

REVISTA BRASILEIRA DE ENERGIAS RENOVÁVEIS

AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS POR CG-EM DA FASE GASOSA DO LODO DIGERIDO RESIDUAL OBTIDA A PARTIR DA PIRÓLISE LENTA¹

SÓSTENES FERNANDES DOS SANTOS², FABRÍCIO MACHADO SILVA³, GLAUCIA ELIZA GAMA VIEIRA⁴, CRISTINA FILOMENA PEREIRA ROSA PASCHOALATO⁵

¹Publicado no 1º Trimestre de 2018;

²Químico Industrial. Doutorando em Tecnologia Ambiental (UNAERP). MSc. Agroenergia. Docente IFTO. E-mail: sostenes@ifto.edu.br;

³Engenheiro Ambiental. Doutorando em Tecnologia Ambiental (UNAERP). MSc. Agroenergia. Docente IFTO. E-mail: fabricio_amb@yahoo.com.br;

⁴Química. Mestre e Doutora em Química Orgânica. Docente UFT. E-mail: glauciaeliza@uft.edu.br

⁵Engenheira Química. Mestre e Doutora em Engenharia Hidráulica e Saneamento. Docente UNAERP. E-mail: cpaschoa@unaerp.br

Resumo

Na busca de soluções viáveis para geração de energia através de fonte limpa e renovável, as tecnologias de conversão termoquímica de biomassa para obtenção de produtos com potencial energético são alvos de crescente interesse para a indústria e comunidade científica. Neste sentido a pirólise de lodo de Estação de tratamento de Esgoto (ETE), na presença e ausência do catalisador óxido de cálcio, ocorre através da decomposição química de biomassa pelo calor e na ausência de oxigênio, que, além de promover uma valorização energética dos produtos derivados desta biomassa, aproveita um recurso que pode gerar um grave problema se descartado no meio ambiente, as frações obtidas neste processo: sólida, bio-óleo, aquosa (fração orgânica) e gasosa, que podem ser usadas para produção de calor e geração de energia. Os ensaios de pirólise ocorreram no tempo de residência de 120 minutos, temperatura de 450°C e taxa de aquecimento de 30 minutos. A fração gasosa obtida através da pirólise do lodo de ETE possui alto poder calorífico e é composta por hidrocarbonetos de até 6 carbonos,

hidrogênio (H₂), monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂), a composição da fração gasosa foi determinada pela técnica de cromatografia a gás com detector de espectrometria de massa. O resultado apresentou uma grande quantidade de hidrocarbonetos com diferença significativa entre as amostras com ou sem catalisador, o que pode ser uma evidencia do rendimento deste processo para utilização do gás na matriz energética regional.

Palavras-chave: Cromatografia, Pirólise, Lodo de Esgoto.

EVALUATION OF CHEMICAL CHARACTERISTICS BY GC-MS OF THE GASEOUS PHASE OF DIGERIDAL RESIDUAL SLUDGE OBTAINED FROM SLOW PYROLYSIS

Abstract

When searching viable solutions for the generation of energy through clean and renewable sources, the biomass thermochemical conversion technologies to obtain products with energetic potential are the targets of increasing interest for the industry and scientific community. In this sense, the pyrolysis of the sludge of the STF (Sewage Treatment Facilities), in the presence and absence of the calcium oxide catalyzer occurs through the chemical decomposition of the biomass by the heat and absence of oxygen. Besides furthering a energetic valuation of the products that are derived from that biomass, it seizes a resource that can generate a serious problem if disposed in the environment, the fractions obtained in that process: solid, bio-oil, aqueous (organic fraction) and gaseous, that can be used in the production of heat and generation of energy. The experiments on pyrolysis happened in the residence period of time of 120 minutes, temperature of 450° C and a heating rate of 30 minutes. The gaseous fraction obtained through STF sludge pyrolysis has a high calorific power and is composed by hydrocarbon of up to 6 carbons, hydrogen (H₂), carbon monoxide (CO) and carbon dioxide (CO₂). The composition of the gaseous fraction was determined by the gas chromatography technique with a detector of mass spectrometry. The result presented a large amount of hydrocarbon with significant difference between the samples with or without a catalyzer, what can be an evidence of the output of this process for the utilization of the gas in the regional energetic matrix.

Keywords: Chromatography, Pyrolysis, STF Sludge.

Introdução

De acordo com o Plano Decenal de Expansão de Energia – PDE, estudo produzido pela Empresa de Pesquisa Energética – EPE e Ministério de Minas e Energia, o percentual de participação do conjunto das fontes renováveis de energia (hidráulica, eólica, etanol, biomassa, entre outras) vai aumentar na matriz energética brasileira nos próximos dez anos. A presença destes recursos, que somou 44,8% em 2010, chegará a 46,3% em 2020 (EPE, 2011). Atualmente a grande vantagem na utilização de produtos derivados de biomassa em processos térmicos, é decorrente do fato dessa matéria-prima ser de origem renovável, apresentando ciclo fechado de carbono, reduzindo emissões de CO₂, compostos de enxofre, de nitrogênio e outros produtos ambientalmente nocivos (PEDROZA, 2011).

O uso da biomassa advinda do lodo de esgoto como fonte renovável e sustentável de energia, permite diversificar a matriz energética nacional, além de reduzir a emissão de gases do efeito estufa. A geração de resíduos sólidos e efluentes domésticos está diretamente relacionada com a população urbana, seu padrão de vida e hábitos de consumo (SANTOS, 2015).

Na definição de biomassa para a geração de energia não se contabiliza os tradicionais combustíveis fósseis, apesar destes também sejam derivados da vida vegetal (carvão mineral) ou animal (petróleo e gás natural). Apenas considera-se um recurso natural renovável, que pode se transformar em energia (PAZ, 2017).

Pinto et al. (2014), cita que os lodos provenientes de diversas atividades possuem alta capacidade poluidora quando eliminados no ambiente sem nenhum tratamento. Existem técnicas para tratar os lodos como reaproveitamentos de biogás, evitando danos na natureza, e depois de tratados estes lodos podem ser utilizados como biofertilizantes, infere-se que esta utilização é apropriada para pequenas comunidades. No entanto, em se tratando de lodo de esgoto gerado em estações de grandes municípios, o volume do passivo e a logística podem inviabilizar o seu uso como biofertilizantes, neste sentido para ser tratado, surge o interesse por tecnologias que possibilitem a minimização do impacto de disposição e favoreça a geração de energia.

O lodo de esgoto possui grandes quantidades de materiais inorgânicos e baixo teor de carbono em comparação com outros materiais, como madeira ou carvão lignocelulósico da agricultura. Como resultado, o lodo de depuração tem um valor relativamente baixo de energia, mas é suficiente para vários tipos de processos de transformação de resíduos em energia a ser considerados como viáveis. Além disso, grandes quantidades de lodos de esgoto são geradas em

cada estação de tratamento de águas residuais, e os métodos adequados de armazenagem devem ser determinados. Reciclagem para a agricultura, incineração, e deposição em aterro são as vias de eliminação mais comuns. Este procedimento provoca a deposição de uma elevada concentração de metais pesados nos solos, bem como as emissões indiretas em ar e água. Eliminação por deposição em aterro exige grande espaço e gera um potencial risco ambiental. A incineração tem o benefício da recuperação de energia e redução do volume em 90 %, mas pode induzir a contaminação secundária, devido à alta concentração de metais pesados e poluentes do ar, incluindo dioxinas (YONG, 2012).

Por esse motivo é que tecnologias como a pirólise vêm sendo estudadas com o objetivo de transformar essa biomassa em um produto viável para aplicação e que tenha uma destinação sustentável. Este estudo destaca as substâncias químicas presentes na fração gasosa formados do processo de pirólise de lodo de esgoto.

Segundo Colen et al. (2011), os dejetos antrópicos e urbanos podem ter destinação adequada e, conseqüentemente, serem reaproveitados a fim de obter produtos de grande valor econômico. Estas características mostram as potencialidades da utilização do lodo de esgoto para pirólise, objetivando a produção de óleo combustível.

Segundo Vieira et al. (2011), a pirólise se destaca como um processo de tratamento térmico alternativo, ambientalmente correto, que pode ser empregado no tratamento de lodo de ETE. As frações líquidas e gasosas são subprodutos obtidos no processo que apresentam poder calorífico elevado e a fração sólida pode ainda ser reaproveitada na construção civil.

A pirólise é um processo termoquímico endotérmico de decomposição térmica direta dos componentes orgânicos em biomassa na ausência de oxigênio e forma produtos úteis, tais como: o líquido (denominado bio-óleo), os gasosos (H_2 , CO e CH_4) e o sólido (denominado *biochar*), que têm o potencial de produção de energia. A utilidade versátil dos produtos gerados no processo de pirólise o torna mais sustentável e benéfico se acoplado ao sistema de combustão (NETO VIEIRA, 2012).

Os processos de conversão térmica desenvolvidos nas últimas décadas ocorrem em uma faixa de temperatura normalmente acima de $400^{\circ}C$, entre $500^{\circ}C$ e $800^{\circ}C$ e em atmosfera inerte. Apresentam a grande desvantagem de consumir energia e de favorecerem a formação de substâncias poliaromáticas, indesejáveis do ponto de vista ambiental. Em função disso, processos de conversão térmica vêm sendo desenvolvidos e aperfeiçoados objetivando encontrar uma faixa de temperatura ótima que favoreça a obtenção de óleo e carvão combustível e a diminuição de substâncias

poluidoras (PEDROZA, 2013).

A pirólise acontece em cinco etapas: na primeira etapa ocorre a transferência de calor do forno para a fonte de biomassa levando a um aquecimento inicial; na segunda etapa, ocorre a liberação de compostos voláteis e formação de resíduo sólido devido ao aumento da temperatura; no terceiro momento, ocorre a transferência de calor entre os compostos voláteis, ainda não pirolisados, que após condensação, resultam na fase aquosa; e, na quarta etapa, os componentes voláteis condensados originam o bio-óleo e o resíduo sólido dá origem ao resíduo carbonoso. Por fim, na etapa final, devido às interações auto catalíticas, ocorrem reações secundárias (VIEIRA, 2004). Durante o processo fragmentos são formados por meio das reações de desidrogenação, desidratação, desoxigenação e descarboxilação. Esses fragmentos, uma vez gerados, são rearranjados em novos compostos por meio de reações como condensação, ciclicação e polimerização (SOLTES; ELDER, 1983). Alguns exemplos de reações que ocorrem durante a pirólise são representados na Figura 1.

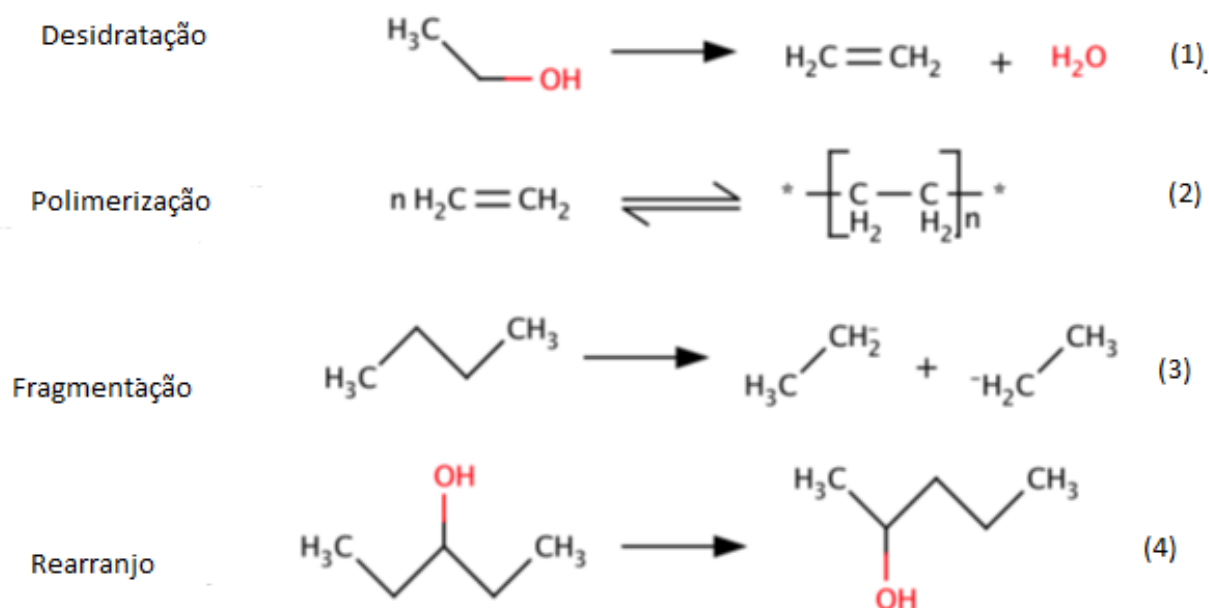


Figura 1. Representação de reações que ocorrem durante o processo de pirólise: (1) desidratação; (2) polimerização; (3) fragmentação; (4) rearranjo.

Fonte: DICKERSON E SORIA (2013).

Segundo estudo de revisão realizado por Vieira et al. (2014), a quantidade de matéria orgânica presente no lodo de ETE é suficiente para que seja convertido em bio-óleo através da pirólise, destacando-se que o modelo do reator e a presença de catalisadores podem influenciar o rendimento da produção de bio-óleo.

A adição de catalisadores como óxido de cálcio aumenta as reações secundárias, tais como: (1) craqueamento, (2) descarbonilação, (3) descarboxilação, (4) hidrocraqueamento, (5) hidrodeoxigenação, presentes na Figura 2.

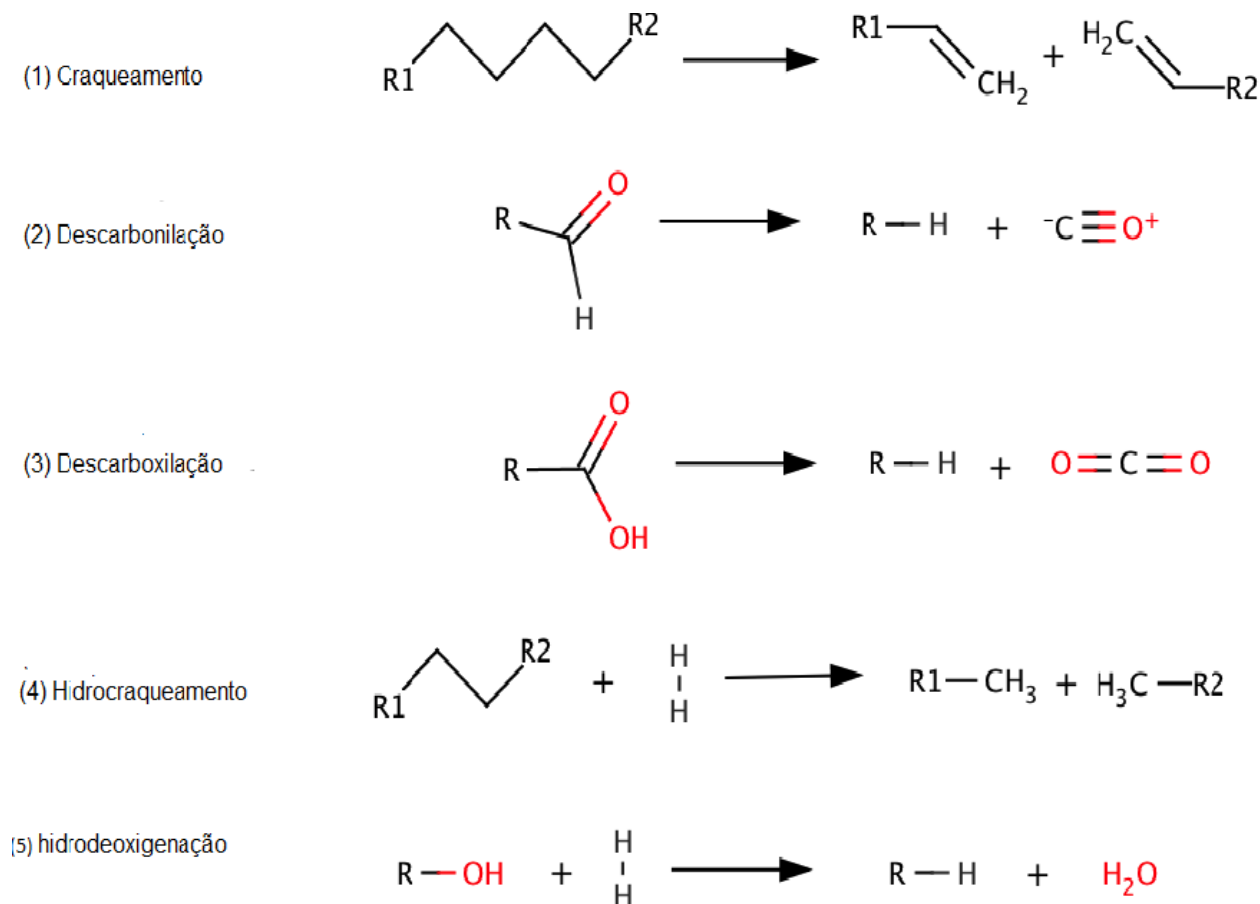


Figura 2. Representação das reações que ocorrem com presença de catalisadores.
Fonte: DICKERSON e SORIA (2013).

Neste trabalho aplicou-se o processo de pirólise do lodo residual digerido obtido na Estação de Tratamento de Esgoto, localizado no município de Palmas-TO, a fim de caracterizar a fração gasosa obtida por meio de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa para aplicação energética renovável.

Materiais e Métodos

Preparação das Amostras de Lodo de Esgoto

As amostras de lodo foram coletadas semanalmente numa Estação de Tratamento de

Esgoto (ETE) no município de Palmas-TO, durante o período de estiagem, entre os meses de maio e outubro de 2010 totalizando 24 coletas. O método de recolhimento foi estabelecido de acordo com a norma técnica NBR 10.007 (2004), em seguida as amostras de lodo foram desidratadas em um forno solar artesanal numa pré-secagem até atingirem peso constante, posteriormente foram trituradas mecanicamente e peneiradas (0,59 mm no TYLER 28) de acordo com a norma ABNT 30 para garantir a homogeneidade das amostras.

Uma amostra composta de 4800 g foi preparada utilizando-se alíquotas de 200g de cada uma das 24 amostras coletadas. Em seguida, essa amostra foi homogeneizada para posterior execução dos procedimentos analíticos.

Processo Termoquímico

A pirólise de lodo de esgoto foi realizada em um reator de leito fixo (3 cm de diâmetro x 100 cm de comprimento), sugerido por Vieira (2004), e aquecido por forno elétrico horizontal reclinável da marca EDG modelo FTHI-40 bipartido. A unidade de pirólise em escala laboratorial é constituída pelos seguintes sistemas: sistema de alimentação de gás inerte (2), tubo reator de quartzo (3), sistema de condensação do bio-óleo (5), sistema de separação de líquidos (7) e lavadores de gases (8), conforme apresentado na Figura 3.

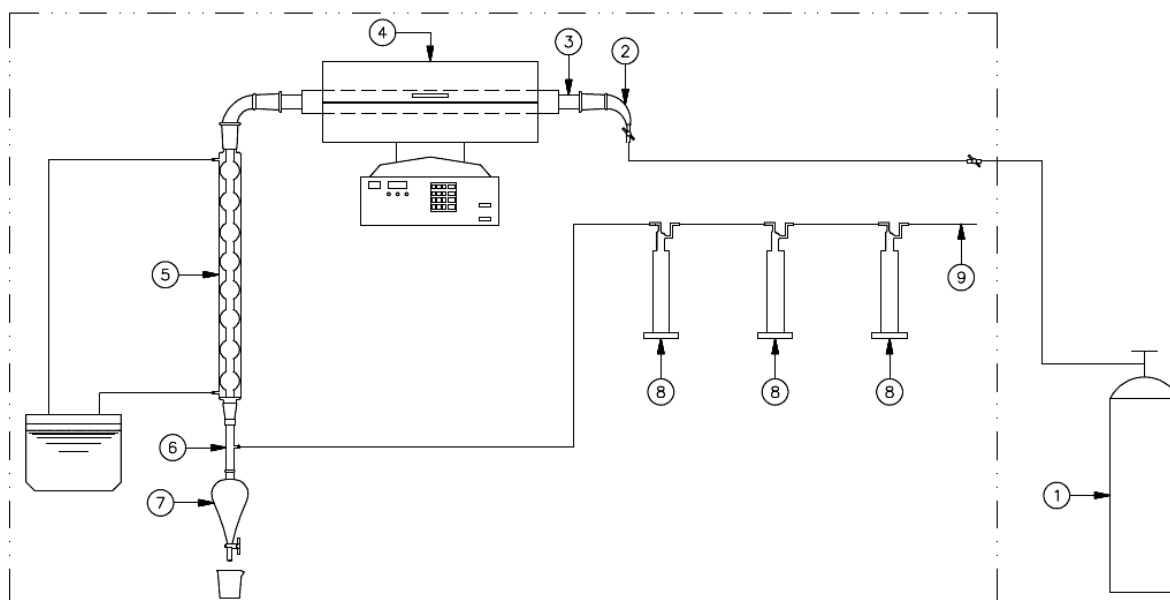


Figura 3. Desenho esquemático da unidade de pirólise em escala laboratorial do LEDBIO – UFT usada no processamento de Lodo de Esgoto: (1) cilindro de nitrogênio; (2) cabeça de entrada de gás inerte; (3) tubo reator de quartzo; (4) forno; (5) condensador de bolas; (6) junta de saída de gases; (7) funil de separação de líquidos; (8) lavadores de gases; e (9) saída de gases.

Fonte: TEIXEIRA (2014).

Os experimentos para o processo de pirólise foram realizados utilizando parâmetros com efeitos mais significativos no rendimento de gás, foram empregadas 6 amostras de lodo seco com massa de 40g, temperatura de 450°C de temperatura, taxa de aquecimento de 30°/minutos e tempo de 120 minutos, três amostras com catalisador óxido de cálcio e três sem catalisador.

Análise Cromatográfica Gasosa com Espectrometria de Massa (CG/EM)

Para caracterização da fração gasosa foi utilizado um cromatógrafo gasoso acoplado a um detector de espectrometria de massas (CG-EM) modelo Varian CP 3800. Foram coletadas duas alíquotas de fração gasosa durante o processo de pirólise, com o auxílio de uma seringa de 0,5 mL, injetou-se manualmente a amostra de gás no equipamento de CG-EM.

Foi utilizado o gás hélio com pureza de 99,999%, como gás de arraste com fluxo de 1 mL.min⁻¹, duas colunas capilares (30m x 0,25 mm x 0,25 µm) VF1-MS, temperatura do injetor 250°C, programação de temperatura: inicial de 40°C, isoterma por 5 min, de 40°C para 300°C a 10°C/min⁻¹ e isoterma por 15 min. Os sinais foram identificados com o auxílio da uma database (*National Institute of Standards and Technology, NIST*) dos espectros de massa.

Resultados e discussão

Processo Termoquímico (Pirólise)

De acordo com Pedroza et al. (2010), o uso de resíduos como matéria-prima na obtenção de biocombustíveis a partir da aplicação de processo térmico, apresenta-se como uma alternativa ambientalmente viável, que tem como vantagens o fato de prevenir impactos ambientais futuros, advindos da disposição incorreta desse resíduo no meio ambiente e por possibilitar a obtenção de um produto de valor econômico.

Gómez et al., (2011) informa que a pirólise é um dos cinco processos de conversão térmica da biomassa que se caracteriza pela biodegradação térmica do combustível sólido, a qual pode ser realizada em ausência completa de oxidante ou em quantidades que a gaseificação não ocorra

extensivamente, cujo objetivo principal é a obtenção de biocombustíveis tecnicamente mais avançados de forma econômica e ambientalmente competitiva e sustentável.

A fração gasosa obtida através da pirólise do lodo residual possui alto poder calorífico e é composta por hidrocarbonetos de até 6 carbonos, hidrogênio, CO e CO₂. O gás de síntese (CO e H₂) é representativo na mistura e pode ser empregado em processos químicos, síntese do metanol, da amônia, e reações do tipo Fischer-Tropsch para obtenção da gasolina ou mesmo diesel). A fase gasosa pode ser utilizada como fonte de aquecimento em fornos, caldeiras, fornos de cal, fornos cerâmicos, turbinas a gás, geradores de vapor, dentre outros (PEDROSA, 2010).

A mistura de gases gerada no processo de pirólise é formada pelos componentes CO₂, CO, CH₄, H₂ e hidrocarbonetos de pequenas cadeias carbônicas C₂ e C₃. Esses gases podem ser utilizados para produção de calor e geração de energia, mas são geralmente usados para produzir energia no próprio processo de pirólise de biomassa ou para a secagem das matérias-primas. Vieira et al., (2011), pesquisaram pirólise de lodo de esgoto e descobriram que o poder calorífico dos gases era influenciado pela presença de hidrocarbonetos nessa fase.

Sendo assim, durante a pirólise são obtidos produtos que são gerados em diferentes proporções a partir do rompimento térmico das ligações como mostra a Tabela 1.

Tabela 1. Produtos obtidos no processo de pirólise (com catalisador e sem catalisador)

Composição	Com catalisador (%m)	Sem catalisador (%)
Bio-óleo	15,68 ± 0,176	15,55 ± 0,301
Fase aquosa	15,03 ± 0,104	10,91 ± 3,761
Fase sólida	56,49 ± 0,71	57,81 ± 0,36
Fase gás	13,11 ± 1,351	15,57 ± 7,014

A fração gasosa foi obtida para ser caracterizada quimicamente por meio de cromatografia gasosa a fim de conhecer sua composição, potencialidade e possível aplicação industrial.

Extração e Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massa (CG/EM) das Amostras de Gás Obtidas durante o Processo de Pirólise

A técnica analítica CG-EM é eficaz para identificar quimicamente compostos orgânicos voláteis, a cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica (CG-TCD) para os demais gases (CO, CO₂, H₂, O₂, N₂) e a cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG-

FID) é eficaz em identificar a presença de hidrocarbonetos, CO, CO₂ e C.

Os principais hidrocarbonetos obtidos na fração gasosa da pirólise do lodo residual foram os alcanos: etano (C₂H₄) e propano (C₃H₈) além de hidrocarbonetos C₄, C₅ e C₆, tal como observado em estudos realizados por Zhang *et al.* (2011), em que a concentração de hidrocarbonetos C₃ começa a diminuir com o aumento da temperatura de pirólise e o tempo de residência.

Os alcanos podem ser também chamados de parafinas, os usos dos alcanos diferem de acordo com sua quantidade de carbono na cadeia. Os primeiros quatro alcanos (metano, etano, propano, butano) possuem uso para formas de aquecimento e para utilização na cozinha e até mesmo eletricidade em alguns países. Pode-se encontrá-los no Gás Natural (metano e etano) e no Gás Liquefeito de Petróleo (GLP) (propano e butano). Os alcanos compreendidos entre os pentanos e octanos são de certa forma volátil e podem ser usados como combustíveis em motores de combustão interna (SANTOS 2015).

Sabe-se que, quanto maior o peso da matéria-prima, mais fácil o craqueamento. Dessa forma, parafinas saturadas e alcanos são mais fáceis de serem quebradas. O processo de craqueamento ou pirólise de óleos e gorduras, ocorre em temperaturas acima de 350 °C, na presença ou ausência de catalisador. Nesta reação, a quebra das moléculas dos triglicerídeos leva à formação de uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, lineares ou cíclicos, tais como alcanos, alcenos, cetonas, ácidos carboxílicos e aldeídos, além de monóxido e dióxido de carbono e água. É interessante salientar que o tamanho e grau de insaturação dos compostos orgânicos obtidos dependem do esqueleto de carbono dos triglicerídeos e de reações consecutivas dos produtos formados (SUAREZ *et. al.*, 2007). De acordo com Rodrigues (2011) a biorrefinaria, da mesma forma do que ocorre com a refinaria de petróleo, deve ser baseada em processos que continuamente convertam matéria-prima em produtos mais sofisticados e com maior valor agregado. Deste modo, a biorrefinaria deve separar os componentes da biomassa e, através de uma sequência de vários processos, obter compostos puros de alta concentração (por exemplo, o etanol), ou ainda moléculas de elevadas concentrações e tendo funções parecidas (exemplo, misturas de alcanos nos combustíveis-FT).

Na Figura 4 está apresentado o cromatograma obtido pela técnica de CG/EM obtido pelo gás da pirólise do lodo de esgoto. De forma conseguinte a Figura 5 mostra um cromatograma com destaque a alguns hidrocarbonetos presentes na amostra, e a Figura 6, por sua vez, apresenta o fragmentograma onde pode ser observado o metil-propeno.

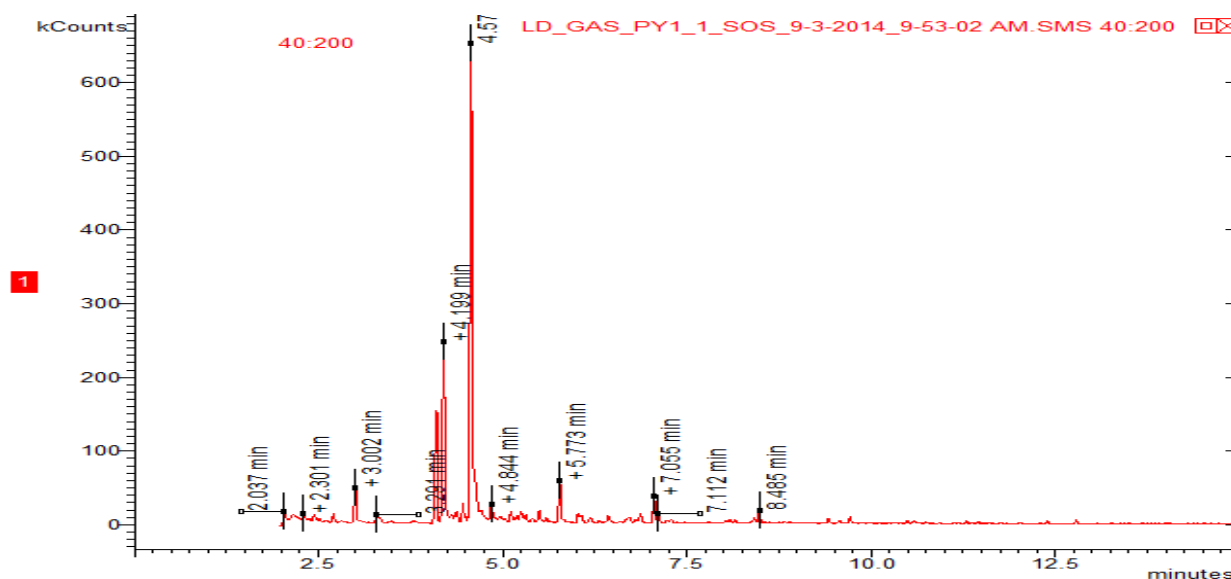


Figura 4. Cromatograma de íons totais do gás de pirólise de lodo de esgoto anaeróbio.

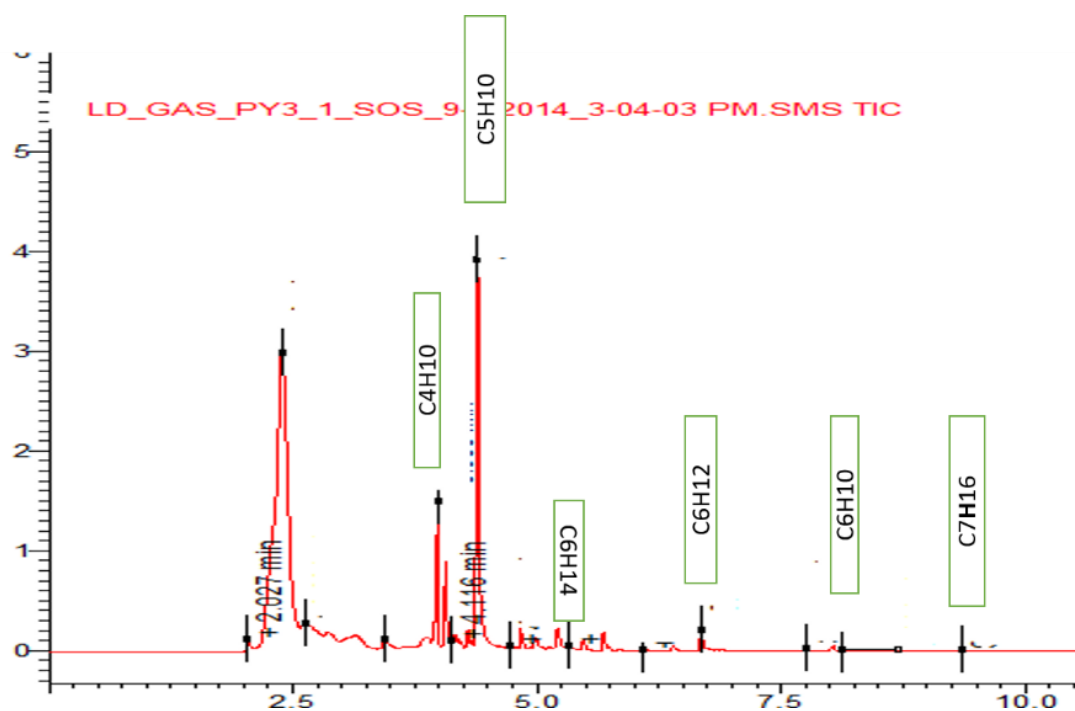


Figura 5. Destaques de hidrocarbonetos presentes na amostra.

Conforme estudos realizados por Sánchez et al., (2009) com lodo de esgoto apresentou que a mistura de gases gerada no processo de pirólise é formada pelos componentes CO_2 , CO , CH_4 , H_2 e hidrocarbonetos de pequenas cadeias carbônicas C_2 e C_3 . Esses gases podem ser utilizados para produção de calor e geração de energia, mas são geralmente usados para produzir energia no próprio processo de pirólise de biomassa ou para a secagem das matérias-primas.

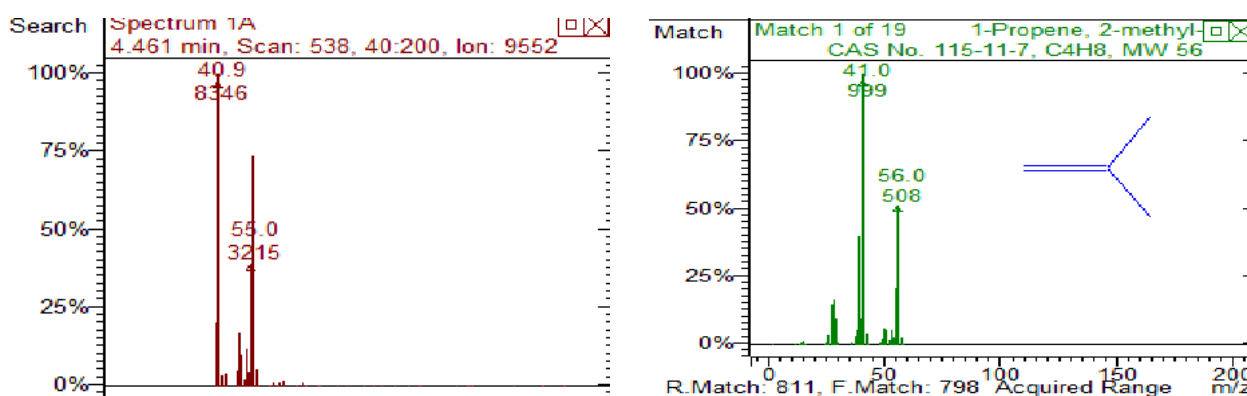
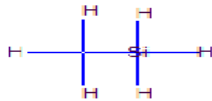
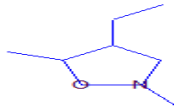
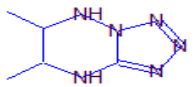

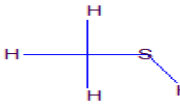

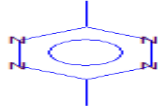
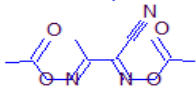
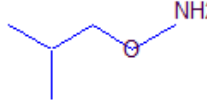
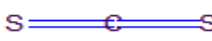


Figura 6. Fragmentograma indicando metil-propeno.

O propeno é um hidrocarboneto produzido durante o craqueamento do petróleo, constituindo-se uma das matérias primas mais relevante da indústria petroquímica. Segundo Pedroza (2011) os hidrocarbonetos são componentes típicos de lodos de esgotos, bem como em combustíveis e as frações resultantes da pirólise de biomassa em estudo.

No Quadro 1 está apresentado as estruturas moleculares, nomes dos compostos, tempo de retenção e áreas dos principais compostos que foram identificados na amostra de gás da pirólise do lodo da ETE.

Quadro1. Estruturas dos principais compostos identificados na fração gasosa.

Tempo de retenção (min)	Área(%)	Nome do composto	Estrutura
4.027	25.402	Silano, metil-	
4.132	9.641	Isoxazolidina, 4-etil-2,5-dimetil-, cis-	
4.404	13.232	Tetrazolo [1,5]b 1,2,4-triazina 5,6,7,8-tetrahydro-6,7-dimetil	
4.446	2.963	Pentano	
4.512	19.381	Metanetiolo	
4.815	16.527	Ciclopropano, 1,2-dimetil-, trans-	
4.892	12.255	1,2,4,5-tetrazina, 3,6-dimetil-	
5.034	4.913	Butanenitrilo, 2,3-dioxo-, dioxime, o,o'diacetil-	
5.266	7.497	Hidroxilamina, O-(2-metilpropil)-	
5.730	0.515	Dissulfeto de carbono	

No Quadro 2 estão apresentados os compostos identificados na fração gasosa produzida na pirólise de lodo de esgoto.

Quadro 2. Compostos identificados na fração gasosa produzida na pirólise de lodo de esgoto.

Item	T(min)	FM	PM	Composto	Área(%)
1	4.027	CH ₆ Si	46	Silano, methyl-	13.177
2	4.034	CH ₆ Si	46	Silano, methyl-	13.177
3	4.132	C ₇ H ₁₅ NO	129	Isoxazolidina, 4-ethyl-2,5-dimetil-, cis-	9.641
4	4.404	C ₅ H ₁₀ N ₆	154	Tetrazolo [1,5]b 1,2,4-triazina 5,6,7,8-tetrahydro-6,7-dimetil	6.123
5	4.410	C ₅ H ₁₀ N ₇	154	Tetrazolo[1,5-b]1,2,4-triazina,5,6,7,8-tetrahydro-6,7-dimetil-	7.109
6	4.446	C ₅ H ₁₂	72	Pentano	2.963
7	4.452	C ₁₁ H ₁₈ O ₄	214	Ácido oxálico, éster hexílico de alilo	3.735
8	4.512	CH ₄ S	48	Metanetiol	11.171
9	4.517	CH ₄ S	48	Metanetiol	8.210
10	4.815	C ₅ H ₁₀	70	Ciclopropano,1,2-dimetil-,trans-	0.603
11	4.820	C ₅ H ₁₀	70	Ciclopropano, 1,2-dimetil-, trans-	0.766
12	4.892	C ₄ H ₆ N ₄	110	1,2,4,5-tetrazina,3,6-dimetil-	7.354
13	4.895	C ₄ H ₆ N ₄	110	1,2,4,5-Tetrazina, 3,6-dimetil-	7.901
14	5.034	C ₈ H ₉ N ₃ O ₄	211	butanenitrilo, 2,3-dioxo-, dioxime, o,o'diacetil-	2.433
15	5.036	C ₈ H ₉ N ₃ O ₄	211	Butanenitrilo, 2,3-dioxo-, dioxime, o,o'diacetil-	2.480
16	5.138	C ₅ H ₁₀	70	Ciclopropano, 1,2-dimetil-, trans-	2.876
17	5.140	C ₅ H ₁₀	70	Ciclopropano, 1,2-dimetil-, trans-	3.780
18	5.216	C ₅ H ₁₀	70	Ciclopropano, 1,2-dimetil-, trans-	1.079
19	5.266	C ₄ H ₁₁ NO	89	Hidroxilamina, O- (2-metilpropil) -	2.124
20	5.269	C ₄ H ₁₁ NO	89	Hidroxilamina, O- (2-metilpropil) -	2.972
21	5.367	C ₅ H ₁₀	70	Ciclopropano, 1,2-dimetil-, trans-	1.329
22	5.369	C ₅ H ₁₀	70	Ciclopropano, 1,2-dimetil-, trans-	1.862
23	5.477	C ₅ H ₁₀	70	Ciclopropano, 1,2-dimetil-, trans-	0.597
24	5.478	C ₅ H ₁₀	70	Ciclopropano, 1,2-dimetil-, trans-	0.892
25	5.549	C ₅ H ₁₀	70	Ciclopropano, 1,2-dimetil-, trans-	1.385
26	5.550	C ₅ H ₁₀	70	Ciclopropano, 1,2-dimetil-, trans-	1.308
27	5.730	CS ₂	76	Dissulfeto de carbono	0.515
28	6.395	C ₄ H ₁₁ NO	89	Hidroxilamina, O- (2-metilpropil) -	1.161
29	6.400	C ₄ H ₁₁ NO	89	Hidroxilamina, O- (2-metilpropil) -	1.240
30	6.835	C ₇ H ₁₄ O	114	Oxirano, (1-metilbutil)-	3.464
31	6.840	C ₆ H ₁₂	84	1-penteno,2-metil-	3.302
32	7.026	C ₄ H ₆ NO	82	1H-pirazol, 3-metil-	0.979
33	7.080	C ₉ H ₂₀	128	Heptano, 2,2-dimetil-	2.508
34	7.084	C ₉ H ₂₀	128	Heptano, 2,2-dimetil-	2.480
35	7.208	C ₅ H ₁₀ N ₆	154	Tetrazolo [1,5]b 1,2,4-triazina 5,6,7,8-tetrahydro-6,7-dimetil	0.702
36	7.261	C ₆ H ₁₂	84	2-Penteno, 4-metil-, (Z)-	0.550
37	8.373	C ₆ H ₁₀	82	Ciclopenteno, 3-metil-	0.842
38	8.380	C ₆ H ₁₀	82	Ciclopenteno, 3-metil-	0.841
39	8.463	C ₆ H ₆	78	Benzeno	2.646
40	8.469	C ₆ H ₆	78	Benzeno	3.042
41	9.410	C ₇ H ₁₄	98	Ciclopenteno, 1,2-dimetil-, cis-	2.645
42	9.416	C ₇ H ₁₄	98	Ciclopenteno,1,2-dimetil-, cis-	2.823

43	9.705	C ₇ H ₁₆	100	Hexano, 3-metil-	2.213
44	9.711	C ₇ H ₁₆	100	Hexano, 3-metil-	2.585
45	11.291	C ₇ H ₈	92	Ciclobutileno, 2-propenilideno-	8.544
46	11.296	C ₇ H ₈	92	Spiro [2.4] hepta-4, 6-dieno	4.054
47	11.462	C ₁₂ H ₂₀ O ₄	228	Ácido oxálico, éster de heptilo de alilo	0.960
48	12.037	C ₇ H ₁₂ O	112	4-Pental, 2,2-dimetil-	0.632

T(min) – Tempo de retenção em minutos **FM-** Formula molecular **PM-** Peso molecular

O efeito das variáveis estudadas no rendimento da bio-óleo durante a pirólise do lodo doméstico mostra o rendimento de bio-óleo a produção independe de catalisadores, bem como a fração sólida e gasosa. No entanto, a fração aquosa sofre grande influência do catalisador.

O fator mais importante a ser considerado na fração gasosa é quanto à presença de CaO misturado ao lodo doméstico pois é capaz de de redução nas emissões de CO₂, isto ocorre pela reação do CO₂(g) com o CaO (s) para formação de CaCO₃(s). Quando há redução na emissão de CO₂ há o aumento significativo do rendimento de H₂ e CO, gases que podem ser aproveitados em reações de *Fischer-Tropsch*. Com o aumento da temperatura também há formação de hidrocarbonetos C₂-C₅. No entanto, o hidrocarboneto majoritário acima de 450 °C é o metano (TINGYU, et al., 2000).

Conclusões

A biomassa se destaca como uma grande fonte de energia para o mundo, as tecnologias para exploração são inúmeras e devem ser desenvolvidos de uma forma que supra a necessidade da sociedade e ao mesmo tempo minimizem os impactos ambientais, o lodo proveniente dos esgotos domésticos passa ser um recurso viável para uso na produção de energia e derivados, porque é uma biomassa que vem sendo gerada em grandes quantidades, podendo ser um problema se mal gerida e depositada meio ambiente.

Foi possível verificar a atividade catalítica do óxido de cálcio pela TG/DTG/DTA simultânea com o aumento da volatilização e craqueamento das substâncias orgânicas presentes no lodo de esgoto, e desta forma a redução da fração sólida quando comparado à pirólise de lodo de esgoto sem adição de óxido de cálcio, evidenciando hidrocarbonetos que podem ser reaproveitados com excelente potencial para produção de energia.

Referências

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), Normas Brasileiras Regulamentadoras. NBR 10.007 (2004).

COLÉN A.G.N.; VIEIRA, G.E.G.; SANTOS JÚNIOR, R.K.. (2011). Reaproveitamento e caracterização do lodo de esgoto para produção de energia renovável. **Biomassa & Energia**, v.4, n.2, p.121-130.

DICKERSON, T.; SORIA, J. Catalytic fast pyrolysis: review. **Energies**, v. 6, p. 514-538, 2013.

EPE – Empresa de Pesquisa Energética. **Plano Decenal de Expansão de Energia – PDE 2020**. Disponível em: < http://www.epe.gov.br/imprensa/PressReleases/20110606_1.pdf> Acesso em: 21 set. 2011.

GÓMEZ, E. O., ROCHA, J., PÉREZ, J., & PÉREZ, L Pirólise rápida de materiais lignocelulósicos para obtenção de bioóleo. In: CORTEZ, L.A.B; LORA, E.E.S; GOMEZ, E.O.(org). **Biomassa para energia**. Campinas. São Paulo. Editora Unicamp, 2011.

PAZ, E. da C.S. **Padronização nas condições de degradação termogravimétrica da fibra de coco em reator de leito fixo na produção de carvão**. 100 f. (Dissertação de Mestrado) - UNAERP – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental. Ribeirão Preto, 2017.

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**, Novo Amburgo, v.11, n.16, p. 89-188, 2010.

PEDROZA, M. M. **Bio-óleo e biogás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo**. Tese (Doutorado em Química) - UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. (2011).

PEDROZA, M. M.; SOUZA, J. F.; VIEIRA, G. E. G; BEZERRA, MBD. Caracterização dos produtos da pirólise de lodo de esgoto em 1 kg / h em um reator de cilindro rotativo. **J.of Analytics**. e Ap. Py., V. 105, p. 108-115 d.;e 2013.

PINTO, L.P.; CABRAL, A.C.; SCHNEIDER, L.T.; AZEVEDO, K.D.; FRIGO, J.P.; FRIGO, E.P.. Levantamento de dados sobre os dejetos suínos e suas características (2014.). **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v.3, p.179-187.

RODRIGUES, J. A. R. Do engenho à biorrefinaria. A usina de açúcar como empreendimento industrial para a geração de produtos bioquímicos e biocombustíveis (2011). **Química Nova**, Vol. 34, No. 7, 1242-1254.

SANCHEZ, M. E., MENÉNDEZ, J. A., DOMÍNGUEZ, A., PIS, J. J., MARTÍNEZ, O., CALVO, L. F., BERNAD, P. L. Effect of pyrolysis temperature on the composition of the oils obtained from sewage sludge. **Biomass and Bioenergy**, 33, p.933-940, 2009.

SANTOS, S. F. **Caracterização Química da fase gasosa obtida a partir da pirólise lenta de lodo residual doméstico por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa**. 76 f.

(Dissertação de Mestrado) - Universidade Federal do Tocantins - UFT. Programa de Pós-Graduação em Agroenergia. (2015).

SOLTES, E. J. and.; **Biomass thermal degradation tars as sources of chemical and fuel hydrocarbons, in Wood Agricultural Residues: Research on Use for Feed, Fuels, and Chemicals**, Soltes, E.J.; Ed., Academic Press, New York, 1983,477.

SUAREZ, P. A. Z. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, Vol. 30, No. 3, 667-676, 2007.

TINGYU, Z. et al., Effect of calcium oxide on pyrolysis of coal in a fluidized bed. **Fuel Processing Technology**, v. 64, p. 271–284, 2000.

TEIXEIRA, L. F. **Estudo do processo de pirólise termocatalítica como alternativa ao aproveitamento do lodo de esgoto doméstico**. 2014. 108 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia) – Universidade Federal do Tocantins- UFT. Palmas, 2014.

VIEIRA, G.E.G. **Fontes alternativas de Energia – Processo aperfeiçoado de Conversão Térmica**. 2004. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Niterói, 2004.

VIEIRA, G. E. G. (2000). **Resíduos da produção industrial de borracha (ETRI) e bebida (ETE) – Uma avaliação pela tecnologia de LTC**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal Fluminense. 322p.

VIEIRA, G. E. G.; ALEXANDRE, G. P. Tratamento, caracterização e obtenção de bio-óleo combustível a partir da pirólise termocatalítico de lodo de esgoto domestico-uma revisão (2014). **Revista Liberato**, v.15, n23,p101-104,jan/jun. Novo Hamburgo.

VIEIRA, G. E. G.; PEDROSA, M. M.; SOUSA, J. F.; PEDROSA. C. M. O processo de pirólise como alternativa para o aproveitamento do potencial energético de lodo de esgoto- uma revisão (2014). **Revista Liberato**, v.15, n23, p101-104,jan/jun. Novo Hamburgo.

VIEIRA NETO, D. **Estudo da Pirólise de lodo sanitário, visando sua valorização energética**. Dissertação de Mestrado, Florianópolis, SC, 2012.

YOUNG N. C.; DAE W. Ji and Kunio Yoshikawa. **Team for Hydrogen Production**. Department of Environmental Engineering, Chosun University, 375 Seosuk, 2012.

ZHANG, B., XIONG, S., XIAO, B., YU, D., JIA, X. Mechanism of wet sewage sludge pyrolysis in a tubular Furnace. **International Journal oh Hydrogen Energy**, 36, p.355 – 363, 2011.