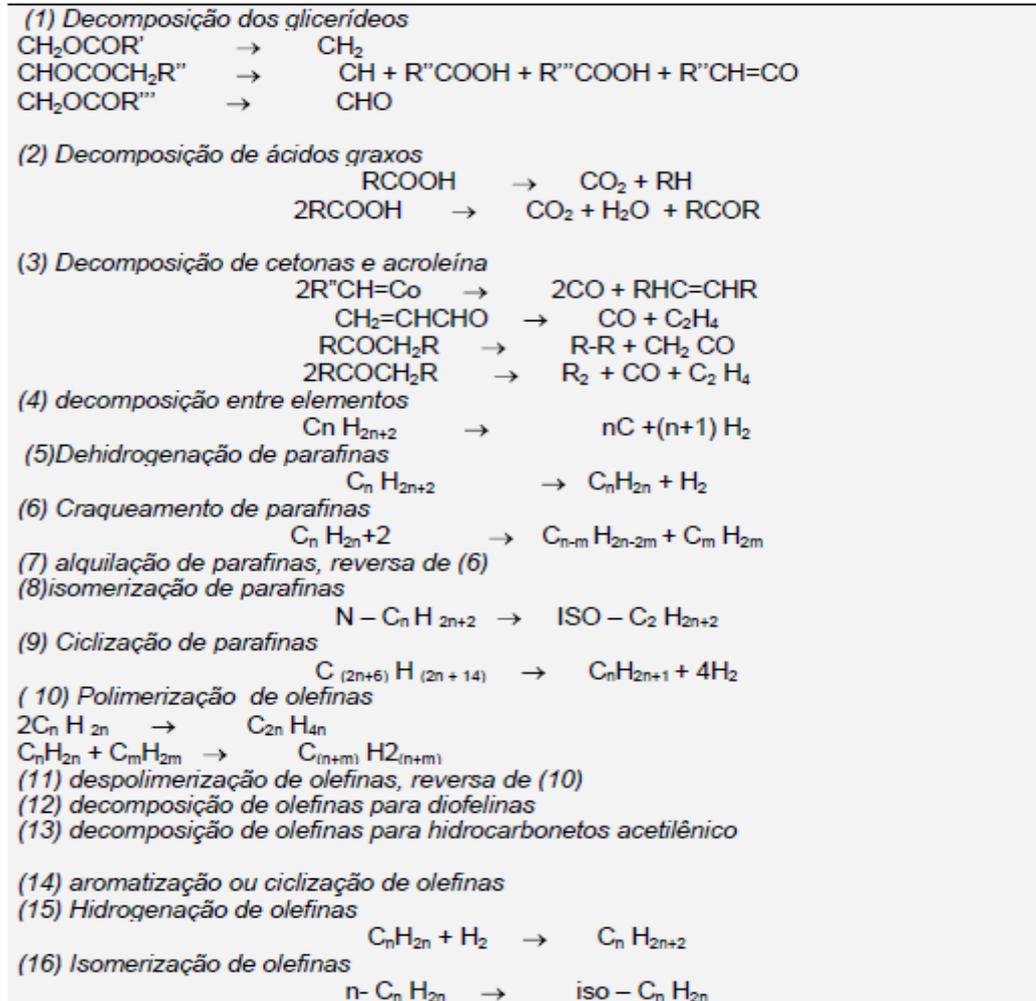


Figura 8: Decomposição de triglicerídeos na Pirólise (Chang e Wan, 1947).

Os produtos da pirólise dependem do tipo de material a tratar e dos parâmetros do processo, tais como a pressão e temperatura. Em geral, os produtos da pirólise podem ser:

- Gás – são hidrocarbonetos de baixo peso molecular e não condensáveis a pressão e temperatura ambiente.
- Líquidos – são na sua maioria hidrocarbonetos de peso molecular mais elevado na forma líquida a temperatura e pressão ambiente, e em quantidade menor água e outros condensados.
- Carbono – o carbono é o resíduo da pirólise dos hidrocarbonetos.

- Material inerte – o material inerte depende do conteúdo de material inerte no material a tratar com a pirólise, podendo ser vidro, metal, fibra, etc.

Shen e Zhang (2004) fizeram estudos de pirólise de uma mistura de lodo de esgoto (80%) com lixo urbano (20%) a 500°C, e obtiveram 17 % de óleo pirolítico de poder calorífico de 33 MJ/ kg e propriedades similares às do óleo diesel.

Suzuki *et al.* (1988) realizaram corridas de pirólise de lodo de esgoto (40-53% de matéria orgânica) em um reator contínuo de 500 kg/h em temperaturas da ordem de 270-300°C e pressões de 6-12 MPa, em intervalos de tempo de 0-60 minutos. Obtiveram óleos pirolíticos pesados com rendimento de 11-16% (livre de cinzas), que após a destilação apresentaram poder calorífico e viscosidade de 38 MJ/kg e 0,05 Pa.s respectivamente. Porcentuais de conversão e poder calorífico semelhantes, 11% e 37-39 MJ/kg, respectivamente, foram obtidos por Inque *et al.* (1996), que pirolisaram lodo de esgoto (48 % de matéria orgânica), em um reator com capacidade de cinco (5) toneladas/ dia (300°C e pressão 10 MPa).

Yokoyama *et al.* (1987) pirolisaram lodo de esgoto utilizando carbonato de sódio, como catalisador (0-5%). As temperaturas variaram de 150- 300°C, em tempo de residência de 0-180 minutos. A produção de óleo ocorreu a partir de 250°C; obtendo-se o melhor rendimento em temperaturas de 275-300°C por 60 minutos.

Shen *et al.* (2003) realizaram a pirólise de lodo de esgoto em um reator de leito fluidizado com temperaturas da faixa de 300°C à 600°C, com tempos de residência de 1,5 à 3,5 segundos. O melhor rendimento de óleo (30%) ocorreu em 525°C. Tal produto foi caracterizado por CGMS (e H-RMN) e os resultados são apresentados na Tabela 2:

Tabela 2: Composição do óleo pirolítico obtido a 525°C e tempo de residência do gás de 1,5 s. (Shen *et al.* 2003).

| Composto | Matéria seca %(óleo) | Composto | Matéria seca% (óleo) |
|--|----------------------|---|-------------------------|
| C ₄ H ₈ O | 0.17 | C ₁₉ H ₃₈ O ₂ | 5.4 |
| C ₅ H ₁₀ O | 0.38 | C ₂₀ H ₃₈ O ₃ | 5.9 |
| C ₆ H ₁₀ O ₂ | 0.39 | C ₂₁ H ₃₈ O ₂ | 6.3 |
| C ₇ H ₁₄ O | 0.44 | C ₂₂ H ₃₈ O ₃ | 6.6 |
| C ₈ H ₁₆ O ₂ | 0.85 | C ₂₄ H ₄₂ O ₃ | 6.7 |
| C ₉ H ₁₆ O ₂ | 1.0 | C ₂₅ H ₄₆ O ₄ | 6.4 |
| C ₁₀ H ₁₈ O ₂ | 1.2 | C ₂₇ H ₄₈ O ₅ | 6.3 |
| C ₁₁ H ₂₂ O | 1.4 | C ₂₈ H ₅₀ O ₆ | 5.8 |
| C ₁₂ H ₂₀ O ₂ | 1.9 | C ₃₀ H ₅₄ O ₅ | 5.3 |
| C ₁₃ H ₂₄ O | 2.3 | C ₃₁ H ₅₆ O ₇ | 4.9 |
| C ₁₄ H ₂₂ | 2.9 | C ₃₂ H ₅₈ O ₈ | 3.9 |
| C ₁₅ H ₂₄ | 3.3 | C ₃₅ H ₈₀ O ₁₀ | 3.0 |
| C ₁₆ H ₃₀ O ₂ | 3.7 | C ₃₈ H ₈₆ O ₁₂ | 2.1 |
| C ₁₇ H ₃₀ O ₃ | 4.3 | C ₃₉ H ₈₈ O ₁₄ | 1.2 |
| C ₁₈ H ₃₂ O ₃ | 4.8 | C ₄₂ H ₇₂ O ₁₆ | 0.82 |

Em outro experimento utilizando fornos de cimento, pirolisaram uma mistura de lodo de esgoto com lixo urbano nas proporções de 80:10:10 de lodo de esgoto, lixo e cinzas, respectivamente, em temperaturas de 400 à 550°C durante 20 a 60 minutos. Obtiveram um rendimento máximo de 17.8 % de óleo. Os óleos obtidos em tempos e temperaturas maiores apresentaram menor viscosidade.

As altas temperaturas são preferidas a fim de maximizar o rendimento da fração do gás que, no geral, é mais fácil de armazenar do que a fração do óleo (Menéndez *et al.*, 2005). A seletividade dos óleos leves aumenta em altas temperaturas, em consequência das reações de craqueamento. Na maioria dos casos, os hidrocarbonetos leves são preferidos enquanto podem facilmente ser usados como combustíveis (Shen *et al.*, 2003).

Mocelin (2002) pirolisou lodo de uma estação de tratamento de esgoto do sistema anaeróbio (RALF) com 40 % de matéria orgânica em temperatura de 300 e 400 °C e tempo de

residência de 60 e 120 minutos. O catalisador empregado foi o carbonato de sódio (Na_2CO_3) e obteve-se 17-23% de óleo.

Os estudos anteriores sobre pirólise do lodo de esgoto sanitário foram realizados apenas em forno elétrico e com leito fluidizado, sem a presença de catalisador.

Shen *et al.* (2003) e Doshi *et al.* (2003) também concluíram que o óleo de lodo tem grande potencial para uso em motores de ciclo diesel.

Inguanzo *et al.* (2001) obtiveram óleo pirolítico em um forno elétrico com temperaturas diferentes (450, 650 e 850°C). Os compostos encontrados foram hidrocarbonetos alcanos de cadeia reta, que apresentam grande poder calorífico.

Doshi *et al.* (2005) estudaram as propriedades do óleo, tais como seu odor forte (causados por componentes voláteis), e a viscosidade elevada e concluíram que o elevado teor de oxigênio no óleo induz a instabilização devido a reações de polimerização, o que aumenta a viscosidade do óleo, perdendo valor na comercialização. Para melhorar as características do óleo obtido do lodo de esgoto, formado basicamente de ácidos graxos, foram realizadas reações de esterificação, o que melhorou a estabilidade do produto, reduzindo o odor e a viscosidade em aproximadamente quase quatro vezes. Tais melhorias fazem desse um utilizável, seguro e de fácil comercialização. Concluíram que a esterificação do óleo de pirólise é um método viável e com potencial econômico.

4 PROCESSO ATUAL

Com todo o conhecimento adquirido no estudo da pirólise surgiu a necessidade de analisar um processo que vem sendo pesquisado na UFF (Universidade Federal Fluminense) há alguns anos, este processo é chamado de CBT (Conversão a Baixa Temperatura).

Para um estudo de caso foi escolhida a mais recente pesquisa que tem como título “Estudo e tratamento catalítico do óleo de pirólise de lodo de esgoto”. Este trabalho visou a caracterização do lodo e do óleo obtido após o CBT, além de fazer o tratamento catalítico do óleo para analisar a viabilidade deste como combustível renovável para motores que funcionam com derivados do petróleo. (Silva, 2010).

O processo de CBT ocorre a 380°C em uma atmosfera inertizada por gás nitrogênio com vazão de 0,5L/min, com uma taxa de aquecimento de 15°C/min e com um sistema de condensação acoplado na saída do reator, parte do vapor que sai do processo não é condensável a temperatura ambiente e sai do frasco coletor para uma lavagem antes de ser descartado, além do gás, também é produzida uma fase aquosa, uma orgânica (bio-óleo) e uma sólida (bio-carvão). Uma melhor visualização é possível na Figura 9.

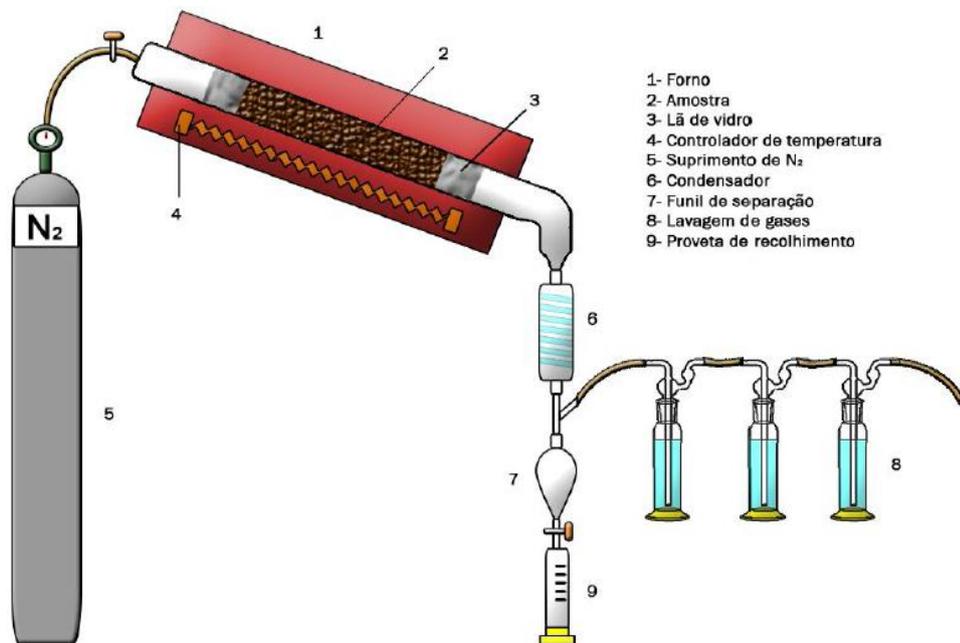


Figura 9: Esquema do processo CBT.

Os resultados de oito corridas são expressos em termos de rendimento de cada fase na Tabela 3.

Tabela 3: Dados percentuais dos produtos obtidos no processo CBT.

| Conversão | Fração Orgânica | Fração Sólida | Fração Gasosa | Fração Aquosa |
|------------------|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 1 | 7,2 | 68,0 | 11,2 | 13,6 |
| 2 | 6,8 | 69,0 | 10,2 | 14,0 |
| 3 | 7,0 | 68,8 | 10,6 | 13,6 |
| 4 | 7,5 | 68,7 | 12,2 | 11,6 |
| 5 | 6,6 | 69,2 | 13,5 | 10,7 |
| 6 | 7,0 | 68,0 | 13,0 | 12,0 |
| 7 | 7,8 | 69,5 | 11,0 | 11,7 |
| 8 | 7,0 | 69,0 | 12,0 | 12,0 |
| Média | 7,1 | 68,7 | 11,7 | 12,0 |

Pode-se observar na tabela que o rendimento do principal produto do estudo (bio-óleo) foi o mais baixo, ao final obteve-se pouco bio-óleo e muito bio-carvão, portanto o processo deve ser modificado a fim de maximizar a produção da fase orgânica.

De acordo com o estudo bibliográfico sobre as tecnologias de conversão de biomassa e resíduos em ativos energéticos, conclui-se que o CBT é um processo de pirólise lenta, devido a sua baixa temperatura, alto tempo de residência e pouco óleo produzido.

Silva (2010) concluiu que o CBT tem um balanço energético negativo e deve ser modificado, contudo descreveu que deveria ser alterados somente a taxa de aquecimento e o tempo de residência no reator, mantendo a temperatura do processo.

A caracterização do bio-óleo foi feita por CGMS, e para tal foi feito antes uma extração ácido-base do óleo. Uma alíquota de 25mL (24,25g) de óleo foi recolhida e após a extração houve uma perda de 25% de óleo. Os resultados da extração estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Rendimentos obtidos da extração ácido-base do óleo de pirólise obtido da CBT do lodo. (Silva, 2010).

| Fração | Massa | Rendimento |
|-------------------|---------|------------|
| A (ácidos fracos) | 0,7174g | 3,0% |
| B (ácidos fortes) | 1,2389g | 5,1% |
| C (bases) | 1,5636g | 6,4% |
| D (neutros) | 14,6351 | 60,3% |

Para cada fração foi feito uma análise cromatográfica. Na fração A foi identificado 10 substâncias com similaridade superior a 90% de acordo com as bibliotecas NIST47 e NIST147, nenhuma dessas eram hidrocarbonetos.

Na fração B foram identificadas 22 substâncias com similaridade superior a 90%, destas, 95% são fenóis substituídos.

Na fração C foram identificadas 26 substâncias com similaridade superior a 90%, em sua maioria são aminas aromáticas (85%), todas as substâncias apresentaram picos muito pequenos, onde podemos concluir que a fração de aminas aromáticas no bio-óleo é pouca.

A fração D é a maior e podemos dizer que é a que predomina no bio-óleo, portanto merece uma explanação de seu cromatograma e das substâncias identificadas que podem ser contemplados a seguir na Figura 10 e Tabela 5 respectivamente.

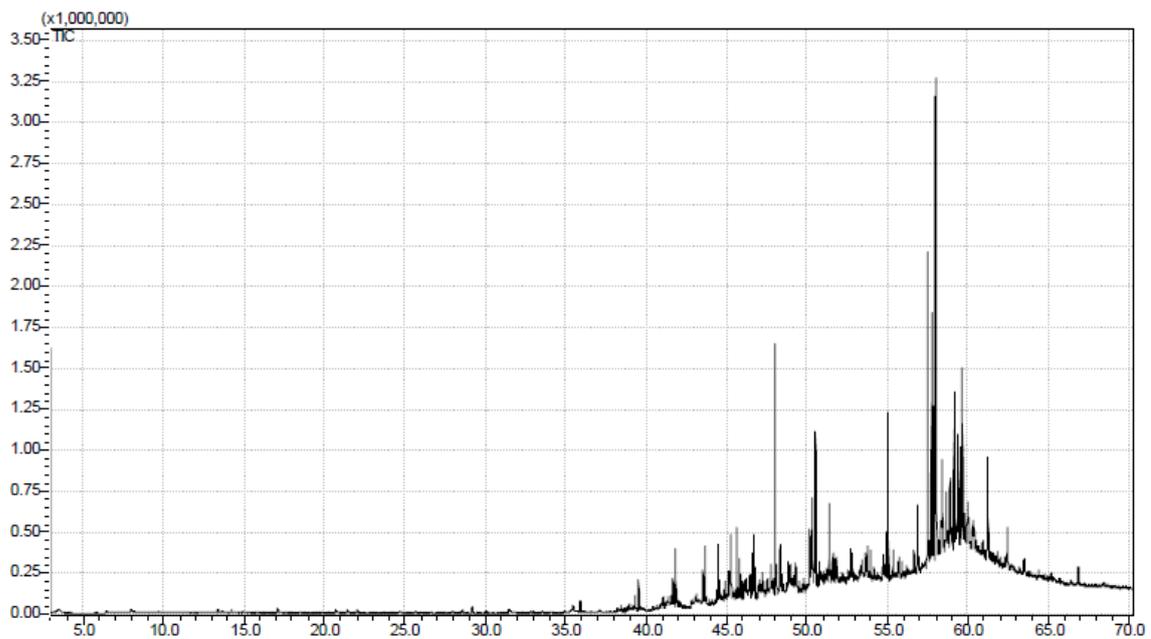


Figura 10: Cromatograma da fração D da extração ácido-base do óleo de pirólise da CBT do lodo.

Tabela 5: Substâncias identificadas por CG-MS da fração D da extração ácido-base do óleo de pirólise da CBT do lodo.

| Nº | Similaridade | Nomenclatura | T.R.* (min) |
|----|--------------|---|-------------|
| 1 | 91 | Undecane | 29,183 |
| 2 | 90 | 1-Undecene | 35,442 |
| 3 | 90 | Tridecano | 35,904 |
| 4 | 90 | 10-metil-2-undeceno | 38,192 |
| 5 | 80 | 1-cloro-tetradecano | 38,458 |
| 6 | 82 | Diociléter | 38,808 |
| 7 | 93 | 1-Tetradecene | 39,308 |
| 8 | 92 | Tetradecano | 39,533 |
| 9 | 90 | 2,3,5,8-tetrametil-decano | 40,983 |
| 10 | 90 | 1-cloro-tetradecano | 41,058 |
| 11 | 90 | (3E)-pentadeceno | 41,675 |
| 12 | 90 | pentadecano | 41,833 |
| 13 | 90 | 1-hexadeceno | 43,533 |
| 14 | 90 | hexadecano | 43,658 |
| 15 | 94 | 1,3-difenil-propano | 44,483 |
| 16 | 90 | Heptadecano | 45,250 |
| 17 | 90 | 3,7,11-trimetil-1-dodecanol | 45,642 |
| 18 | 90 | 1-octadecene | 46,583 |
| 19 | 90 | Octadecano | 46,683 |
| 20 | 94 | heptadecanonitrila | 48,017 |
| 21 | 90 | hexadecanoato de metila | 48,333 |
| 22 | 91 | cosano | 49,275 |
| 23 | 90 | 3,7,11-trimetil-1-dodecanol | 50,183 |
| 24 | 90 | 14-metil-8(Z)-hexadecenal | 50,292 |
| 25 | 90 | eicosano | 50,467 |
| 26 | 90 | nonadecanonitrila | 50,542 |
| 27 | 92 | Octadecanamide | 51,367 |
| 28 | 90 | 2,6,10,14-tetrametil-hexadecano | 51,608 |
| 29 | 90 | eneicosano | 52,700 |
| 30 | 90 | cosanonitrila | 52,825 |
| 31 | 90 | eicosanonitrila | 54,925 |
| 32 | 96 | mono(2-etilhexil) éster do ácido 1,2-benzenodicarboxílico | 55,042 |
| 33 | 91 | (5-alfa.)-colesteno-7 | 57,500 |
| 34 | 90 | (5-beta.)-colesteno-3 | 57,750 |
| 35 | 94 | colesteno-4 | 57,867 |
| 36 | 92 | colesteno-2 | 57,983 |
| 37 | 93 | colestano | 58,025 |

Foram identificadas 37 substâncias com similaridade superior a 90%, dessas substâncias 76% são hidrocarbonetos, sendo que 62% são esteróides e 14% hidrocarbonetos alifáticos. Também estão presentes em quantidades significativas as nitrilas, com cerca de 12%. Desta forma podemos crer que o bio-óleo tem grandes possibilidades de substituir os derivados do petróleo como combustível.

Os resultados não foram muito otimistas devido às altas concentrações de esteróides presentes no bio-óleo, isso se deve a baixa temperatura empregada no CBT. Portanto é necessário alterar a temperatura do processo para que esses esteróides sejam craqueados em hidrocarbonetos de menor cadeia carbônica. Todos os esteróides apresentam em comum a estrutura química denominada ciclo-pentano-peridro-fenantreno: um núcleo cíclico similar, semelhante ao núcleo do fenantreno (anéis A, B e C), que são ligados a um anel ciclopentano (D), como demonstrado na Figura 11.

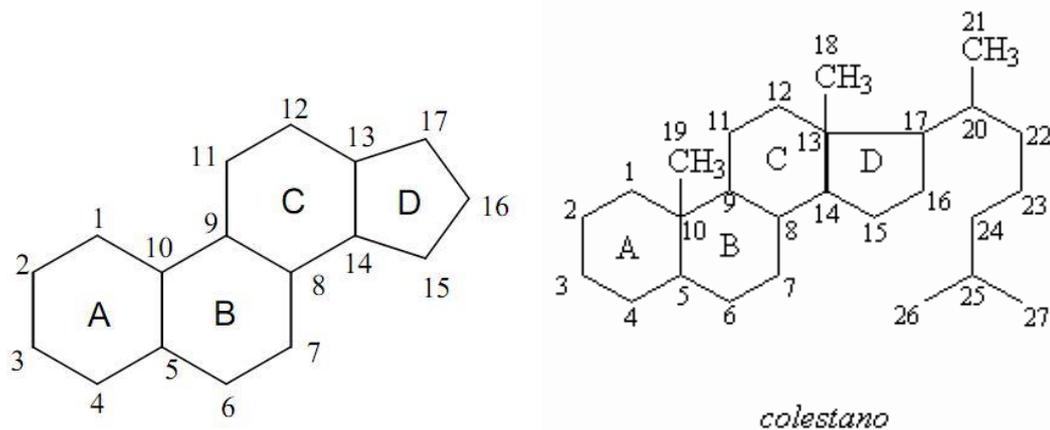


Figura 11: Estrutura de um esteróide à esquerda e a molécula de colestano à direita.

Segundo Silva (2010) o lodo utilizado no seu trabalho era composto de 47% de matéria inorgânica, dos 53% restantes, cerca de 40% é de esteróides, o que nos leva a crer que o processo de CBT praticamente extraiu o óleo do lodo, não havendo conversões significativas.

Silva (2010) realizou um estudo da viabilidade do uso do bio-óleo em misturas com o óleo diesel comercial. Foram feitas misturas nas proporções de 2, 5 e 10% (V/V) de bio-óleo no diesel comercial (B5%). Essas misturas foram analisadas no LABCOM da UFRJ, que é um laboratório credenciado para análises em Diesel, a fim de analisar se as misturas atendiam a resolução da ANP. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Resultados obtidos das misturas de óleo de pirólise do lodo com o diesel comercial.
Silva (2010).

| Análises | Unidade | Resolução ANP 15/06 para Diesel | Diesel referência | PD2 | PD5 | PD10 |
|--|-------------------|------------------------------------|----------------------|-------|-------|-------|
| Destilação, 10% vol. Recuperados | °C | - | 228.8 | 189,0 | 180,0 | 185,0 |
| Destilação, 50% vol. Recuperados | °C | 245,0 a 310,0 | 279.8 | 280,0 | 277,0 | 285,0 |
| Destilação, 85% vol. Recuperados | °C | Max. 370 | 336.0 | 350,0 | 348,0 | 359,0 |
| Destilação, 90% vol. Recuperados | °C | - | 348.7 | 365,0 | 361,0 | 370,0 |
| Densidade a 20°C | g/cm ³ | 0,820 a 0,865 | 0,8413 | 0,843 | 0,846 | 0,849 |
| Ponto de fulgor | °C | Min. 38 | 56,0 | 54,0 | 49,0 | 45,0 |
| Índice de cetano | | Min. 42 | 48,5 | 46,6 | 46,6 | - |

O resultado foi bastante positivo uma vez que as misturas atenderam a resolução da ANP, mas o baixo rendimento do bio-óleo e a alta concentração de compostos pesados tornam o processo de CBT inviável, no entanto esse estudo foi importantíssimo para a comunidade científica propor outros estudos para viabilizar o processo.

5 ESTUDO DE MELHORIAS DO PROCESSO ATUAL

Inicialmente, foi proposto que se utilizasse uma coluna de destilação no processo para separar o bio-óleo em faixas de diesel no topo, pois é a faixa mais leve no bio-óleo obtido por Silva (2010), e componentes mais pesados, a partir de C₂₀, no fundo da coluna.

Para analisar a viabilidade do processo nas condições estudadas por Silva (2010), realizou-se uma simulação no software HYSYS, e para tal utilizou-se os resultados da fração D de Silva (2010) apresentados na Tabela 5, pois é a fração predominante do bio-óleo de acordo com a Tabela 4. Para estimar a composição de cada componente foi utilizada a altura dos picos da cromatografia da fração D, como mostra a Figura 10. Para adicionar os componentes que não estavam presentes nas bibliotecas do Hysys (Componentes 4,9,17,23,20,24,26,27,28 da Tabela 5), e não poderiam ser desprezados na simulação por estarem presentes em grandes quantidades no bio-óleo, foi utilizado o método de contribuição de grupos UNIFAC para estimar as propriedades termodinâmicas dos componentes, já que esse método funciona bem para hidrocarbonetos. O pacote termodinâmico utilizado para a fase líquida foi o NRTL e para a fração gasosa a equação de Peng-Robinson.

A simulação do processo e algumas de suas variáveis são apresentadas na Figura 12.

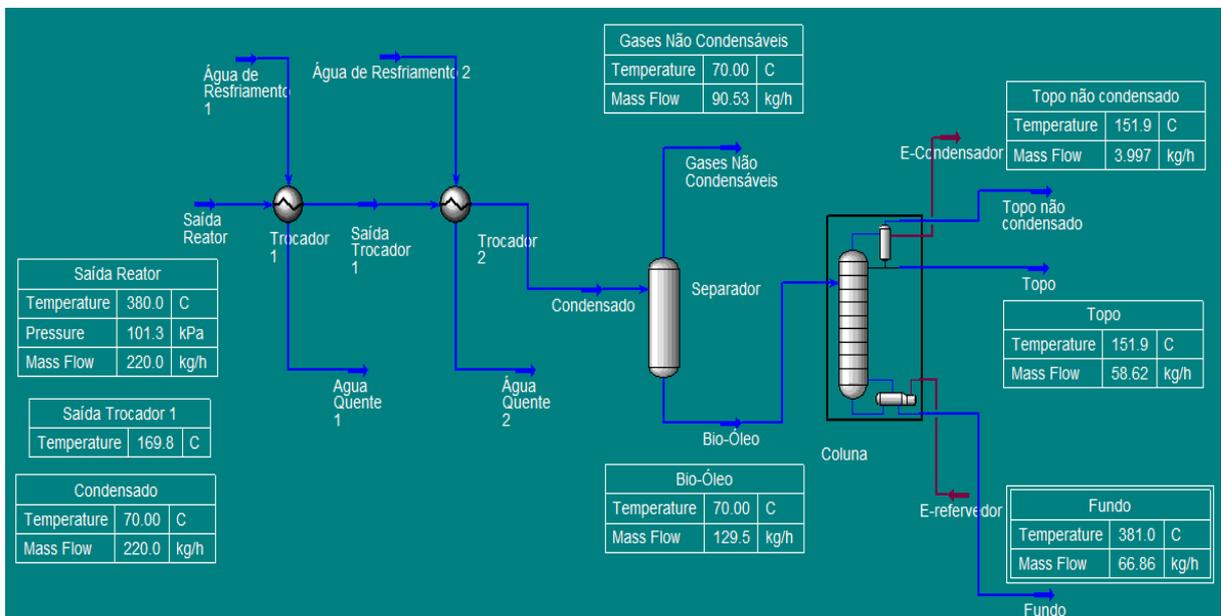


Figura 12: Simulação de uma destilação no Processo CBT no Software Hysys.

Podemos ver nas tabelas da Figura 12 que o fluxo mássico do topo da coluna é de 58,62 Kg/h de condensado e de 3,997 Kg/h de não condensado, o topo da coluna foi simulada

para obter o máximo de fração de hidrocarbonetos na faixa do Diesel, considerando que para o fluxo do início da simulação de 220 Kg/h de gás saindo do reator é necessário cerca de 1000 Kg/h de lodo seco sendo pirolisado. O rendimento de combustível Diesel que seria produzido numa planta piloto usando esse processo seria em torno de 6,26%, ou seja, a cada tonelada de lodo seriam produzidos 62,6 Kg de Diesel.

Nas Figuras 13, 14, 15, 16, 17 e 18 são apresentadas as composições das principais correntes do processo.

| | Mass Flows | Vapour Phase |
|--------------|-----------------------|--------------|
| Methane | 16.000 | 16.000 |
| Ethane | 16.000 | 16.000 |
| Propane | 16.000 | 16.000 |
| n-Butane | 16.000 | 16.000 |
| n-Pentane | 16.000 | 16.000 |
| n-Hexane | 16.000 | 16.000 |
| n-C11 | 1.3028 | 1.3028 |
| 1-Undecene | 1.3028 | 1.3028 |
| n-C13 | 1.9542 | 1.9542 |
| 1-Tetradecen | 2.6056 | 2.6056 |
| n-C14 | 3.2570 | 3.2570 |
| 1-Pentadecen | 3.9084 | 3.9084 |
| n-C15 | 6.5141 | 6.5141 |
| 1-Hexadecene | 5.2112 | 5.2112 |
| n-C16 | 6.5141 | 6.5141 |
| DiPhenylC3 | 5.2112 | 5.2112 |
| n-C17 | 5.2112 | 5.2112 |
| 1-Octadecene | 5.2112 | 5.2112 |
| n-C18 | 5.2112 | 5.2112 |
| M-Palmitate | 3.9084 | 3.9084 |
| n-C20 | 10.422 | 10.422 |
| n-C21 | 2.6056 | 2.6056 |
| 2,3,5,8-tet* | 1.9542 | 1.9542 |
| 2,6,10,14-t* | 3.9084 | 3.9084 |
| 10-metil-2.* | 0.99332 | 0.99332 |
| 14-metil-8.* | 0.99332 | 0.99332 |
| 3,7,11-1-do* | 3.9084 | 3.9084 |
| Octadecamid* | 5.2112 | 5.2112 |
| Heptadecano* | 11.468 | 11.468 |
| Nonadecanon* | 5.2112 | 5.2112 |
| bCholesterol | 20.000 | 20.000 |
| Total | 219.99998 kg/h | |

Figura 13: Composição da Saída do Reator.

Pode-se observar que além dos componentes do bio-óleo, foram adicionados na corrente os possíveis gases que estariam sendo desperdiçados no CBT. As composições estão em unidades de Kg/h e mostram as frações de cada componente de acordo com o cromatograma de Silva (2010).

Pirolise 4 - HYSYS 3.1 - [Condensado]

File Edit Simulation Flowsheet Tools Window Help

| Worksheet | Mass Flows | Vapour Phase | Liquid Phase |
|-----------------|--------------|----------------|--------------|
| Conditions | Methane | 16.000 | 15.978 |
| Properties | Ethane | 16.000 | 15.925 |
| Composition | Propane | 16.000 | 15.711 |
| | n-Butane | 16.000 | 15.335 |
| K Value | n-Pentane | 16.000 | 14.461 |
| | n-Hexane | 16.000 | 12.806 |
| User Variables | n-C11 | 1.3028 | 6.3226e-002 |
| | 1-Undecene | 1.3028 | 6.8807e-002 |
| Notes | n-C13 | 1.9542 | 1.7355e-002 |
| | 1-Tetradecen | 2.6056 | 1.9263e-002 |
| Cost Parameters | n-C14 | 3.2570 | 9.9052e-003 |
| | 1-Pentadecen | 3.9084 | 1.5653e-002 |
| | n-C15 | 6.5141 | 1.1299e-002 |
| | 1-Hexadecene | 5.2112 | 1.1527e-002 |
| | n-C16 | 6.5141 | 5.3360e-003 |
| | DiPhenylC3 | 5.2112 | 6.7351e-003 |
| | n-C17 | 5.2112 | 2.2616e-003 |
| | 1-Octadecene | 5.2112 | 3.0445e-003 |
| | n-C18 | 5.2112 | 1.1887e-003 |
| | M-Palmitate | 3.9084 | 2.9896e-004 |
| | n-C20 | 10.422 | 2.3179e-004 |
| | n-C21 | 2.6056 | 2.6464e-005 |
| | 2,3,5,8-tet* | 1.9542 | 3.1564e-002 |
| | 2,6,10,14-t* | 3.9084 | 5.4017e-004 |
| | 10-metil-2* | 0.99332 | 4.1553e-002 |
| | 14-metil-8* | 0.99332 | 6.3267e-005 |
| | 3,7,11-1-do* | 3.9084 | 3.0977e-004 |
| | Octadenamid* | 5.2112 | 1.7514e-006 |
| | Heptadecano* | 11.468 | 2.0186e-004 |
| | Nonadecanon* | 5.2112 | 1.9279e-005 |
| | bCholesterol | 20.000 | 1.4186e-006 |
| | Total | 219.99998 kg/h | |

Figura 14: Composição do Condensado.

Nessa figura podemos observar que na saída do segundo condensador já obtemos bio-óleo condensado (a partir de C11) e gás (C1-C6), para separá-los e aproveitar os gases a corrente segue para um separador.

Pirolise 4 - HYSYS 3.1 - [Gases Não Condensáveis]

File Edit Simulation Flowsheet Tools Window Help

| Worksheet | Mass Flows | Vapour Phase | Liquid Phase |
|--------------|---------------|--------------|--------------|
| Methane | 15.978 | 15.978 | 0.00000 |
| Ethane | 15.925 | 15.925 | 0.00000 |
| Propane | 15.711 | 15.711 | 0.00000 |
| n-Butane | 15.335 | 15.335 | 0.00000 |
| n-Pentane | 14.461 | 14.461 | 0.00000 |
| n-Hexane | 12.806 | 12.806 | 0.00000 |
| n-C11 | 6.3226e-002 | 6.3226e-002 | 0.00000 |
| 1-Undecene | 6.8807e-002 | 6.8807e-002 | 0.00000 |
| n-C13 | 1.7355e-002 | 1.7355e-002 | 0.00000 |
| 1-Tetradecen | 1.9263e-002 | 1.9263e-002 | 0.00000 |
| n-C14 | 9.9052e-003 | 9.9052e-003 | 0.00000 |
| 1-Pentadecen | 1.5653e-002 | 1.5653e-002 | 0.00000 |
| n-C15 | 1.1299e-002 | 1.1299e-002 | 0.00000 |
| 1-Hexadecene | 1.1527e-002 | 1.1527e-002 | 0.00000 |
| n-C16 | 5.3360e-003 | 5.3360e-003 | 0.00000 |
| DiPhenylC3 | 6.7351e-003 | 6.7351e-003 | 0.00000 |
| n-C17 | 2.2616e-003 | 2.2616e-003 | 0.00000 |
| 1-Octadecene | 3.0445e-003 | 3.0445e-003 | 0.00000 |
| n-C18 | 1.1887e-003 | 1.1887e-003 | 0.00000 |
| M-Palmitate | 2.9896e-004 | 2.9896e-004 | 0.00000 |
| n-C20 | 2.3179e-004 | 2.3179e-004 | 0.00000 |
| n-C21 | 2.6464e-005 | 2.6464e-005 | 0.00000 |
| 2,3,5,8-tet* | 3.1564e-002 | 3.1564e-002 | 0.00000 |
| 2,6,10,14-t* | 5.4017e-004 | 5.4017e-004 | 0.00000 |
| 10-metil-2-* | 4.1553e-002 | 4.1553e-002 | 0.00000 |
| 14-metil-8-* | 6.3267e-005 | 6.3267e-005 | 0.00000 |
| 3,7,11-1-do* | 3.0977e-004 | 3.0977e-004 | 0.00000 |
| Octadenamid* | 1.7514e-006 | 1.7514e-006 | 0.00000 |
| Heptadecano* | 2.0186e-004 | 2.0186e-004 | 0.00000 |
| Nonadecanon* | 1.9279e-005 | 1.9279e-005 | 0.00000 |
| bCholesterol | 1.4186e-006 | 1.4186e-006 | 0.00000 |
| Total | 90.52581 kg/h | | |

Figura 15: Composição dos gases não condensáveis

Pirolise 4 - HYSYS 3.1 - [Bio-Óleo]

File Edit Simulation Flowsheet Tools Window Help

| Worksheet | Mass Flows | Vapour Phase | Liquid Phase |
|--------------|----------------|--------------|--------------|
| Methane | 2.1746e-002 | 0.00000 | 2.1746e-002 |
| Ethane | 7.5029e-002 | 0.00000 | 7.5029e-002 |
| Propane | 0.28879 | 0.00000 | 0.28879 |
| n-Butane | 0.66525 | 0.00000 | 0.66525 |
| n-Pentane | 1.5395 | 0.00000 | 1.5395 |
| n-Hexane | 3.1943 | 0.00000 | 3.1943 |
| n-C11 | 1.2396 | 0.00000 | 1.2396 |
| 1-Undecene | 1.2340 | 0.00000 | 1.2340 |
| n-C13 | 1.9369 | 0.00000 | 1.9369 |
| 1-Tetradecen | 2.5864 | 0.00000 | 2.5864 |
| n-C14 | 3.2471 | 0.00000 | 3.2471 |
| 1-Pentadecen | 3.8928 | 0.00000 | 3.8928 |
| n-C15 | 6.5028 | 0.00000 | 6.5028 |
| 1-Hexadecene | 5.1997 | 0.00000 | 5.1997 |
| n-C16 | 6.5087 | 0.00000 | 6.5087 |
| DiPhenylC3 | 5.2045 | 0.00000 | 5.2045 |
| n-C17 | 5.2090 | 0.00000 | 5.2090 |
| 1-Octadecene | 5.2082 | 0.00000 | 5.2082 |
| n-C18 | 5.2101 | 0.00000 | 5.2101 |
| M-Palmitate | 3.9081 | 0.00000 | 3.9081 |
| n-C20 | 10.422 | 0.00000 | 10.422 |
| n-C21 | 2.6056 | 0.00000 | 2.6056 |
| 2,3,5,8-tet* | 1.9227 | 0.00000 | 1.9227 |
| 2,6,10,14-t* | 3.9079 | 0.00000 | 3.9079 |
| 10-metil-2-* | 0.95177 | 0.00000 | 0.95177 |
| 14-metil-8-* | 0.99326 | 0.00000 | 0.99326 |
| 3,7,11-1-do* | 3.9081 | 0.00000 | 3.9081 |
| Octadenamid* | 5.2112 | 0.00000 | 5.2112 |
| Heptadecano* | 11.468 | 0.00000 | 11.468 |
| Nonadecanon* | 5.2112 | 0.00000 | 5.2112 |
| bCholesterol | 20.000 | 0.00000 | 20.000 |
| Total | 129.47417 kg/h | | |

Figura 16: Composição do Bio-Óleo

Das Figuras 15 e 16 conclui-se que a separação foi bem eficiente, pois dentre os componentes dos gases, a massa de compostos da faixa acima de C11 é praticamente inexistente, e dentre os componentes do bio-óleo, a massa de compostos de C1 a C5 também é muito pouco.

| Worksheet | Mass Flows | Liquid Phase |
|--------------|---------------|--------------|
| Methane | 4.6684e-004 | 4.6684e-004 |
| Ethane | 4.2459e-003 | 4.2459e-003 |
| Propane | 4.7137e-002 | 4.7137e-002 |
| n-Butane | 0.16434 | 0.16434 |
| n-Pentane | 0.52301 | 0.52301 |
| n-Hexane | 1.5044 | 1.5044 |
| n-C11 | 1.1708 | 1.1708 |
| 1-Undecene | 1.1640 | 1.1640 |
| n-C13 | 1.9029 | 1.9029 |
| 1-Tetradecen | 2.5544 | 2.5544 |
| n-C14 | 3.2181 | 3.2181 |
| 1-Pentadecen | 3.8570 | 3.8570 |
| n-C15 | 6.4614 | 6.4614 |
| 1-Hexadecene | 5.1166 | 5.1166 |
| n-C16 | 6.4422 | 6.4422 |
| DiPhenylC3 | 5.1632 | 5.1632 |
| n-C17 | 4.9749 | 4.9749 |
| 1-Octadecene | 3.7331 | 3.7331 |
| n-C18 | 4.0902 | 4.0902 |
| M-Palmitate | 1.9698 | 1.9698 |
| n-C20 | 1.1108 | 1.1108 |
| n-C21 | 8.4825e-002 | 8.4825e-002 |
| 2,3,5,8-tet* | 1.8903 | 1.8903 |
| 2,6,10,14-t* | 3.5965e-002 | 3.5965e-002 |
| 10-metil-2.* | 0.91041 | 0.91041 |
| 14-metil-8.* | 2.5119e-002 | 2.5119e-002 |
| 3,7,11-1-do* | 0.49124 | 0.49124 |
| Octadenamid* | 1.6704e-008 | 1.6704e-008 |
| Heptadecano* | 5.0570e-003 | 5.0570e-003 |
| Nonadecanon* | 2.0480e-005 | 2.0480e-005 |
| bCholesterol | 9.3188e-008 | 9.3188e-008 |
| Total | 58.61599 kg/h | |

Figura 17: Composição do topo da Coluna

A composição no topo da coluna, apresentada na Figura 17, mostra que a faixa a partir de C20 é encontrada em pouca quantidade, o que mostra que a coluna conseguiu separar bem a faixa de componentes que era desejável.

| | Mass Flows | Vapour Phase | Liquid Phase |
|--------------|---------------|--------------|--------------|
| Methane | 1.2001e-019 | 4.5819e-023 | 1.1996e-019 |
| Ethane | 8.9747e-017 | 1.7215e-020 | 8.9730e-017 |
| Propane | 5.6905e-013 | 4.0339e-017 | 5.6901e-013 |
| n-Butane | 5.4461e-012 | 3.1176e-016 | 5.4458e-012 |
| n-Pentane | 4.9135e-011 | 2.4083e-015 | 4.9132e-011 |
| n-Hexane | 5.3785e-010 | 2.2443e-014 | 5.3783e-010 |
| n-C11 | 7.1177e-007 | 1.0962e-011 | 7.1176e-007 |
| 1-Undecene | 2.0207e-006 | 2.2867e-011 | 2.0207e-006 |
| n-C13 | 4.3055e-005 | 4.8853e-010 | 4.3055e-005 |
| 1-Tetradecen | 7.6370e-004 | 5.4358e-009 | 7.6369e-004 |
| n-C14 | 6.0201e-004 | 5.3885e-009 | 6.0201e-004 |
| 1-Pentadecen | 7.0020e-003 | 4.1033e-008 | 7.0020e-003 |
| n-C15 | 6.1815e-003 | 4.7214e-008 | 6.1815e-003 |
| 1-Hexadecene | 5.9446e-002 | 2.8472e-007 | 5.9446e-002 |
| n-C16 | 4.4828e-002 | 2.7799e-007 | 4.4827e-002 |
| DiPhenylC3 | 2.2555e-002 | 1.4854e-007 | 2.2554e-002 |
| n-C17 | 0.22488 | 1.1316e-006 | 0.22488 |
| 1-Octadecene | 1.4688 | 4.8789e-006 | 1.4688 |
| n-C18 | 1.1153 | 4.5515e-006 | 1.1153 |
| M-Palmitate | 1.9372 | 6.1393e-006 | 1.9372 |
| n-C20 | 9.3111 | 2.6044e-005 | 9.3111 |
| n-C21 | 2.5208 | 5.7657e-006 | 2.5208 |
| 2,3,5,8-tet* | 1.6891e-004 | 1.5912e-009 | 1.6891e-004 |
| 2,6,10,14-t* | 3.8719 | 5.4484e-006 | 3.8719 |
| 10-metil-2-* | 3.4951e-006 | 3.8571e-011 | 3.4951e-006 |
| 14-metil-8-* | 0.96813 | 1.4201e-006 | 0.96813 |
| 3,7,11-1-do* | 3.4165 | 6.6136e-006 | 3.4165 |
| Octadenamid* | 5.2112 | 1.0979e-006 | 5.2112 |
| Heptadecano* | 11.463 | 7.7019e-006 | 11.463 |
| Nonadecano* | 5.2112 | 1.5283e-006 | 5.2112 |
| bCholesterol | 20.000 | 2.6203e-006 | 20.000 |
| Total | 66.86136 kg/h | | |

Figura 18: Composição do fundo da coluna

Praticamente 50% da corrente que entrou na coluna eram de pesados e esta foi bem separada da valiosa faixa do diesel. Porém não é suficiente para viabilizar o processo.

Desta forma, são sugeridos neste trabalho melhorias ao processo com base na revisão bibliográfica dos estudos científicos já realizados em todo mundo. Foi feito um apontamento do que deveria ser mudado no CBT para torná-lo um processo viável em escala industrial, e estas mudanças são listadas a seguir:

1. O uso do nitrogênio para inertizar o reator.
2. A baixa temperatura do Processo.
3. A falta de um processo que agregue valor ao bio-óleo.
4. O desperdício de gás combustível.

Desta forma podemos, primeiramente, retirar o nitrogênio do processo, por ser este de alto custo e tornar esse processo inviável em escala industrial, e propor realizar a inertização do reator através de vácuo, a operação é proposta da seguinte forma: adiciona-se lodo seco no

reator, fecha-se a válvula de saída e realiza-se vácuo de forma a retirar o oxigênio do reator. O sistema é fechado e inicia-se o aquecimento (o reator deve ser aquecido até uma temperatura de 450 – 500°C), quando a pressão manométrica no reator atingir cerca de 2bars, abre-se parcialmente a válvula de saída dos gases de forma a obter uma certa vazão de gás de até 220Kg/h e a pressão do reator estabilizada.

O gás sairá do reator para dois condensadores em série, que devem ser ajustados de acordo com a vazão de gás para obter uma temperatura de saída do condensado de 65 a 70°C , isso se deve ao fato desses gases terem substâncias tóxicas como acroleína que tem um ponto de ebulição menor que essa faixa de temperatura, assim estaria evitando a presença dessas no bio-óleo.

Esse condensado passará para um tanque flash no qual teremos a separação dos gases tóxicos que serão lavados e o aproveitamento dos gases leves do processo como metano, etano, propano dentre outros que podem ser utilizados como fonte de energia no próprio processo.

Ao bio-óleo obtido deve-se agregar valor ao invés de misturarmos com Diesel comercial, através de uma destilação, onde pode-se separá-lo ou enriquecê-lo em faixas de hidrocarbonetos, isso aumentaria os custos com o processo, mas também agregaria grande valor a este.

6 CONCLUSÕES

Com este estudo sobre as tecnologias de conversão de resíduos em combustíveis, foi possível formular propostas cabíveis ao processo CBT para torná-lo mais eficiente.

O processo CBT tem um baixo rendimento e alto custo, porém é um processo promissor já que produziu um combustível que, em misturas com Diesel comercial (B5%), atendeu a resolução da ANP para Diesel.

Contudo é necessário aumentar os rendimentos da produção de bio-óleo alterando a temperatura de reação, tornando-a alta suficiente para craquear as moléculas mais pesadas do bio-óleo, de acordo com a literatura é possível aumentar o rendimento de óleo para a casa dos 30% alterando essas variáveis do processo, se assim fosse, a cada tonelada de lodo seco produziríamos aproximadamente 300 Kg de Bio-Óleo, o que tornaria o CBT um processo bastante viável para tratamento de resíduos.

Para os dados gerados por Silva (2010), foi simulado no software HYSYS um processo de destilação do bio-óleo e concluiu-se que é possível separá-lo em faixas de hidrocarbonetos como se faz no petróleo, mas para o rendimento de óleo do CBT atual o processo não é favorecido. Com o aumento da temperatura acredita-se que compostos mais leves serão produzidos e assim poderemos separar o Bio-Óleo em faixas de hidrocarbonetos que podem ir da gasolina ao diesel, agregando mais valor ao produto do CBT. Silva (2010) não obteve dados de cromatografia para os gases de seu processo, porém pela literatura sabemos que gases de pirólise são combustíveis e geralmente são metano, etano, propano dentre outros insaturados e leves, portanto tem um grande potencial como fonte de energia, que poderá ser usado no próprio processo afim de torná-lo energeticamente favorável.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Andreoli, C.V.; Garbossa, L.H.P.; Lupatini, G; Pegorini, E.S.; Bilotta, P., “Gerenciamento do lodo de estação de tratamento de esgoto no Brasil”. Belo Horizonte, UFMG, 2001.
- Andreoli, C.V., Bonnet, B.R.P., Lara, A.I., Wolter, F.R., “Proposição de plano de monitoramento da reciclagem agrícola do lodo de esgoto no estado do Paraná”, In.: 19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, p. 232-244, Foz do Iguaçu, 1997.
- Aneel. Atlas 2006: 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 14/10/10.
- Boocock D. G.B., Konar S. K, Mackay A., Cheung P.T.C., Liu J. “Fuels and chemicals from sewage-sludge. 2. The production os alkanes and alkenes by pyrolysis of triglycerides over activated alumina”. Fuel 71: (11), 1291-1297. 1992.
- Bridgwater, A.V., “Principles and practice of biomass fast **pyrolysis** processes for liquids”, J. Anal. Appl. Pyrolysis 51, p. 3–22. 1999.
- Bridgwater, A. V. and Boocock, D. G. B. (eds), “Developments in Thermochemical Biomass Conversion”. Blackie Academic & Professional, London. 1997.
- Campos, J. R. “Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo”, PROSAB, Abes, Rio de Janeiro, 435 p. 1999.
- Catunda, P. F., Van Haandel, A. C. “Activated sludge settlers: design and optimization”, Water Sci. Tech., 19, p. 613-623. 1980.
- Chang, C.C., Wan, S.W., “Chinas motor fuels from tung oil”. Ind. Eng. Chem. 39 (12), p. 1543–1548, 1947.
- Chernicharo, C. A. L. “Reatores anaeróbios”, SEGRAC, Belo Horizonte, 246 p. 1997.
- Diebold, J. P., and Scahill, J. W., “Improvements in the vortex reactor design”, Developments In Thermochemical Biomass Conversion (A.V. Bridgwater and D.G.B. Boocock, Eds.), Blackie Academic and Professional, London, p. 242–252, 1997.

- Dixon, N. G. H., Gambrill, M. P., Catunda, P. F., van Haandel, A. C. "Removal of pathogenic organisms from the effluent of an upflow anaerobic digester using waste stabilization ponds", *Water Science Tech.*, 31, 275-284. 1995.
- Doshi, V. A., Vuthaluru, H.B., Bastow T., "Investigations into the control of odour and viscosity of biomass oil derived from pyrolysis of sewage sludge". *Fuel processing technology* 86, p. 885-897, 2005.
- Doshi, P. E., W. M. Grayman, and D. Guastella. "Field testing the chlorine wall demand in distribution mains". In: *Proceedings of the Annual Conference of the American Water Works Association*. Denver, CO: AWWA. p. 1-10, 2003.
- Gascó, G., Méndez A., Gascó J. M. "Preparation of carbon-based adsorbents from sewage sludge pyrolysis to remove metals from water". *Desalination* 180, 245-251. 2005.
- Gaspar, P. M. F. "Pós-tratamento de efluentes de reator UASB em sistema de lodos ativados visando remoção biológica de nitrogênio associada à remoção físico-química de fósforo". *Dissertação de mestrado - São Paulo*. 2003.
- Gujer, W., Zehnder, A. J. B. "Conversion processes in anaerobic digestion", *Water Science Tech.*, 65, 2030. 1983.
- Inguanzo, M., Menendez J.A., Fuente E., Pis J.J., "Reactivity of pyrolyzed sewage sludge in air and CO₂". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, p. 943-954, 2001.
- Jindarom, C., Meeyoo, V., Kitiyanan, B., Rirksomboon, T. & Rangsunvigit, P., "Surface characterization and dye adsorptive capacities of char obtained from pyrolysis/gasification of sewage sludge". *Chem. Eng. Journal* 133, p. 239-246, 2007.
- Jhung, J. K., Choi, E. "A comparative study of UASB and anaerobic fixed film reactors with development of sludge granulation", *Water Science Tech.*, Vol. 29, 271-277. 1995.
- Jordão, E. P., Pessoa, C. A. "Tratamento de Esgotos Domésticos". 3ª ed. Rio de Janeiro: ABES, 1995.
- Juvillar, J. B. "Tecnologia de transformação de Madeira em Carvão. In: *Uso da madeira para Fins Energéticos*". Publicação Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais-CETEC,

v 1, p 67-82. 1980.

- Martín ,M. J., Serra, E., Ros, A., Balaguer, M. D., Rigola, M. “Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions”. *Chemical Engineering Journal* 94, 231-239p. 2003.
- Martín, M. J., Serra, E., Ros, A., Balaguer M. D., Rigola M. “Carbonaceous adsorbents from sewage sludge and their application un a combined activated sludge-powdered activated carbon (AS-PAC) treatment”. *Carbon* 42, 1389-1394p. 2004.
- Medeiros Filho, C. F. “Efeito da variação temporal da vazão sobre o desempenho de um reator UASB”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba - UFPB, Campina Grande - Brasil. 2000.
- Melo, W.J., Marques, M.O.; Melo, V.P. “O uso agrícola do bio sólido e a suas propriedades do solo”. In: *Bio sólido na agricultura*. Cap. 12. Sabesp, Escola Politécnica – USP, ESALQ-USP/Nupegel, UNESP – Jaboticabal. São Paulo, 2001.
- Menendez, J.A. , Domínguez, A. , Inguanzo, M., Pis J.J. “ Microwave-induced drying, pyrolysis and gasification (NWDPG) of sewage sludge: Vittrification of the solid residue”. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 74, p. 406-412, 2005.
- Méndez A., Gascó G., “Optimization of water desalination using carbon- based adsorbents”. *Desalination* 183, p. 249-255, 2005.
- Miki, M. K. “Utilização de polímeros para condiionamento de lodo de ETE para desidratação em filtro prensa de placas”. Dissertação de Mestrado – São Paulo- 1998.
- Mocelin, C., “Pirólise de lodo de esgoto sanitário: produção de adsorvente e óleos combustíveis”, Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2007.
- Mocelin, C., “Obtenção de óleo combustível a partir de lodo de esgoto sanitário oriundo de reatores de anaeróbios (RALFs)”. Trabalho de diplomação, Curitiba, 2002.
- Nascimento, C. W. A. *et al.* “Alterações Químicas de Solos e Crescimento de Milho e

- Feijoeiro Após Aplicação de Lodo de Esgoto”. R. Bras. Ci. Solo, v. 8, p. 385-392, 2004.
- Oliva, L. C. H. V. “Tratamento de esgotos sanitários com reator anaeróbio de manta de lodo (UASB). Protótipo: desempenho e respostas dinâmicas às sobrecargas hidráulicas”, São Carlos, Tese de Doutorado em Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, USFCAR. 1997.
- Pinho, J. H. “Desempenho Operacional da ETE de Cabanga, Recife, PE”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande - PB. 1993.
- Rocha, J. C.; Rosa, A. H. e Cardoso, A. A., “Introdução à Química Ambiental”. Porto Alegre, Editora Bookman. 2004.
- Rosillo-Calle, F., Cortez, L. A. B., Freire, W. J., “Biodigestion of vinasse in Brazil”. Int. Sugar Jnl., v 100 (1196), p. 403-413, 1996.
- Roy, C., Mori, D., Dubé, F., “The biomass Pyrocycling™ process”. In: Proc. Int. Conf. Gasification and Pyrolysis of Biomass, Stuttgart, 9-11 April 1997, Germany. Kaltschmitt, M., Bridgwater, A.V. (Eds), CPL Press, Newbury, UK, pp. 307-315. 1997a;
- Roy, C., Mori, D., Dubé, F., Schwerdfeger, A.E., “Electricity production from biomass using the integrated Pyrocycling™ Combined Cycle Process”. In: Making a Business from Biomass in Energy, Environment, Chemicals, Fibers, and Materials. Proc. Third Biomass Conf. Of Americas, Vols 1 and 2. Overend, P.P., Chornet, E. (Eds), Elsevier Science, Oxford, New York, pp. 885-843. 1997 b;
- Shen, L., Zhang D., “Low-temperature pyrolysis of sewage sludge and putrescible garbage for fuel oil production”. Fuel 86, p. 1-7, 2004
- Shen, L., Zhang D., “An experimental study of oil recovery from sewage sludge by low-temperature pyrolysis in a fluidized-bed”. Fuel 82, p. 465-472, 2003.
- Silva, R. V. S., “Estudo e tratamento catalítico do óleo de pirólise de lodo de esgoto”. Dissertação de Mestrado em Química Orgânica – Universidade Federal Fluminense (UFF), 162f. 2010.
- Suzuki A., Nakamura E., Yokoyama S., Ogi T., Koguchi K., “Conversion of sewage-sludge

to heavy oil by direct thermochemical liquefaction". J. Chem. Eng. of Japan 21: (3) 288-293, 1988.

Tay, J. H., Chen, A. G., Jeyaseelan, S., Graham, N. "Optimizing the preparation of activated carbon from digested sewage sludge and coconut husk". Chemosphere 44, 45-51p. 2001a.

Tay, J. H., Chen, A. G., Jeyaseelan, S., Graham, N. "A comparative study anaerobically digested and undigested sewage sludges in preparation of activated carbons". Chemosphere 44, 53-57p. 2001b.

Van Haandel, A. C. "Influence of the digested cod concentration on the alkalinity requirement in anaerobic digesters", Water Science Tech., 30, 23-24. 1994.

Van Haandel, A.C. "Improved performance and increased applicability of waste stabilization ponds by pretreatment in UASB reactor". Water Sci. Technol. 33(7), p. 147-156, 1996.

Van Haandel, A. C., Lettinga, G. "Tratamento Anaeróbio de Esgotos: Um Manual para Regiões de Clima Quente", Epgraf, Campina Grande, 240 p. 1994.

Van Haandel, A. C., Verton, P. "Evaluation of institutional and Technological aspects related to the collection and treatment of sewage by SANEPAR in the state of Paraná-Brasi". World Bank, Curitiba. 1994.

Van Voorneburg V., F.; Van Veen, H. J." Treatment and disposal of municipal sludge in the Netherlands". Journal of the Institution of Water and Environmental Management, v.7, p.117-121, 1993

Von Sperling, M. "Princípios Básicos do Tratamento de Esgotos", DESA-UFMG, Belo Horizonte, 210 p. 1996.

Yokoyama, S., Suzuki, A., Muraka, M. I. M., Ogi, T., Koguchi, K., Nakamura E., "Liquid fuel production from sewage-sludge by catalytic conversion using sodium-carbonate". Fuel 66: (8) p. 1150-1155, 1987.