



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

**ESTUDO DA PIRÓLISE DE LODO SANITÁRIO, VISANDO SUA
VALORIZAÇÃO ENERGÉTICA**

DÉLCIO VIEIRA NETO

**FLORIANÓPOLIS
2012**

Délcio Vieira Neto

**ESTUDO DA PIRÓLISE DE LODO SANITÁRIO, VISANDO SUA
VALORIZAÇÃO ENERGÉTICA**

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

Orientador: Prof. Dr. rer. nat. Humberto Jorge José

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

Florianópolis
2012

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

Vieira Neto, Délcio

ESTUDO DA PIRÓLISE DE LODO SANITÁRIO, VISANDO SUA VALORIZAÇÃO ENERGÉTICA [dissertação] / Délcio Vieira Neto ; orientador, Humberto Jorge José ; co-orientadora, Regina Fátima Peralta

Muniz

Moreira . - Florianópolis, SC, 2012.

95 p. ; 21cm

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

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Estudo da pirólise e rendimento. 3. Reatividade do char . 4. Caracterização do lodo e char . I. Jorge José, Humberto. II. Fátima Peralta Muniz Moreira , Regina. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Estudo da pirólise de lodo sanitário, visando sua valorização energética

Por

Délcio Vieira Neto

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. Humberto Jorge José
Orientador

Prof.^a. Dr.^a. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira
Co-orientadora

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto
Coordenador

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Agenor Furigo Junior

Prof. Dr. Jorge Luiz Ninow

Prof. Dr. Michael Peterson

Florianópolis, 26 de junho de 2012

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por ter me dado sempre, em todo este caminho, força, saúde, e, às vezes, paciência.

Agradecer pela minha família, sem ela nada disso teria acontecido. Meus pais, irmãos e minhas lindas sobrinhas; a eles eu dedico esta minha conquista.

Deixo aqui também meus agradecimentos a todos os meus colegas de trabalho do LEMA. Muito obrigado a todos vocês. Agradeço, porém, em especial a Carolina Berger, ao Jackson Ilha e ao Thiago Alves, pelos ótimos momentos juntos. Sem vocês, o mestrado, certamente, teria sido muito sem graça!

Agradeço a Astrid Altamar Consuegra, Jonathan A. Bork, Michele Di Domenico, Silvia Layara Floriani Andersen e Suelen Maria de Amorim, pela ajuda prestada e pelos conhecimentos oferecidos na hora de dúvida.

Agradeço, de modo especial, ao meu orientador Prof. Dr. Humberto Jorge José, por toda a ajuda durante **nosso** trabalho, pois sem seu conhecimento nada disso teria sido possível; bem como a minha co-orientadora Prof.^a Dr.^a. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira, pelas conquistas aqui oportunizadas. Muito obrigado aos dois.

A toda equipe do Departamento de Engenharia Química da UFS, pelo apoio e infraestrutura proporcionados.

E a CAPES, na pessoa de seus responsáveis, pelo apoio financeiro durante o mestrado.

RESUMO

Este trabalho descreve um estudo sobre a pirólise de dois tipos de lodo sanitário, obtidos dos processos de tratamento biológico anaeróbico (LCAN) e aeróbico (LCAE). O objetivo do estudo foi avaliar a pirólise como opção de pré-tratamento térmico para lodos, visando um processo acoplado de gaseificação do *char* e pós-combustão dos voláteis para redução nas emissões de SO₂ durante o processo de conversão térmica. A pirólise dos lodos foi conduzida em atmosfera inerte de nitrogênio, a uma vazão de 400 mL.min⁻¹, em um reator tubular de quartzo a temperaturas de 550 °C, 800 °C e 1000 °C e uma taxa média de aquecimento de 150 °C.min⁻¹. Os resultados mostraram que, com o aumento da temperatura de pirólise, diminuiu o rendimento em *char* e aumentou a liberação de matéria volátil. Os resultados da análise elementar, após o processo de pirólise, apontaram que amostras de lodo LCAN e LCAE apresentam uma retenção no teor de enxofre de 1,06% (LCAN550), 1,08% (LCAN800) 1,11% (LCAN1000) e de 0,15% (LCAE550), 0,28% (LCAE800) e 0,35% (LCAE1000). Entretanto, o teor de nitrogênio nos lodos LCAN (4,15%) e LCAE (7,36%), depois da pirólise, diminuiu (LCAN550 (3,07%), LCAN800 (1,48%), LCAN1000 (0,43%), LCAE550 (3,80%), LCAE800 (1,99%) e LCAE1000 (0,90%)) com o aumento da temperatura de pirólise. Os testes de reatividade foram conduzidos em atmosfera de ar sintético, em uma vazão de 100 mL.min⁻¹, em quatro temperaturas 400 °C, 500 °C, 550 °C e 600 °C, em equipamento termogravimétrico. Os resultados mostraram que as reatividades máximas são dependentes da temperatura e, por meio da equação de Arrhenius, obteve-se a energia de ativação (E_a) para as amostras LCAN800 e LCAE800 e serragem de madeira (SM), que foram 39,9 kJ.mol⁻¹, 34,04 kJ mol⁻¹ e 50,62 kJ.mol⁻¹ e o fator pré-exponencial (k₀) de 54,55 min⁻¹, 22,22 min⁻¹ e 122,10 min⁻¹ respectivamente, mostrando que a reação é controlada pelo efeito difusional. Comparando as reatividades com a serragem de madeira, as amostras LCAN800 (0,31 min⁻¹), LCAE800 (0,20 min⁻¹) e SM (0,11 min⁻¹) obtiveram maior reatividade para os lodos na temperatura de 600 °C. Em suma, os resultados obtidos neste trabalho, mostraram que a pirólise é uma boa opção como pré-tratamento térmico, visando a redução nas emissões de SO₂ e NO_x durante o processo de conversão térmica.

Palavras chave: Pirólise, Lodo sanitário, *Char*, Reatividade.

ABSTRACT

In the present study, the pyrolysis of two types of sewage sludge produced from the processes of anaerobic (LCAN) and aerobic (LCAE) biological treatment. The aim of this study was to evaluate the pyrolysis as an option as a pre-heat treatment for sludge aiming a process coupled gasification of char and post-combustion of volatiles to reduce emissions of SO₂ during the thermal conversion process. The pyrolysis of sludge was conducted in an inert atmosphere of nitrogen at a flow rate of 400 mL.min⁻¹ in a quartz tubular reactor at temperatures of 550 °C, 800 °C and 1000 °C and an average heating rate of 150 °C min⁻¹. The results show that with increasing temperature pyrolysis char yield decreased and increased release of volatile matter. The results of the elemental analysis after the pyrolysis process showed that sludges LCAN and LCAE have a retention in the sulfur content of 1.06% (LCAN550), 1.08% (LCAN800) 1.11% (LCAN1000) and 0.15% (LCAE550), 0.28% (LCAE800) and 0.35% (LCAE1000). However, the nitrogen content of LCAN (4.15%) and LCAE (7.36%) decreased (LCAN550 (3.07%), LCAN800 (1.48%), LCAN1000 (0.43%), LCAE550 (3.80%), LCAE800 (1.99%) and LCAE1000 (0.90%) with increase of the pyrolysis temperature. The reactivity tests were conducted in synthetic air atmosphere at a flow rate of 100 mL min⁻¹ at four temperatures: 400 °C, 500 °C, 550 °C and 600 °C in a thermogravimetric equipment. The results showed that the maximum reactivity depends on the temperature and the Arrhenius equation was used to obtain the activation energy (E_a) for LCAN800, LCAE800 and wood sawdust (SM). The maximum reactivities were 39.9 kJ.mol⁻¹, 34.04 kJ.mol⁻¹ and 50.62 kJ.mol⁻¹ for LCAN800, LCAE800 and SM respectively and the pre-exponential factor (k₀) were 54.55 min⁻¹, 22.22 min⁻¹ and 122.10 min⁻¹ respectively, showing that the reaction is monitored by diffusional effect. Comparing the reactivity with sawdust samples, LCAN800 (0.25 min⁻¹), had higher reactivity at the temperature of 600 °C. In summary, the present results showed that pyrolysis is a good option as a pre-treatment of sludges when aimed to reduce emissions of SO₂ and NO_x during thermal conversion processes.

Keywords: Pyrolysis, sewage sludge, Char Reactivity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Oferta interna de energia elétrica por fonte (MME, 2011).....	26
Figura 2. Evolução percentual das principais variáveis do esgotamento sanitário no Brasil, período de 2000/2008 (IBGE, 2008).....	28
Figura 3. Esquema de um sistema de gasogênio acoplado a um combustor.....	47
Figura 4. Aparato experimental: 1-Cilindro de gás de N ₂ ; 2-Regulador de pressão; 3-Rotâmetro; 4-Reator de quartzo 50 cm; 5-Amostra; 6-Forno tubular; 7-Condensador; 8-Capela; 9-Termômetro e Termopar..	54
Figura 5. Perfis de temperatura no forno tubular horizontal a 550 °C, 800 °C, 1000 °C (área em destaque indica a zona de reação no forno tubular).....	55
Figura 6 Análise imediata da amostra LCAN – TG e DTA versus tempo. Taxa de aquecimento: 50 e 90 °C.min ⁻¹ ; Temperatura final: 800 °C; Atmosfera: N ₂ de ar sintético.....	61
Figura 7 Análise imediata da amostra LCAE – TG e DTA versus tempo. Taxa de aquecimento: 50 e 90 °C.min ⁻¹ ; Temperatura final: 800 °C; Atmosfera: N ₂ de ar sintético.....	62
Figura 8. Rendimento dos produtos da pirólise em função das temperaturas de pirólise de 550, 800 e 1000 °C realizadas em reator tubular de quartzo em atmosfera de nitrogênio de 400 mL.min ⁻¹ e taxa de aquecimento de 150 °C.min ⁻¹	67
Figura 9. Análise imediata da amostra LCAN550 – TG e DTA versus tempo. Taxa de aquecimento: 50 e 90 °C.min ⁻¹ ; Temperatura final: 800 °C; Atmosfera: N ₂ de ar sintético.....	68
Figura 10. Análise imediata da amostra LCAN800 – TG e DTA versus tempo. Taxa de aquecimento: 50 e 90 °C.min ⁻¹ ; Temperatura final: 800 °C; Atmosfera: N ₂ de ar sintético.....	69
Figura 11. Análise imediata da amostra LCAN1000 – TG e DTA versus tempo. Taxa de aquecimento: 50 e 90 °C.min ⁻¹ ; Temperatura final: 800 °C; Atmosfera: N ₂ de ar sintético.....	69
Figura 12. Análise imediata da amostra LCAE550 – TG e DTA versus tempo. Taxa de aquecimento: 50 e 90 °C.min ⁻¹ ; Temperatura final: 800 °C; Atmosfera: N ₂ de ar sintético.....	70
Figura 13. Análise imediata da amostra LCAE800 – TG e DTA versus tempo. Taxa de aquecimento: 50 e 90 °C.min ⁻¹ ; Temperatura final: 800 °C; Atmosfera: N ₂ de ar sintético.....	70
Figura 14. Análise imediata da amostra LCAE1000 – TG e DTA versus tempo. Taxa de aquecimento: 50 e 90 °C.min ⁻¹ ; Temperatura final: 800 °C; Atmosfera: N ₂ de ar sintético.....	71

Figura 15. Conversão (X) dos *chars* LCAE800 (a) e LCAE800 (b) em função do tempo de reação com ar sintético a 400 °C, 500 °C, 550 °C e 600 °C. Pirólise realizada no reator tubular horizontal na temperatura de 800°C, tempo de residência de 300 s, atmosfera de N₂ em pressão atmosférica.....76

Figura 16. Variação da reatividade (r) dos *chars* LCAE800 (a) e LCAE800 (b) em ar sintético a 400 °C, 500 °C, 550 °C e 600 °C em função da conversão (X). Pirólise realizada no reator tubular horizontal na temperatura de 800 °C, tempo de residência de 300 s, atmosfera de N₂ em pressão atmosférica.....77

Figura 17. Variação da reatividade (r) dos *chars* LCAE800 e LCAE800 em ar sintético em função da temperatura de combustão de 400 °C, 500 °C, 550 °C e 600 °C. Pirólise realizada no reator tubular horizontal na temperatura de 800 °C, tempo de residência de 300 s, atmosfera de N₂ em pressão atmosférica.....79

Figura 18. Gráfico de Arrhenius para a combustão dos *chars* LCAE800, LCAE800 e SM com ar sintético a 100 mL.min⁻¹ nas temperaturas de 400 °C, 500 °C, 550 °C e 600 °C. Pirólise realizada no reator tubular horizontal na temperatura de 800 °C, tempo de residência de 300 s, atmosfera de N₂ em pressão atmosférica.....80

Figura 19. Comparação dos resultados de simulação do modelo cinético proposto, com dados experimentais para os *chars* LCAE800 (a) e LCAE800 (b), com ar sintético a 400 °C, 500 °C, 550 °C e 600 °C. Pirólise realizada no reator tubular horizontal na temperatura de 800°C, tempo de residência de 300 s, atmosfera de N₂ em pressão atmosférica.81

Figura 20. Conversão (X) dos *chars* LCAE800, LCAE800 e SM em função do tempo de reação com ar sintético a temperatura de 600 °C. Pirólise realizada no reator tubular horizontal na temperatura de 800 °C, tempo de residência de 300 s, atmosfera de N₂ em pressão atmosférica.82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades do lodo sanitário segundo a literatura.....	36
Tabela 2. Principais parâmetros de funcionamento para os processos de pirólise.....	40
Tabela 3. Programação da análise imediata por termogravimetria.....	56
Tabela 4. Resultados da análise imediata, análise elementar e poder calorífico dos lodos LCAE, LCAE e SM.....	63
Tabela 5. Resultado da análise de composição das cinzas.....	65
Tabela 6. Resultados da análise imediata e elementar dos lodos LCAE, LCAE, LCAE550, LCAE800, LCAE1000, LCAE550, LCAE800 e LCAE1000.....	72
Tabela 7. Distribuição do teor enxofre no lodo e no <i>char</i> após combustão a 600°C.....	74

SIMBOLOGIA E NOMENCLATURA

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
ASTM	American Society for Testing and Materials
b.s.	Base seca
b.u.	Base úmida
CASAN	Companhia Catarinense de Águas e Saneamento
CF	Teor de Carbono Fixo
<i>char</i>	Resíduo sólido carbonoso da pirólise
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBO	Demanda Biológica de Oxigênio
DIN	Deutsches Institut für Normung
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DTA	Análise Térmica Diferencial
Ea	Energia de ativação
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
FRX	Espectrometria de Fluorescência de Raios-X
g _s	Gramas de enxofre
g _{scz}	Gramas de enxofre nas cinzas
g _{ST}	Gramas de enxofre total
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IEA	International Energy Agency
IPAT	Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas
k	Constante de velocidade da reação
k ₀	Fator pré-exponencial
LAPROM	Laboratório de Processamento Mineral
LCAE	Lodo Sanitário Casan Aeróbio
LCAE1000	Char lodo sanitário aeróbio a 1000 °C
LCAE550	Char lodo sanitário aeróbio a 550 °C
LCAE800	Char lodo sanitário aeróbio a 800 °C
LCAN	Lodo Sanitário Casan Anaeróbio
LCAN1000	Char lodo sanitário anaeróbio a 1000 °C
LCAN550	Char lodo sanitário anaeróbio a 550 °C
LCAN800	Char lodo sanitário anaeróbio a 800 °C
LDCM	Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais
LEMA	Laboratório de Energia e Meio Ambiente
LSC	Lodo Sanitário Copasa Anaeróbio
l.u.c	Livre de umidade e cinzas
MME	Ministério de Minas e Energia

MV	Teor de Matéria Volátil
NBR	Norma Brasileira Regulamentadora
NO _x	Óxidos de nitrogênio
OECD	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico
PCI	Poder calorífico inferior
PCS	Poder calorífico superior
PSNB	Pesquisa Nacional de Saneamento Básico
r	Reatividade
R	Constante dos gases ideais
RSU	Resíduos sólidos urbanos
S	% mássica de enxofre
SM	Serragem de madeira
SO _x	Óxidos de enxofre
SST	Sólidos suspensos totais
T	Temperatura
TG	Perda de massa
TGA	Análise termogravimétrica
u	Teor de umidade
UV	Ultravioleta
w	Massa de água gerada na combustão
X	Conversão

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	21
1.2 OBJETIVOS.....	23
1.2.1 Objetivo geral.....	23
1.2.2 Objetivos específicos.....	23
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
2.1 LODO DE ESGOTO.....	29
2.2 SISTEMAS DE TRATAMENTO DE ESGOTO SANITÁRIO E GERAÇÃO DE LODOS.....	29
2.2.1 Sistemas aeróbios.....	30
2.2.2 Sistemas anaeróbios.....	31
2.3 CARACTERIZAÇÃO DO LODO SANITÁRIO.....	33
2.3.1 Análise elementar.....	33
2.3.2 Análise imediata.....	34
2.3.3 Composição química das cinzas.....	36
2.3.4 Reatividade.....	37
2.4 TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO TÉRMICO DO LODO SANITÁRIO.....	38
2.4.1 Pirólise.....	39
2.4.2 Gaseificação.....	43
2.4.3 Combustão.....	45
2.5 POLUENTES GERADOS NA COMBUSTÃO DE LODOS.....	49
2.5.1 Emissões NO _x	50
2.5.2 Emissões de SO _x	51
2.5.3 Monóxido de carbono (CO).....	52
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	53
3.1 PIRÓLISE DA BIOMASSA.....	53
3.1.1 Pirólise no reator tubular horizontal.....	53
3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE LODO E DOS CHARS.....	56
3.2.1 Análise imediata.....	56
3.2.2 Análise elementar.....	57
3.2.3 Poder calorífico.....	57
3.2.4 Composição química das cinzas.....	58

3.2.5	Análise de enxofre total nas cinzas.....	58
3.2.6	Reatividade dos <i>chars</i> em ar sintético.....	59
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
4.1	<i>CARACTERIZAÇÃO DO LODO SANITÁRIO.....</i>	<i>61</i>
4.1.1	Análise imediata e elementar.....	61
4.1.2	Composição das cinzas.....	64
4.2	<i>PIRÓLISE DA BIOMASSA.....</i>	<i>66</i>
4.3	<i>CARACTERIZAÇÃO DOS CHARS.....</i>	<i>68</i>
4.3.1	Análise imediata e elementar.....	68
4.3.2	Enxofre total nas cinzas.....	73
4.3.3	Reatividade do resíduo sólido carbonoso em ar sintético..	75
5	CONCLUSÃO.....	83
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	87
7	REFERÊNCIA.....	87

1 INTRODUÇÃO

Devido ao aumento do uso de combustíveis fósseis e a fim de promover um ambiente seguro e mais saudável, buscaram-se alternativas de outros combustíveis e de tecnologias avançadas com baixos níveis de emissão de gases poluentes e alta eficiência energética. Nesse sentido, o uso de diferentes biomassas como fonte alternativa de energia vem despertado cada vez mais o interesse por parte do setor energético mundial.

De outro modo, a gestão adequada da biomassa, gerada em estações de tratamento de esgotos, vem se tornando preocupação crescente na sociedade moderna. No Brasil, estima-se que a produção nacional de lodo está entre 150 a 220 mil toneladas por ano, em base seca (IBGE, 2008). Um estudo para a aplicação desse material como combustível alternativo é desejável, pois, além de auxiliar na geração energética, minimizará o passivo ambiental deixado por esse resíduo.

O interesse na recuperação de energia, a partir de lodo de esgoto, atua de forma positiva, por abordar a questão da energia e as preocupações socioambientais associadas à disposição final, em aterros sanitários e aplicação no solo, culminando por gerar resíduos indesejáveis como, por exemplo, chorume e metano (CH_4), poluindo a água, o ar e o solo.

Os tratamentos térmicos são considerados um dos melhores métodos para disposição final dos lodos sanitários. Diferentes tecnologias de tratamento térmico têm sido utilizadas para gerar energia útil a partir de lodo de esgoto, tais como a pirólise, combustão e gaseificação (ANDREOLI e PEGORINI 1998). Estudos relatam uma estimativa do rendimento energético a ser esperado pela combustão de lodos, em que o poder calorífico inferior (PCI) médio encontrado foi de cerca de $3.572 \text{ kcal.kg}^{-1}$, que é próximo ao encontrado para a serragem de madeira $3.954,00 \text{ kcal.kg}^{-1}$, comumente usada como biomassa padrão (BORK 2011).

O uso do lodo como combustível pode gerar emissão de gases poluentes, como o óxido de enxofre (SO_2) e o óxido de nitrogênio (NO_x) em processos de combustão direta. Uma vez lançado na atmosfera, parte do SO_2 e NO_x sofrerá oxidação por meio de uma variedade de mecanismos, envolvendo interações em fase gasosa, chamadas de oxidação homogênea, que convertem o SO_2 a SO_3 , o qual, por sua vez, em contato com umidade, converte-se a H_2SO_4 e o NO_x a HNO_3 . Esses elementos, são responsáveis pela formação da chuva ácida, fator que

deve ser levado em consideração ao se pensar na utilização de biomassas como fonte de energia.

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.

A pirólise é uma opção de pré-tratamento térmico de lodos, visando um processo acoplado de pós-combustão dos voláteis para redução na emissão de gases como SO_2 e NO_x durante o processo de conversão térmica, melhorando a eficiência do processo de pós-combustão.

A motivação para o presente trabalho reside em avaliar o processo de pirólise como opção de pré-tratamento térmico de lodos sanitários, visando melhorar a eficiência no processo de combustão para redução de emissão de gases poluentes.

Assim foram pirolisados dois tipos de lodo sanitário (anaeróbio e aeróbio) a diferentes temperaturas, na intenção de verificar sua utilização como fonte de energia em processo acoplado de pós-combustão.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é pirolisar dois tipos de lodo sanitário (anaeróbio e aeróbio) a diferentes temperaturas, visando sua utilização como fonte de energia em processo acoplado de pós-combustão.

1.2.2 Objetivos específicos

- ✓ Caracterizar físico-quimicamente as amostras de lodo sanitário provenientes dos processos de tratamento anaeróbio (LCAN) e aeróbio (LCAE);
- ✓ Pirolisar os lodos em três temperaturas (550 °C, 800 °C e 1000 °C) para avaliação das características do resíduo sólido carbonoso (*char*);
- ✓ Caracterizar físico-quimicamente *char* obtido da pirólise das duas amostras de lodo;
- ✓ Caracterizar as cinzas dos lodos e dos respectivos *chars*, formados no processo de pirólise, para avaliação da retenção de enxofre nas cinzas;
- ✓ Avaliar a reatividade dos *chars* com ar nas temperaturas de 400 °C, 500 °C, 550 °C e 600 °C.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Atualmente, a busca pela disponibilidade de energia e de segurança energética tem aumentado de modo significativo, em todo o mundo. Isso se deve ao fato de que a demanda de energia continua crescendo, implicando no maior consumo dos recursos disponíveis, tais como os combustíveis fósseis. A dependência mundial pelos recursos naturais não renováveis torna necessária a busca por alternativas que não possuam limitações e que apresentem baixos níveis de emissão de poluentes com alta eficiência, a fim de promover um desenvolvimento mais sustentável (ALVES e GUPTA, 2009).

Dois abordagens estratégicas para essa questão consistem na exploração e implantação das energias renováveis (biomassa, energia solar, eólica, hídrica e geotérmica, por exemplo), bem como no reforço da eficiência energética na produção e utilização dessas energias. A biomassa pode ser considerada como a fonte de energia renovável mais popular, por estar disponível de forma abundante e tecnicamente flexível (YUCHENG e PAWLOWSKI 2012).

O Brasil apresenta uma matriz de geração elétrica de origem predominantemente renovável, sendo que a matriz hidráulica de geração interna responde por um montante superior a 74,0% da oferta. Somando as importações, que, essencialmente, também são de origem renovável, pode-se afirmar que, aproximadamente, 86,0% da eletricidade no Brasil são originadas de fontes renováveis (MME, 2011). Uma vez que no Brasil predomina o uso de uma fonte de energia renovável para obter energia elétrica, a busca por novas fontes de energia, como os biocombustíveis provenientes da biomassa, torna-se uma opção interessante.

A Figura 1 apresenta o gráfico da oferta interna de energia elétrica por fonte, de acordo com o Balanço Energético Nacional de 2010 (ano base 2010) (MME, 2011):

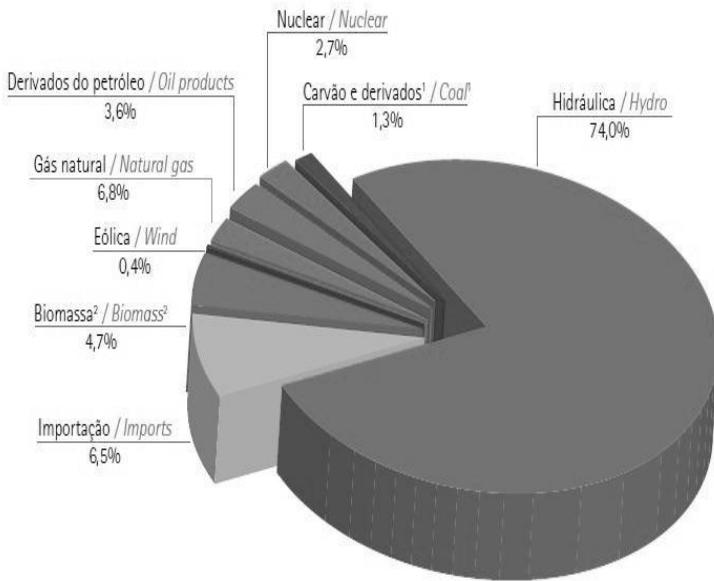


Figura 1. Oferta interna de energia elétrica por fonte (MME, 2011).

Do ponto de vista energético, a biomassa é todo recurso renovável oriundo de matéria orgânica (de origem animal ou vegetal) que pode ser utilizada na produção de energia. Embora o uso da biomassa seja de difícil contabilização, devido ao uso não comercial, estima-se que, atualmente, ela possa representar até cerca de 14,0% de todo o consumo mundial de energia primária. Em alguns países em desenvolvimento, essa parcela pode aumentar para 34,0%, chegando a 60,0% na África (ANEEL, 2011).

O lodo gerado a partir das estações de tratamento de esgoto urbano é uma alternativa de biocombustível a ser estudada, já que esse subproduto do tratamento é basicamente um constituinte orgânico, com pequenas quantidades mensuráveis de metais pesados, minerais e outros compostos.

O tratamento de esgoto urbano resulta na produção de grandes quantidades de lodo, cujo destino final é de grande preocupação ambiental. Em anos recentes, a quantidade de lodo gerado mundialmente aumentou. Aplicação em fertilizantes é o método mais comumente utilizado em todo o mundo e está sendo considerado como

um dos métodos mais econômicos de disposição final do lodo (PATHAK, DASTIDAR e SREEKRISHNAN 2009).

Essa biomassa, por ser uma fonte de nutrientes (nitrogênio e fósforo) pode ser aplicada ao solo como um fertilizante. No entanto, a presença de metais pesados no lodo, mesmo que em pequenas quantidades, restringe a sua utilização como fertilizante. Essas concentrações de metais pesados encontradas ficam em torno de 0,5 – 2,0% em base seca, podendo ir até a 6,0% em alguns casos, quando incluídos efluentes industriais (LESTER, STERITT e KIRK 1983). O acúmulo de metais pesados no solo e nas plantas cultivadas em solo tratado com lodo pode resultar em uma entrada de metais pesados na cadeia alimentar, podendo causar uma desordem metabólica e doenças crônicas em seres humanos (WIE e LIU 2005) e (OZORES-HAMPTON, STANSLY e OBREZA 2005).

A resolução CONAMA n. 316/2002 estabelece que resíduos são materiais inservíveis ou não passíveis de aproveitamento econômico, resultantes de atividades de origem industrial, urbana, serviços de saúde, agrícola e comercial, dentre os quais se incluem aqueles provenientes de portos, aeroportos e fronteiras, além daqueles contaminados por agrotóxicos.

Os lodos de esgoto sanitário enquadram-se, de acordo com a norma NBR 10.004 (ABNT, 2004), como sendo, Classe II, que são resíduos não inertes. Porém, caso o esgoto receba efluentes industriais, o lodo pode passar a ter características de Classe I, exigindo que seu descarte seja feito em aterros especiais.

Estima-se que a produção de lodo no Brasil está entre 150 a 220 mil toneladas de matéria seca por ano. Considerando que apenas 30,0% da população urbana tem seu esgoto devidamente coletado e tratado, é de se esperar que a geração de lodo supere 400 mil toneladas por ano, caso os esgotos fossem totalmente tratados no país (SOARES 2004).

Em 2008, havia cobrança pelo serviço em 94,0% dos municípios beneficiados por rede geral de distribuição, sendo que a região Sul apresentava o menor percentual de municípios que não faziam cobrança (0,7%), e a Norte, o maior (13,6%) (IBGE, 2008).

A Figura 2 apresenta a evolução percentual das principais variáveis do esgotamento sanitário, no Brasil, entre 2000 e 2008, obtida a partir da Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (PNSB).

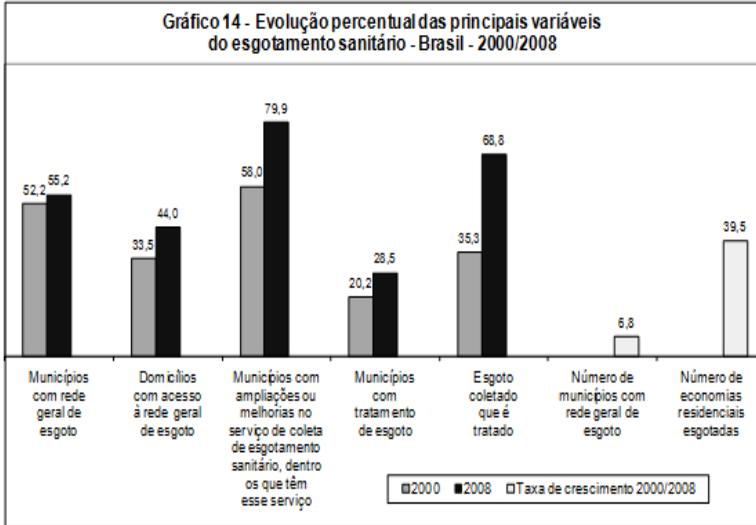


Figura 2. Evolução percentual das principais variáveis do esgotamento sanitário no Brasil, período de 2000/2008 (IBGE, 2008).

A pesquisa do PNSB mostrou que, em 2008, 55,2% dos municípios brasileiros tinham serviço de esgotamento sanitário por rede coletora, três pontos percentuais acima do índice verificado em 2000 (52,2%). A principal alternativa adotada pelos municípios que não possuíam rede de coleta de esgoto sanitário foi a construção de fossas sépticas, que aumentou 7,4% em relação ao levantamento de 2000.

Vale reafirmar que o tratamento e a disposição do lodo devem ser geridos para minimizar problemas ambientais como odor, lançamento de contaminantes e patógenos no meio ambiente. Dentre as principais opções de disposição final do lodo encontram-se:

- Disposição no solo (uso agrícola, florestas, áreas de recuperação);
- Disposição em aterro sanitário;
- Tratamentos térmicos (pirólise, gaseificação e combustão).

Diferentes tecnologias de tratamento térmico têm sido utilizadas para gerar energia útil a partir de lodo de esgoto, tais como a pirólise, combustão e gaseificação.

Os tratamentos térmicos do lodo de esgoto são considerados um dos melhores métodos de tratamento desde que a disposição final em aterro sanitário e utilização agrícola foram limitadas ou proibidas (ANDREOLI e PEGORINI 1998).

2.1 LODO DE ESGOTO

O tratamento de águas residuais municipais produz quantidades elevadas de sólidos, comumente referidos como lodo sanitário. O lodo consiste em sólidos que estavam presentes, originalmente, na água residual e nos sólidos em suspensão, produzidos como resultado da remoção dos sólidos dissolvidos a partir das águas residuais. O conteúdo de sólidos, tipicamente, varia na faixa de 0,25 – 12,0%, em peso, dependendo da natureza das águas residuais e do tipo de operação utilizada para o tratamento de águas residuais (PATHAK, DASTIDAR e SREEKRISHNAN 2009). Os lodos são, geralmente, classificados de acordo com os estágios do tratamento em que foram originados, logo são 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.

O lodo secundário é aquele resultante da conversão biológica dos produtos solúveis do efluente primário, bem como das partículas que escapam do tratamento primário. O lodo secundário é gerado nos processos de tratamento de lodos ativados, filtros biológicos etc.

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 consequente produção de gases, tais como o gás carbônico e o metano (MIKI 1998).

2.2 SISTEMAS DE TRATAMENTO DE ESGOTO SANITÁRIO E GERAÇÃO DE LODOS

O conceito de tratamento de esgoto sanitário é baseado na estabilização biológica, que envolve a transformação parcial da matéria orgânica em um resíduo, com a ajuda das bactérias na ausência ou na presença do oxigênio, que representa a estabilização anaeróbia ou a aeróbia, respectivamente (GASCÓ e MENDEZ 2005).

A concentração e a composição dos esgotos sanitários dependem das características sociais e econômicas da população, bem como do nível de industrialização da região. A composição química das diversas substâncias presentes nos esgotos é extremamente variável, dependendo dos hábitos da população e de diversos outros fatores. Nesse sentido, as características químicas podem ser classificadas em dois grandes grupos - as matérias orgânicas e as inorgânicas (MOCELIN 2007).

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

2.2.1 Sistemas aeróbios

O tratamento aeróbio envolve a estabilização biológica de biossólidos em sistema aberto ou fechado, usando bactérias aeróbias, onde são reduzidos os patógenos e odores, consistindo num processo biológico para a decomposição da matéria orgânica na presença de oxigênio (MEDEIROS FILHO 2000). A principal característica desse tipo de tratamento é a maior produção de lodo em relação a outros tipos de tratamento.

Podemos citar alguns tipos de sistemas aeróbios de tratamento de efluentes, entre eles:

Lodos ativados: Lodo ativado é o floco produzido num esgoto bruto ou decantado pelo crescimento de bactérias (zoogleias) ou outros organismos, na presença de oxigênio dissolvido, e acumulado em concentração suficiente graças ao retorno de outros flocos previamente formados.

O sistema de lodos ativados é amplamente utilizado, em nível mundial, para o tratamento de despejos domésticos e industriais, em situações em que são necessários uma elevada qualidade do efluente e reduzidos requisitos de área. É composto de um decantador primário, de uma unidade de aeração (reator aeróbio) e outra de decantação (decantador secundário). A unidade de recirculação do lodo também faz parte do sistema (CHERNICHARO 2001).

Sistema de lodos ativados por aeração prolongada: A diferença deste sistema para o sistema convencional é que a biomassa permanece mais tempo no reator, porém continua recebendo a mesma carga de DBO. Com isso, o reator terá que possuir maiores dimensões e, conseqüentemente, existirá menor concentração de matéria orgânica por unidade de volume e menor disponibilidade de alimento para as bactérias. Desse modo, as bactérias, para sobreviverem, passam a

utilizar, em seus processos metabólicos, a própria matéria orgânica biodegradável, componente das suas células. Essa matéria orgânica celular é convertida em gás carbônico e água, por meio da respiração.

O consumo adicional de oxigênio para a estabilização de lodo (respiração endógena) é significativo e, inclusive, pode ser maior que o consumo para metabolizar o material orgânico do afluente (respiração exógena). Se operada de forma adequada, a planta de tratamento de despejos por Aeração Prolongada não produz efeitos deletérios ao meio ambiente (odor) podendo, portanto, ser instalada em locais de grande concentração populacional (VON SPERLING 1997).

Sistema de lagoas aeradas: Este por sua vez é, essencialmente, o mesmo sistema do processo de lodos ativados por aeração prolongada, exceto que uma base de terra é usada para o reator; o decantador secundário é pequeno ou mesmo não existente e, por esta razão, a concentração de lodo não pode ser grande e poderá haver partículas do lodo no efluente.

As lagoas aeradas se diferem também de lagoas convencionais, porque o suprimento de oxigênio é feito por aeração mecânica e não pela atividade fotossintética (VON SPERLING 1996) e (VAN HAANDEL e MARAIS 1999).

Filtros biológicos: Ao contrário do sistema de lodos ativados (crescimento disperso), o crescimento ocorre em leito fixo. Com a configuração de uma torre com recheio, onde o efluente bruto é gotejado na superfície e percola através do enchimento, como, por exemplo, por anéis de polipropileno. Ao percolar, continuamente, através do recheio, inicia-se a formação de uma película na superfície dos anéis, composta de micro-organismos (bactérias, protozoários, rotíferos, nematoides, microcrustáceos e fungos), onde ocorre a degradação biológica.

Algumas vantagens dos filtros biológicos encontram-se na extraordinária capacidade de assimilar choques, nitrificar a amônia e, sobretudo, na simplicidade operacional (KAWANO e HANDA 2008).

2.2.2 Sistemas anaeróbios

O tratamento anaeróbio é um processo de digestão que resulta na transformação da matéria orgânica biodegradável, na ausência de oxidante externo, com produção de metano e dióxido de carbono, deixando, na solução aquosa, subprodutos como amônia, sulfetos e fosfatos. O processo de digestão é desenvolvido por uma sequência de

ações realizadas por bactérias, podendo nele -se distinguirem quatro fases subsequentes: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (VAN HAANDEL e LETTINGA 1994).

Tem-se, então, uma cadeia sucessiva de reações bioquímicas, onde, inicialmente, acontece a hidrólise ou quebra das moléculas de proteínas, lipídios e carboidratos até a formação dos produtos finais, essencialmente gás metano e dióxido de carbono.

Existem vários tipos de sistemas anaeróbios de tratamento de efluentes, dentre os quais alguns são descritos a seguir:

Lagoas anaeróbias: São reatores biológicos modelados para receber altas cargas orgânicas por unidade de volume, fazendo com que a taxa de consumo de oxigênio seja muito superior à taxa de produção, sendo, portanto, completamente isentas de oxigênio dissolvido e de atividade fotossintética, mas associando os mecanismos de fermentação e respiração anaeróbicos.

Nesses reatores, segundo Oleszkiewicz e Koziarski (1986), a maior parte da matéria orgânica é destruída por via metanogênica e sulfidogênica. São usadas com grandes vantagens no tratamento primário de águas residuárias, industriais ou de dejetos suínos com grande concentração de compostos orgânicos e altos teores de sólidos.

Digestores de lodo: Estes, por sua vez, são reatores de mistura contínua ou intermitente, sendo o grau de homogeneidade dependente de alguns fatores como: concentração da suspensão, frequência da agitação e tipo de agitador.

Esse tipo de reator é aplicado ao tratamento de águas residuárias de alta concentração de matéria orgânica e de materiais com elevada concentração de sólidos em suspensão, tais como resíduos agrícolas e lodo sanitário. Os benefícios dessa homogeneização tornam-se importantes para aumentar a eficiência de degradação desses materiais (SCHMIDELL, et al. 2007).

Reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB): O processo consiste de um fluxo ascendente através de um leito de lodo denso e de elevada atividade. O perfil de sólidos no reator varia de **muito denso**, com partículas granulares de elevada capacidade de sedimentação, próximas ao fundo (leito de lodo), até um lodo **mais disperso** e leve, próximo ao topo do reator (manta de lodo).

A estabilização da matéria orgânica ocorre em todas as zonas de reação (leito e manta de lodo), sendo a mistura do sistema promovida

pelo fluxo ascensional do esgoto e das bolhas de gás (CHERNICHARO 1997).

Um dos princípios fundamentais do processo é sua habilidade em desenvolver uma biomassa de elevada atividade. O segundo princípio fundamental do processo é a presença de um dispositivo de separação de gases e sólidos, localizado na parte superior do reator (VON SPERLING 1997).

A principal função desse dispositivo é separar os gases contidos na mistura líquida, de tal forma que uma zona propícia à sedimentação seja criada no extremo superior do reator.

2.3 CARACTERIZAÇÃO DO LODO SANITÁRIO

Para a utilização de resíduos como fonte alternativa de energia, se faz necessário o conhecimento de suas propriedades e características químicas, de modo a permitir as opções de aplicação desse material.

As análises de caracterização de resíduos, visando o seu aproveitamento como fonte alternativa de energia são detalhadas na sequência.

2.3.1 Análise elementar

A análise elementar de um resíduo sólido consiste em uma importante técnica para a determinação do balanço de massa e de energia nos processos de conversão termoquímica. Nela se inclui a determinação dos teores de C, H, N, S e O.

As diretrizes para análise elementar de amostras de carvão mineral estão descritas na norma ASTM D 3176 (ASTM, 1989); e, mais especificamente, para a determinação instrumental, é usada a norma ASTM D 5373 (ASTM, 2002). Para madeira e derivados, como também para resíduos sólidos urbanos (RSU), as diretrizes estão descritas na norma ASTM E 870 (ASTM, 1982). Os equipamentos de análise elementar determinam as concentrações de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre contidos em materiais orgânicos. A massa nominal da amostra utilizada para determinar a composição elementar é de 2-10 mg, sendo a análise destrutiva.

Um ciclo de análise apresenta três fases:

- Purga: a amostra contida em uma cápsula, de estanho ou prata, é colocada em um auto-amostrador, isolado de qualquer contaminação de gases atmosféricos;

- Combustão: durante a fase de combustão, a amostra é inserida automaticamente em um forno a 1075 °C, e oxigênio é injetado para a combustão rápida e completa. Os produtos da combustão passam por um forno secundário (pós-combustão a 850 °C) para uma oxidação complementar, redução e remoção de partículas;
- Análise: Na fase de análise, os gases de combustão passam do forno, através de uma válvula de separação aquecida, para o detector de infravermelho H₂O para medir o hidrogênio. Depois que a umidade é removida, em coluna contendo perclorato de magnésio, os gases de combustão passam pelo detector de CO₂ (infravermelho) para a medição de carbono e pelo detector de SO₂ (infravermelho) para a medição de enxofre. Do detector de CO₂, os gases de combustão passam por tubos contendo hidróxido de sódio e perclorato de magnésio para remoção do CO₂ e H₂O, após o qual o nitrogênio é medido por um detector de condutividade térmica (NO_x é determinado como nitrogênio total). Para determinação do oxigênio, a amostra é pirolisada num forno a 1300 °C, e o oxigênio liberado reage em um ambiente rico em carbono (Graphitepad, Carbon Black) para formar CO. O CO removido é convertido a CO₂ em uma coluna a 600 °C, o qual é determinado por um detector de infravermelho, calculando o resultado como oxigênio.

O resultado final é apresentado como porcentagem da massa ou em partes por milhão, conforme determinado pelo operador. Os resultados podem ser calculados numa base definida pelo usuário, incluindo base seca.

2.3.2 Análise imediata

A análise imediata consiste na determinação da umidade, cinza, matéria volátil e do carbono fixo (por diferença) através de métodos normalizados:

- A umidade total (u), segundo a norma técnica NBR 8293 (ABNT, 1983), é determinada pela diferença do material seco em estufa a 105 °C, durante uma hora, evitando-se a presença de ar;
- A cinza, que é o resíduo inorgânico remanescente, pode ser determinada pela norma ABNT NBR 8289 (ABNT, 1983),

que recomenda a combustão da amostra em forno mufla, com atmosfera oxidante, a 815 °C (600 °C para biomassa), até a combustão completa. A massa do resíduo remanescente, após a queima, é medida e o teor de cinza calculado;

- Matéria volátil (MV) é todo produto, exceto a umidade, despreendido por um material, como gás, hidrocarbonetos e água de constituição, em proporções variadas. Na combustão, o teor de matéria volátil, junto com parâmetros como: cinza, carbono fixo e poder calorífico são importantes na eficiência do processo. Materiais com alto teor de voláteis tendem a queimar mais rapidamente que os de baixo teor de voláteis.

A metodologia, descrita na ABNT NBR 8290 (ABNT, 1983), baseia-se na determinação dos voláteis desprendidos dos combustíveis sólidos durante o aquecimento em forno elétrico (vertical ou horizontal) a 950 °C na ausência de oxigênio, sob rígido controle de massa, temperatura e tempo (7 minutos);

- Carbono fixo (CF) representa, basicamente, a concentração de carbono, apesar de conter também outros elementos como enxofre, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio. É um importante parâmetro utilizado para todos os cálculos de balanço energético e na caracterização de combustíveis sólidos. Os teores de carbono fixo, expressos em percentuais, são valores calculados. A norma ABNT NBR 8299 (ABNT, 1983) recomenda o cálculo do teor de carbono fixo a partir de teores de cinzas, matéria volátil e umidade, conforme a equação (1):

$$CF = 100 - (u + \text{cinzas} + MV) \quad 1$$

Sendo:

CF = Teor de carbono fixo [%];

u = Teor de umidade [%];

MV = Teor de matéria volátil [%].

Os resultados obtidos da análise em base úmida (b.u.) podem ser expressos em base seca (b.s.):

$$\text{base seca} = \frac{\text{base úmida} \times 100}{100 - u}$$

Sendo u a umidade da amostra em %.

A análise imediata também pode ser determinada pela norma ASTM E 1131 (ASTM, 2003), a qual se baseia na análise termogravimétrica da amostra. As condições de operação são previstas em outras normas para determinados materiais. Por esse método é possível identificar exatamente a quantidade de carbono fixo, sendo que o material restante é o teor de cinzas.

A Tabela 1 apresenta algumas propriedades físico-químicas, pesquisadas na literatura, referentes ao lodo sanitário.

Tabela 1. Propriedades do lodo sanitário segundo a literatura.

Autor	Wenyi et al. (2009)	Thipkhunthod et al. (2006)	Pokorna et al. (2009)	Folgueras et al. (2003)
Análise Imediata (%)				
Umidade	n.a	5,20	3,70	n.a
MV (b.s.)	43,79	42,60	42,06	49,60
CF (b.s.)	2,56	4,60	8,62	6,40
Cinzas (b.s.)	53,65	52,80	49,32	44,00
Análise Elementar (% , b.s.)				
C	26,05	21,10	27,60	25,47
H	4,19	3,40	5,90	3,70
N	2,83	3,20	7,90	2,43
S	3,09	1,10	0,70	0,56
O	10,16	18,40	8,58	22,64
Cl	0,03	n.a.	n.a.	1,2
Poder Calorífico (kcal.kg-1)				
PCS	n.a.	n.a.	2.101,84	3.019,01
PCI	2.589,09	2.364,57	2.054,07	n.a.

Fonte: Bork, 2011

2.3.3 Composição química das cinzas

Alguns resíduos, como os biocombustíveis, apresentam diferenças significantes na concentração dos principais constituintes que formam as cinzas (Si, Ca, Mg, K, Na, P, S, Cl, Al, Fe, Mn), além dos metais pesados (Cu, Zn, Co, Mo, As, Ni, Cr, Pb, Cd, V, Hg) e de N (OBERNBERGER, et al. 1997).

O conhecimento das propriedades físico-químicas da matéria mineral presente em uma biomassa é de grande importância no projeto e avaliação de sistemas de combustão. Várias técnicas são usadas para se determinar a composição da matéria mineral em resíduos sólidos. A espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) é uma delas. Nessa técnica, os elementos são excitados por uma fonte primária de radiação, emitindo comprimentos de onda característicos a cada elemento (determinação qualitativa) sendo essa intensidade proporcional ao seu teor (determinação quantitativa).

É um método utilizado para determinar, principalmente, os macroelementos, como Si, Al, Fe, Ca, P, Mg, K, Na. Esses teores variam de acordo com o tipo de resíduo (JOSÉ e BORK 2011).

2.3.4 Reatividade

A reatividade constitui importante ferramenta para avaliar a capacidade de conversão termoquímica de biomassas, para o projeto e dimensionamento de sistemas de conversão, bem como serve, também, como um índice de comparação entre diferentes biomassas e misturas de biomassas, e é, geralmente, realizada pela aplicação de métodos termogravimétricos. Parâmetros cinéticos, tais como taxa de reação, velocidade específica de reação, ordem de reação e energia de ativação, podem ser determinados a partir de medidas de reatividade (VIRMOND 2011).

A reatividade do resíduo sólido carbonoso do produto da pirólise é altamente influenciada pela natureza da biomassa original e pelas condições de reação durante a etapa de pirólise (ADÉNES, et al. 2001) e (ASADULLAH, et al. 2010). As variáveis avaliadas são: taxa de aquecimento, temperatura, pressão, tempo de residência e tamanho da partícula.

Em função disso, diversos estudos têm avaliado o efeito das condições de reação de pirólise sobre a reatividade do resíduo carbonoso, principalmente para carvões e, mais recentemente, para biomassas, tais como os trabalhos de (ADÉNES, et al. 2001), (M. INGUANZO, J. A. MENÉNDEZ, et al. 2002), (BIAGINI, FANTEI e TOGNOTTI 2008) e (ASADULLAH, ZHANG, et al. 2009).

Todavia, a conversão do *char* depende diretamente da sua reatividade com os agentes de gaseificação, tais como o ar, vapor d'água, oxigênio ou dióxido de carbono. Além disso, a reatividade é influenciada pela estrutura de *char* no nível molecular, bem como pela concentração de espécies catalíticas, tais como metais alcalinos e

alcalinos terrosos na estrutura de carbono do *char* (WU, et al. 2004) e (QUYN, et al. 2003).

A cinética de combustão de biomassas é conduzida em etapas independentes: primeiro a pirólise; posteriormente a conversão dos produtos em gás, sendo que, a conversão é uma etapa mais complexa que a pirólise, porque consiste em um processo heterogêneo no qual as reações ocorrem na superfície do sólido; e, por último, a combustão. Atualmente, países em desenvolvimento, como Brasil, Índia e China, visam à melhoria de projetos voltados à produção de: gás de síntese; hidrogênio (HANAOKA 2004); e biocombustíveis líquidos a partir do gás de síntese via síntese de Fischer-Tropsch.

Há perspectivas de que essas tecnologias se tornem viáveis em futuro próximo em consequência da crescente demanda energética e da menor disponibilidade, além do custo elevado de combustíveis fósseis; e, ainda, da tendência de maior participação de fontes renováveis de energia na matriz energética mundial (VIRMOND 2011).

2.4 TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO TÉRMICO DO LODO SANITÁRIO

Os processos térmicos oferecem muitas vantagens como redução de volume, destruição de micropoluentes orgânicos e recuperação de energia. Atualmente, existem várias tecnologias térmicas disponíveis, tanto no mercado como em desenvolvimento, para o processamento de lodo sanitário (HAN, et al. 2008). Essas tecnologias podem ser classificadas de várias maneiras. No presente estudo, foram agrupadas em três categorias: pirólise, gaseificação e combustão.

Para o processamento térmico de lodo, vários fatores são considerados comuns durante as aplicações dessas tecnologias, nos quais se incluem que, depois da combustão, até 50% em peso da massa seca inicial do lodo permanece como cinzas, e que a maior parte dos metais pesados fica retida. Durante a secagem, o lodo passa por uma fase aderente quando está em torno de 50,0% - 60,0% de matéria seca, o que complica na secagem do material. Os gases, como nitrogênio, cloro, enxofre, dioxinas e furanos, presentes no lodo, são liberados como gases poluentes, de várias formas, durante a combustão direta, sendo necessária a limpeza dos gases de combustão para atender as normas de emissão (WERTHER e OGADA 1999).

Em vista dessa informação, se faz necessária a realização de algum método, que possibilite a redução dessas emissões de gases poluentes, como SO_x e NO_x .

2.4.1 Pirólise

Em seus primórdios, a pirólise tinha como principal objetivo a obtenção de carvão vegetal e, por isso, o processo era feito a baixas velocidades de aquecimento e a baixas temperaturas finais. Esses conhecimentos foram adquiridos, sem dúvida, através do método de tentativa e erro. Hoje, porém, existem técnicas analíticas, como a análise térmica diferencial, que demonstram esta afirmação, além de permitir conhecer o rumo que tomará o processo ao variar seus parâmetros operacionais (WERLE e WILK 2010).

Atualmente, a pirólise pode ser descrita como a decomposição térmica direta dos componentes orgânicos de uma biomassa numa faixa de temperatura de 300 °C – 1000 °C, em atmosfera inerte para produzir uma matriz de produtos úteis como: líquidos, sólidos e gases combustíveis (BAHNG, et al. 2009).

Esse processo vem sendo amplamente estudado com foco na produção de bioenergia a partir de culturas energéticas e resíduos de biomassa. Todos os produtos do processo, o líquido (denominado Bio-óleo), os gasosos (H_2 , CO e CH_4) e o sólido (denominado Bio-char), têm o potencial de calor e de produção de energia. A utilidade versátil dos produtos gerados torna o processo de pirólise mais sustentável e benéfico se acoplado ao sistema de gaseificação e combustão. O processo de pirólise pode ser dividido em três subclasses: pirólise lenta ou convencional (carbonização), pirólise rápida (fast pyrolysis), e pirólise super-rápida (flash pyrolysis). A gama de parâmetros operacionais importantes para os processos de pirólise são apresentadas na Tabela 2 (DEMIRBAS e ARIN 2002).

Tabela 2. Principais parâmetros de funcionamento para os processos de pirólise

	Pirólise lenta	Pirólise rápida	Pirólise flash
Temperatura de pirólise (°C)	300-700	600-1000	800-1000
Taxa de aquecimento (°C s⁻¹)	0,1-1	10-200	> 1000
Tamanho de partícula (mm)	5-50	<1	<0,2
Tempo de residência sólido (s)	300-550	0,5-10	<0,5

Referência: Demirbas e Arin (2002)

As variações das condições de reação do processo estão diretamente relacionadas às condições ótimas, que proporcionam altos rendimentos e eficácia operacional (BAHNG, et al. 2009).

A pirólise lenta ou convencional é um processo em que a taxa de aquecimento é mantida lenta (cerca de 0,1 – 2 °C.s⁻¹). Essa taxa de aquecimento lenta leva a maiores rendimentos de *char* do que dos produtos líquidos e gasosos. A pirólise lenta tem sido utilizada há milhares de anos, principalmente para a produção de carvão vegetal. No processo convencional, a biomassa é aquecida a aproximadamente 500 °C e o tempo de residência varia de 5 a 30 min (BAHNG, et al. 2009).

Na pirólise rápida trabalha-se com taxas de aquecimento mais altas (cerca de 10 – 200 °C.s⁻¹), e esse é considerado um processo mais eficiente do que o convencional para a produção de líquidos ou gases. O rendimento do produto líquido é maior, uma vez que as taxas de aquecimento rápidas permitem a conversão dos compostos de biomassa termicamente instáveis a um produto líquido antes da formação do coque. Tipicamente, os processos de pirólise rápida produzem de 60,0 - 75,0% em peso de produtos líquidos, 15,0 - 25,0% em peso de *char*, e 10,0 - 20,0% em peso de gases não condensáveis, dependendo da matéria-prima utilizada (BRIDGWATER 2003), (MOHAN, STEELE e PITTMAN 2006).

A pirólise rápida ocorre na escala de tempo de poucos segundos ou menos. Por isso, a cinética de reações químicas, e os processos de transferência de calor e massa, e fenômenos de transição de fase

desempenham papéis importantes na distribuição de produtos (BRIDGWATER 2003).

Entre os reatores de escala piloto, os reatores de leito fluidizado são os mais adequados para esse processo, uma vez que oferecem taxas de aquecimento elevadas, desvolatilização rápida e são fáceis de operar. Outros reatores, tais como reatores de fluxo arraste, leito fluidizado circulante, reatores de cone rotativo, são também utilizados para este fim (KAMINSKY e KUMMER 1989).

A pirólise super-rápida é uma versão melhorada de pirólise rápida, na qual as taxas de aquecimento utilizadas são maiores que $1000\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$, com tempos de residências de poucos segundos. Os reatores atuais, utilizados para pirólise super-rápida, incluem reatores de leito fluidizado, reatores de pirólise a vácuo, reatores de cone rotativos, reatores de fluxo aprisionado (BRIDGWATER 2003). Reatores de fluxo arraste e de leito fluidizado são considerados os melhores reatores para essa finalidade, devido a capacidade de se obter altas taxas de aquecimento mais rápido e, assim, obter tempos de residência mais curtos, sendo que, para melhores rendimentos, este processo requer tamanho de partícula menor em comparação com outros processos (GOYAL, CHANDRA e SEAL 2009).

As vantagens no processo de pirólise incluem: a redução do lodo sanitário a um volume de resíduo inerte; a produção de um óleo de alta qualidade, que pode ser usado em vários processos químicos; e a exclusão da formação de subprodutos altamente poluentes. O desenvolvimento da conversão de lodo sanitário em energia e produtos, pelo processo de pirólise, exige uma melhor compreensão de suas propriedades térmicas e cinéticas. Para materiais altamente heterogêneos, com uma grande variedade de componentes desconhecidos, como o lodo sanitário, acredita-se que muitas reações de decomposição estejam envolvidas na pirólise (THIPKHUNTHOD, et al. 2006).

Os produtos resultantes da pirólise são:

- Uma fração de gás, consistindo principalmente de hidrogênio, monóxido de carbono e metano, juntamente com alguns gases leves; com um valor calorífico do gás de pirólise de aproximadamente $15\text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$.
- Uma fração de sólido (*char* pirolítico), o que também inclui substâncias inertes e com um teor significativo de metais pesados.

- Uma fração de óleo, consistindo principalmente de alcatrões, água, e compostos orgânicos.

De acordo com Sanchez (2010), as proporções relativas dos diferentes produtos obtidos em qualquer processo de pirólise estão relacionadas com as condições nas quais se efetua o processo e com as características físico-químicas da biomassa. Decorrente disso, podemos analisar que a pirólise é influenciada pelo:

- **Tamanho da partícula** – em diâmetro de partícula superior a 10 mm, sempre haverá aumento não desprezível da resistência da transferência de calor para a elevação da temperatura no interior da partícula. Como resultado disso, as partículas grandes pirolisam-se abaixo de 400 °C (pirólise lenta). Para que as partículas possam ter em seu interior altas temperaturas, é necessário que tenham dimensões muito reduzidas < 1 mm. De fato, o tamanho de partícula define se a biomassa pode ser submetida ou não à pirólise rápida. Evidentemente, o tamanho da partícula também afeta o rendimento de *char*, quanto maior for a partícula, maior será o tempo de residência dos voláteis dentro da zona de calor e, em consequência, ocorrerão reações secundárias de polimerização e posterior carbonização, o que contribui para um elevado rendimento de *char*.
- **Tempo de residência e temperatura** - investigações sobre conversão de biomassa, em geral, da pirólise indicam o tempo de residência como o mais importante em relação à distribuição e características dos produtos obtidos. Isso porque, tanto para o sólido inicial como para o *char* resultante e os produtos voláteis formados, uma combinação de altos tempos de residência e temperaturas não tão altas levam a uma grafitização do *char* obtido, diminuindo sua relação H/C (hidrogênio/carbono) e fazendo este menos reativo. Logo, menores tempos de residência como os empregados na pirólise rápida, não permitem as reações secundárias, o que, em geral, produz aumentos no rendimento de *char* ou aumento em viscosidade da fração de alcatrão.
Diante disso, podemos concluir que o tempo de residência e a temperatura no reator determinam em maior grau os resultados do processo de pirólise. Portanto, para se obter altos rendimentos de alcatrão, recomendam-se pequenos tempos de

residência. Se os gases não condensáveis são o objetivo principal, então o adequado é aumentar o tempo de residência, fixando temperaturas suficientemente altas, que permitam o craqueamento do alcatrão e sua conversão em gases não condensáveis. Para aumentar os rendimentos de carvão, a receita é aumentar o tempo de residência em temperaturas baixas, para permitir que as reações secundárias de polimerização do alcatrão aumentem a quantidade de material carbonáceo.

2.4.2 Gaseificação

O processo gaseificação é definido como um processo termoquímico onde um combustível sólido reage com um agente gaseificante, o qual pode ser: ar, oxigênio (O_2), vapor de água (H_2O), dióxido de carbono (CO_2), hidrogênio (H_2) ou uma mistura desses gases, em geral, em temperaturas superiores a $700\text{ }^\circ\text{C}$, sendo que o combustível sólido é convertido em uma mistura gasosa de composição variável, dependendo do tipo de processo, do agente gaseificante e da temperatura de gaseificação (VIRMOND 2011).

A eficiência do processo de gaseificação é maior que a da combustão direta, em princípio, uma vez que o gás produzido pode ser usado diretamente no processo de geração de energia. O único inconveniente registrado para esta tecnologia consiste no alto teor de alcatrão e de material particulado no gás de síntese, a formação de aerossóis e a polimerização responsável pela formação de estruturas mais complexas, tudo isso pode causar problemas em equipamentos do processo bem como em motores e turbinas usadas na aplicação do gás produzido (BORK 2011).

Uma mudança na percepção do lodo sanitário de um resíduo não desejado para um recurso benéfico é importante para se desenvolver uma tecnologia adequada ou utilizar uma tecnologia existente, a fim de reduzir o problema ambiental e os custos de disposição final. Assim, a tecnologia de gaseificação pode ser aplicada para converter o lodo sanitário em uma energia utilizável e para a redução do volume desse resíduos.

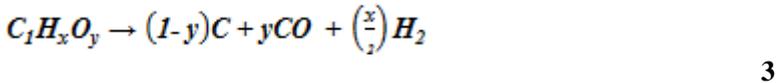
Os principais tipos de gaseificadores são (KNOEF 2005):

- Gaseificadores de leito fixo
 - Gaseificador contracorrente
 - Gaseificador co-corrente

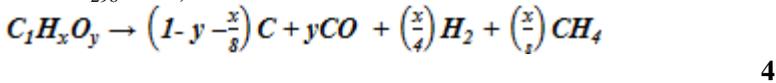
- Gaseificadores de leito fluidizado
- Gaseificadores de arraste

A gaseificação do resíduo sólido da pirólise ocorre por meio da combinação de diversas reações, cujas principais, ocorridas durante a gaseificação, estão apresentadas nas equações (3) a (11) (TEGGERS e JÜNTGEN *apud* JOSÉ, 1989):

Pirólise:



$$\Delta H_{298} = -17,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



$$\Delta H_{298} = +8,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Reação heterogênea do gás de água:



$$\Delta H_{298} = +119 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Reação de hidrogenação:



$$\Delta H_{298} = -87 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Combustão parcial:



$$\Delta H_{298} = -123 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Combustão completa:



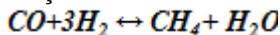
$$\Delta H_{298} = -406 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Reação homogênea do gás de água (conversão de Shift)



$$\Delta H_{298} = -42 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

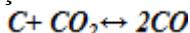
Metanação:



10

$$\Delta H_{298} = -208 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Reação de Boudouard:



11

$$\Delta H_{298} = +162 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

2.4.3 Combustão

Grande parte dos processos de combustão tradicionais caracterizam-se por apresentar fracos desempenhos ambientais e energéticos, havendo, assim, a necessidade de estudos para a utilização de novos combustíveis, de incrementar sua eficiência, de reduzir os custos e de diminuir os níveis de emissão de poluentes, para conduzir ao desenvolvimento de novas tecnologias de combustão.

A combustão de biomassa representa a tecnologia mais utilizada na produção de calor, podendo, ainda, estar associada diretamente à produção de energia elétrica, através da utilização de caldeiras e turbinas a gás, em sistemas de ciclo combinado. A combustão de biomassa associada a combustíveis lenhosos, a resíduos agrofloretais ou a resíduos processuais de tratamento de biomassa, atualmente denominada tecnologia de conversão de biomassa, é responsável por 97,0% da produção bioenergética mundial (OVEREND 2003) e (DEMIRBAS 2004).

O processo de combustão da biomassa integra um conjunto complexo de reações, habitualmente enquadradas em quatro fases distintas: secagem; pirólise; gaseificação; e combustão (de resíduo carbonoso e produtos gasosos). Em linhas gerais, no processo de combustão, a biomassa começa a perder o seu teor em umidade, utilizando a energia térmica liberada por outros dos seus componentes. Após a secagem, dá-se a liberação de monóxido de carbono e de compostos voláteis (numa primeira fase metano e outros hidrocarbonetos leves e, posteriormente, com o aumento da temperatura, espécies de maior massa, como os alcatrões) (ARAÚJO 2008). No processo, esses gases podem representar cerca de 70 % do poder

calorífico associado à biomassa (IEA, 2004), finalizando com a oxidação do resíduo carbonoso e a retenção das cinzas.

Suas vantagens são evidentes. A eficiência é elevada devido às economias de escala de plantas já existentes (geralmente em torno de 40,0%), e os custos de investimento são baixos, até insignificantes quando combustíveis de alta qualidade são usados. Combinado com o fato de que muitas plantas a carvão em operação tenham depreciado totalmente, a combustão de biomassa torna-se muito atraente por ser uma opção mitigadora das emissões dos gases de efeito estufa, além disso, a queima da biomassa leva à redução das emissões de compostos contendo enxofre, dos metais pesados, das dioxinas e furanos e de outras emissões (FAAIJ 2006).

As tecnologias de combustão encontram-se genericamente distribuídas em dois grandes grupos:

Combustores de leito fixo:

Esses tipos de combustores são mais indicados para plantas de pequeno porte. Dentre os combustores de leito fixo, destacam-se dois subgrupos: os de circulação de gases co-corrente (“*downdraft*”), em que o sentido de alimentação é o mesmo da biomassa; e os de contracorrente (“*updraft*”), em que o sentido é o contrário.

As principais vantagens são:

- Consomem entre 99 a 99,9 % do alcatrão; dessa forma o gás gerado pode ser transportado em tubulações e utilizados em motores com um mínimo de limpeza;
- Os materiais inorgânicos ficam retidos na matriz de carvão e cinza, retirada pelo fundo dos gaseificadores, reduzindo, de forma acentuada, a necessidade de ciclones de elevada eficiência e filtros a quente.

Como desvantagens apresentam:

- O combustível tem de apresentar baixa umidade (<20 %) e granulometria uniforme;
- O gás sai do gaseificador a temperaturas elevadas (em geral 700 °C); desta forma essa energia é perdida, a menos que haja algum aproveitamento (para pré- aquecimento do ar, secagem do combustível etc.).

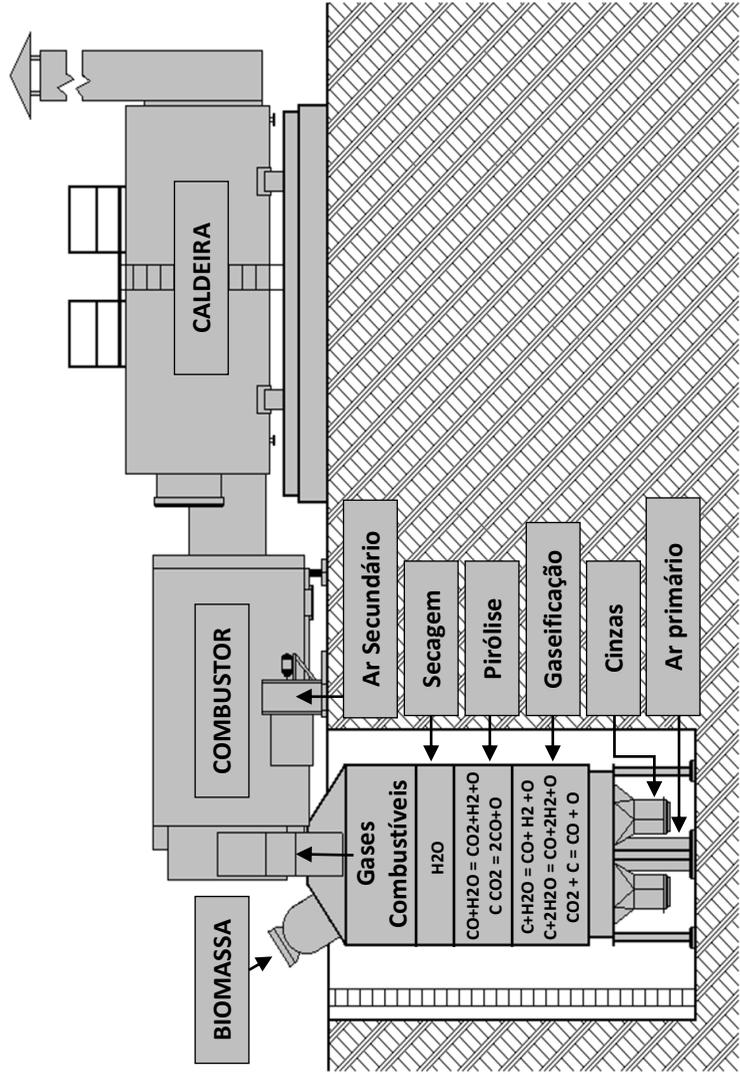


Figura 3. Esquema de um sistema de gasogênio acoplado a um combustor

Combustores de leito fluidizado:

Os combustores de leito fluidizado podem ser de leito borbulhante ou de leito circulante. A diferença básica é a velocidade com que o material atravessa o leito.

O gaseificador de leito borbulhante foi o primeiro gaseificador de leito fluidizado a ser projetado, com velocidade de 1 m/s. Os equipamentos de leito fluidizado são reconhecidos por apresentarem elevadas taxas de produção e de troca de calor. Eles são mais complicados de operar que os leitos fixos e, por esta razão, são empregados majoritariamente em grandes instalações.

No de leito circulante, resultado de projeto mais recente, o material atravessa em velocidade mais alta (7 a 10 m/s), permitindo melhor mistura do ar com o combustível. A principal vantagem desse processo consiste em se poder de operar com combustível com umidade elevada (até 65 % de umidade).

Para formar a base de suporte de um leito fluidizado, normalmente se utiliza areia, que representa um grande reservatório térmico, capaz de atenuar grandes variações de umidade, por períodos relativamente longos, no combustível alimentado (WERLE e WILK 2010).

A combustão de lodos com outros recursos naturais (carvão, linhito, ou madeira) ou resíduos municipais parece ser um método satisfatório para a gestão do lodo sanitário. Com adição de pequenas quantidades de lodos em relação à massa total de combustível queimado, esses métodos não requerem qualquer investimento adicional por este lodo se tratar de um resíduo.

2.5 POLUENTES GERADOS NA COMBUSTÃO DE LODOS

A combustão direta é um dos principais métodos para a eliminação do lodo sanitário, que tem sido amplamente aplicada em muitos países desenvolvidos e em algumas áreas recém-industrializadas, nos últimos anos (ROY, et al. 2011). Embora a combustão tenha vantagens, como a redução significativa de volume e de poder calorífico comparado a outras biomassas, as desvantagens, tais como a produção de poluentes, podem inibir a sua aplicação. A emissão de poluentes durante a combustão é resultado de compostos inqueimados, cujos índices de emissão encontram-se fortemente dependentes do sistema de queima (equipamento e processo), e de poluentes cuja formação e

emissão dependem, primordialmente, da quantidade dos respectivos elementos precursores, presentes no combustível utilizado (OBERNBERGER, et al. 1997).

As principais classes de poluentes considerados no processo de combustão são: os óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de enxofre (SO_x) e monóxido de carbono (CO), porém outros poluentes, como dioxinas e furanos e material particulado, também são emitidos na combustão incompleta. Atualmente, a maioria dos poluentes, com exceção de metais pesados e metais alcalinos, podem ser, efetivamente, removidos por dispositivos de controle da poluição atmosférica (HAN, et al. 2008).

2.5.1 Emissões NO_x

Os óxidos de nitrogênio (NO_x) são a soma do NO e do NO_2 formados durante a combustão, visto que, na combustão, as concentrações NO formadas são superiores às concentrações NO_2 . As rotas de formação de NO_x resumem-se a três vias essenciais (WERTHER e OGADA 1999):

- Formação de **NO_x térmico**, através da oxidação molecular com oxigênio do ar de combustão, a temperaturas elevadas (1300 °C).
- Formação de **NO_x combustível**, que é formado a partir da oxidação do nitrogênio presente nos combustíveis utilizados.
- Formação de **NO_x imediato**, através da reação do nitrogênio atmosférico com radicais de hidrocarbonetos e da consequente formação de compostos nitrogenados intermediários (tipo HCN), posteriormente oxidados em NO.

As emissões de NO_x encontram-se, assim, dependentes do combustível utilizado, das condições de queima e de questões operacionais, podendo aumentar, diminuir ou manter-se em níveis estáveis à medida que se aumenta a percentagem ou se altera o tipo de biomassa utilizada no sistema de combustão.

Uma vez lançados para a atmosfera, os óxidos de nitrogênio, ao entrarem em contato com o vapor d'água, formam o ácido nítrico, que, em conjunto com o H_2SO_4 , formado a partir da emissão de SO_2 durante a queima de combustíveis com teores de enxofre, representam o maior constituinte da chamada chuva ácida.

Tal fenômeno acarreta um aumento da acidez no solo e nas águas, o que pode causar prejuízos incalculáveis aos animais, aos vegetais e ao ser humano. Além da chuva ácida, a ação de raios ultravioletas (UV), de origem solar, sobre o NO_2 , liberados no meio ambiente, ocasiona transformações fotoquímicas que levam à formação do ozônio (O_3) (ARAÚJO 2008).

Um dos métodos de controle de emissão de NO_x é a recirculação dos gases de queima (requeima). A requeima consiste em uma modificação no processo de combustão, que remove o NO_x dos produtos de combustão através do uso de um combustível como agente de redução (ZHAO, LI and LI 2002).

2.5.2 Emissões de SO_x

O SO_2 , emitido durante um processo de combustão, tem como origem o enxofre presente nos combustíveis utilizados. Durante a fase de desvolatilização, o enxofre é, predominantemente, libertado sob a forma de H_2S , embora possa ocorrer sob a forma de COS e CS_2 , sendo, posteriormente, oxidado em SO_2 e SO_3 na presença do ar de combustão.

Durante a combustão de compostos contendo enxofre, ocorre a conversão principalmente em dióxido de enxofre:



Em que, uma vez lançado na atmosfera, é oxidado e convertido em trióxido de enxofre:



Este, por sua vez, em presença de umidade, se converte em ácido sulfúrico:



O SO_2 , em concentrações acima de 0,5 ppm, causa desconforto por seu odor irritante, e sua exposição continuada, em concentrações em torno de 0,03 e 0,11 ppm (partes por milhão), pode provocar disfunções respiratórias. Teores de 0,20 a 0,40 ppm podem levar à morte quando a exposição é persistente. Em combinação com a umidade, forma o ácido sulfúrico como mostra a equação 14, que, além de prejudicar a fauna e a

flora, eleva os níveis de corrosão de superfícies metálicas pela formação da chuva ácida. Essa precipitação ácida ao solo causa-lhe degradação e empobrece a concentração de nutrientes do mesmo (ARAÚJO 2008).

Durante a combustão, o enxofre também é convertido em sulfatos alcalinos. A retenção desse enxofre, na fase sólida durante a pós-combustão da biomassa, é devida à interação com compostos alcalinos provenientes desse tipo de combustível. Testes e avaliações dos balanços de massa mostram que de 40,0 a 90,0 % de todo o enxofre se liga às cinzas, o resto é emitido como SO_2 e, em menor extensão, como SO_3 (BORK 2011).

2.5.3 Monóxido de carbono (CO)

O monóxido de carbono (CO) resulta da combustão incompleta, e não somente contribui para a poluição atmosférica, como também representa uma perda de energia no processo de combustão. Na presença de excesso de ar, a concentração de equilíbrio de CO em baixas temperaturas é desprezível, contudo, em altas temperaturas, a concentração de equilíbrio favorece a presença de CO. O monóxido de carbono é um gás inodoro e venenoso; os efeitos e sintomas devido à exposição prolongada desse poluente em pessoas são: dor de cabeça, desconforto, náuseas, confusão e, dependendo das concentrações, pode ser até fatal à (DEMIBRAS 2005).

O monóxido apresenta afinidade com a hemoglobina 240 vezes mais que o oxigênio, fazendo com que uma pequena quantidade de CO possa saturar uma grande quantidade de moléculas de hemoglobina, o que reduziria a capacidade do sangue em transportar oxigênio. Logo, a queima de combustíveis sólidos de baixa qualidade podem gerar elevadas emissões de monóxido de carbono, o que pode ser letal.

Uma solução seria a queima de combustíveis de alta qualidade como o gás natural, butano ou propano, que, geralmente, produzem menos monóxido de carbono, desde que seja fornecido ar suficiente para assegurar a combustão completa (ARAÚJO 2008) e (BORK 2011).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram coletadas amostras de lodo sanitário da Companhia Catarinense de Águas e Saneamento, CASAN, resultantes de dois processos distintos, sendo, um o lodo proveniente de processo anaeróbico, identificado como LCAE; e o outro o lodo aeróbico, identificado como LCAN.

Os lodos LCAN e LCAE foram obtidos após a etapa de centrifugação na estação de tratamento de efluentes e permaneceram com 87,0% de umidade. A secagem foi realizada em secador granulador do tipo tambor rotativo, modelo Bruthus, projetado, construído e operado pela empresa Albrecht Equipamentos Industriais S.A., instalado na ETE Insular, localizada no centro do município de Florianópolis/SC. A umidade final do material, após a secagem, ficou em torno de 4,0%. As amostras foram moídas e peneiradas 150 µm (100 mesh-tyler). Para a análise de umidade, foi utilizada balança de secagem (modelo MX-50N92 da AND) e secas a 105 °C até massa constante, procedimento também descrito por Bork (2011).

3.1 PIRÓLISE DA BIOMASSA

3.1.1 Pirólise no reator tubular horizontal

O aparato experimental para os ensaios de pirólise consiste de um forno tubular MOD DI-600RP (DIST) com uma potência de 2300 W, com máxima temperatura do forno de 1150 °C. O controle de temperatura digital do forno utiliza um microprocessador com autossintonia PID. Um reator tubular horizontal de quartzo de 50 cm foi utilizado para a pirólise. Nele a amostra era suportada e depois introduzida ao centro do forno onde a temperatura desejada era medida por um termopar (tipo K, *Ecil*), acoplado a um termômetro digital Minipa (modelo MT-525), para controle da temperatura real da amostra no reator. Nitrogênio foi usado como gás de pirólise, sendo sua vazão controlada por um rotâmetro (OMEL). Na saída dos gases do reator de quartzo foi conectado um condensador para a condensação do alcatrão formado.

Um esquema do processo é apresentado na Figura .

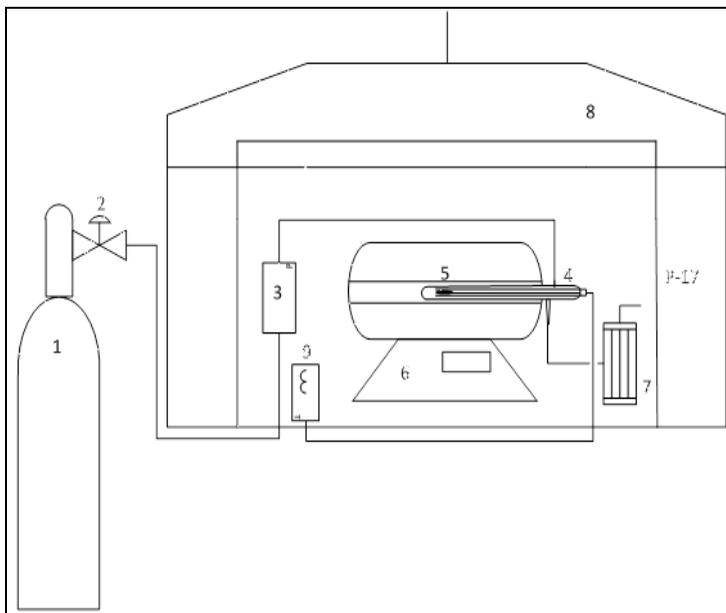


Figura 4. Aparato experimental: 1-Cilindro de gás de N₂; 2-Regulador de pressão; 3-Rotâmetro; 4-Reator de quartzo 50 cm; 5-amostra; 6-Forno tubular; 7-Condensador; 8-Capela; 9-Termômetro e Termopar.

Os perfis de temperatura no interior do forno foram previamente obtidos, utilizando-se um termopar (tipo K, *Ecil*), acoplado a um termômetro digital Minipa (modelo MT-525) para medir a temperatura no centro do forno, em intervalos de 2 cm ao longo do tubo de quartzo, sob as mesmas condições de temperatura e vazão de nitrogênio aplicadas aos ensaios com a amostra.

Os perfis obtidos estão apresentados na Figura

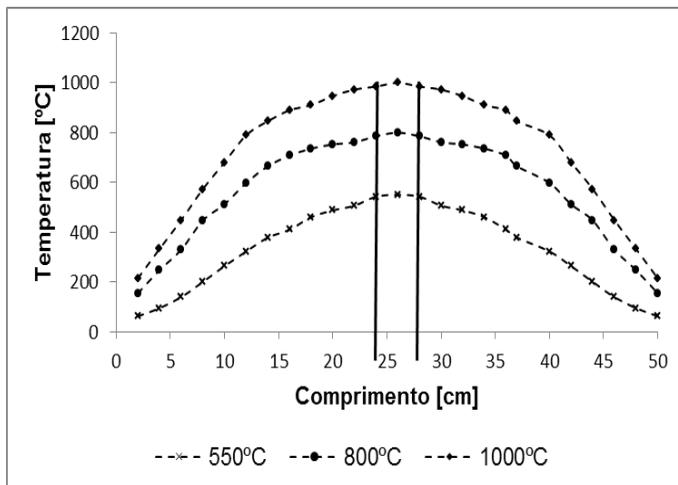


Figura 5. Perfis de temperatura no forno tubular horizontal a 550 °C, 800 °C, 1000 °C (área em destaque indica a zona de reação no forno tubular). Fonte: Dados da pesquisa

Os ensaios de pirólise foram realizados utilizando as biomassas com tamanho de partícula $< 150\mu\text{m}$. Todos os testes foram realizados em pressão de 1 atm e com vazão de N_2 de $400\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (velocidade superficial igual a $6,6\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), taxa de aquecimento de $150\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e temperaturas de 550 °C, 800 °C e 1000 °C.

Todos os testes foram realizados em base seca (amostras secas na balança de umidade). A massa de amostra seca (2,5 a 3,0 g) foi adicionada no reator de quartzo. Em seguida, purgou-se o sistema com N_2 , por aproximadamente 15 min, com vazão de $400\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ para que a atmosfera ficasse livre de oxigênio.

Após estabilização da temperatura do forno, o reator contendo a amostra foi inserido no forno, de modo que a amostra permanecesse ao centro do forno. As amostras foram mantidas sob essas condições por um período de 300 s. Os *chars* obtidos foram definidos como: LCAE550, LCAE800 e LCAE1000.

Ao final de cada ensaio, o reator foi imediatamente removido do forno e mantido sob fluxo de nitrogênio até o resfriamento da amostra (25°C). Em seguida, a amostra foi removida, e a massa de resíduo sólido carbonoso medida para cálculo do rendimento dos produtos.

Todas as medidas de massa foram realizadas em uma balança eletrônica de quatro casas decimais (modelo 205A, *MARK*). Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE LODO E DOS CHARS

No presente estudo, os lodos L_{CAN} e L_{CAE} e os *chars* foram caracterizados físico-quimicamente a fim de se avaliar seu potencial de conversão termoquímica, podendo constituir-se em fonte alternativa renovável de energia.

As análises de caracterização realizadas foram: análise imediata (umidade, cinzas, matéria volátil, carbono fixo); análise elementar (C, H, N, S) e (O) por diferença; composição das cinzas; por fluorescência de raio X (FRX).

3.2.1 Análise imediata

A análise imediata foi realizada no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA-UFSC), utilizando-se o analisador termogravimétrico modelo DTG-60 (Shimadzu), de acordo com as metodologias descritas pelas normas ASTM E 1131 (ASTM, 2003), ASTM E 830 (ASTM, 1987) e ASTM E 897 (ASTM, 1988). Por meio dessa análise, determinaram-se os teores de umidade, cinzas, matéria volátil e carbono fixo de combustíveis sólidos. A programação de análise segue descrita na Tabela 3.

Tabela 3. Programação da análise imediata por termogravimetria

Taxa de aq. (°C.min-1)	Temp. (°C)	Tempo de patamar (min)	Atmosfera
50	50	5	N ₂
50	110	5	N ₂
90	950	15	N ₂
90	800	até massa constante	Ar sintético

Fonte: Dados da pesquisa

3.2.2 Análise elementar

A análise elementar das amostras foi realizada em equipamento *CHNS* - TRUSPEC Micro (LECO) 4277 na Central de Análises, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (EQA-UFSC).

O procedimento analítico seguiu a norma ASTM D 5373, o qual se baseia na queima das amostras individualmente, em ambiente oxidante ao passar por dois fornos, um de combustão e outro de oxidação, com temperaturas 1.075 °C e 850 °C, respectivamente. O teor de oxigênio foi calculado por diferença entre o somatório dos teores de C, H, N, S e cinzas para todas as amostras. Os ensaios foram realizados em duplicata.

3.2.3 Poder calorífico

O poder calorífico foi calculado pelo modelo proposto por Dulong. Esse modelo baseia-se na soma dos calores despreendidos pela combustão dos elementos que integram o material, sendo este o poder calorífico superior (PCS).

O poder calorífico inferior (PCI) é obtido pela diferença do PCS com a energia retida pela água na forma de vapor, formada pela combustão do hidrogênio e a umidade presente na amostra (THIPKHUNTHOD, et al. 2006). O modelo proposto por Dulong é representado pelas equações 15 a 17.

$$\text{PCS} = 8.100 C_f + 34.400 (H_f - 8/O_f) + 2.500 S_f \quad 15$$

$$\text{PCI} = \text{PCS} - 580w \quad 16$$

$$w = 9H_f + u \quad 17$$

Em que:

PCS - Poder Calorífico Superior [kcal.kg-1];

PCI - Poder Calorífico Inferior [kcal.kg-1];

C_f - Fração mássica de carbono na amostra;

H_f - Fração mássica de hidrogênio na amostra;

O_f - Fração mássica de oxigênio na amostra;

S_f - Fração mássica de enxofre na amostra;

u - Fração de umidade;

w - Água de combustão.

3.2.4 Composição química das cinzas

A caracterização das cinzas das amostras de lodo sanitário foram analisadas por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), em espectrômetro de raio X marca Philips modelo PW 2400, por dispersão de comprimento de onda, no Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais (LDCM) do SENAI/SC de Criciúma.

Seguiram-se procedimentos padrões descritos nos métodos DIN 51719 (DIN, 1997) para determinação do teor de cinzas e DIN 51729-10 (DIN, 1996) para a determinação da composição das cinzas. Para sólidos, como as biomassas, a preparação das cinzas ocorreu a 550 °C ou 600 °C ao invés de 815 °C, temperatura indicada para o preparo de cinzas de carvões.

Amostras recebidas “in natura” foram secas em estufa até massa constante, e trituradas com um rolo de ágata homogeneizadas e quarteadas. A amostra quarteada foi moída em moinho anelar de concreto de tungstênio para melhor homogeneização.

Uma alíquota da amostra foi colocada em estufa novamente para secagem até massa constante, resfriada em dessecador e pesada para confecção da pérola, a qual consiste em um disco de vidro preparado pela mistura da amostra com um fundente.

A pérola foi levada ao equipamento de Fluorescência de Raios X, onde foi realizada a leitura dos elementos previamente especificados e calibrados no equipamento para obtenção das concentrações dos elementos na amostra. Paralelamente foi feita a determinação da perda ao fogo por calcinação à 1000 °C, cujo resultado é expresso junto aos óxidos analisados.

3.2.5 Análise de enxofre total nas cinzas

A análise de enxofre total nas cinzas foi realizada para os cálculos de determinação das concentrações de enxofre nas cinzas das amostras LCAE, LCAE1000 e LCAE1000. O teor de enxofre foi determinado por método gravimétrico com BaCl₂, de acordo com a Instrução Normativa n. 28, de 27 de julho de 2007, no Laboratório de Solos, Corretivos e Fertilizantes, no Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas – IPAT, localizado na Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

O método gravimétrico com cloreto de bário consiste na extração do enxofre presente na composição da amostra na forma de

sulfato, em sua precipitação como sulfato de bário e pesagem deste precipitado. Esta metodologia é aplicável para materiais contendo enxofre em suas diversas formas, inclusive enxofre elementar.

3.2.6 Reatividade dos chars em ar sintético

A reatividade das amostras de *char* LCAE800 e LCAE800 foi medida em ar sintético, aplicando-se o método isotérmico descrito por Virmond (2011). Amostras com massa de 10 mg foram analisadas em um analisador termogravimétrico modelo DTG-60 (Shimadzu), sendo homogeneamente espalhadas na superfície de um cadinho de alumina.

As etapas de análise com ar sintético foram as seguintes: (1) estabilização do analisador à temperatura de 35 °C sob vazão de N₂ de 100 ml.min⁻¹; (2) aquecimento a 80 °C.min⁻¹ N₂ de 100 mL.min⁻¹ até temperatura de reação (400 °C, 500 °C, 550 °C e 600 °C); e (3) troca para ar sintético até perda de massa constante, para avaliação do efeito da temperatura combustão na reatividade.

A perda de massa foi registrada continuamente ao longo das análises, realizadas em duplicata. A conversão (*X*) para a amostra de resíduo sólido carbonoso foi calculada aplicando-se a equação 18, a partir dos resultados obtidos por termogravimetria.

$$X = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \quad 18$$

Sendo

- m_0 é a massa inicial de amostra de resíduo sólido carbonoso livre de cinzas (mg);
- m_t é a massa no tempo t (mg).

A reatividade r foi calculada de acordo com a equação 19, a partir dos dados obtidos por termogravimetria.

$$r = \frac{dx}{dt} = k(T) f(x) \quad 19$$

Sendo:

- r é a reatividade (min⁻¹);
- k é a constante da reação que está em função da temperatura (T);

- $f(x)$ é uma função que representa a dependência da reatividade com a conversão, que depende do modelo cinético que se ajuste aos dados experimentais.

A escolha da função $f(x)$ depende do mecanismo de reação em particular. Um número considerável de funções aplicáveis tem sido propostas para os possíveis mecanismos de controle da reação (URBAN e ANTAL JR 1982). A função mais comumente utilizada é apresentada na equação 20.

$$f(x) = (1 - X)^n \quad 20$$

Em que n é a ordem da reação.

A constante da reação k pode ser determinada pela equação de Arrhenius como mostra a equação 21 (URBAN e ANTAL JR 1982).

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad 21$$

Em que:

- k_0 é o fator pré-exponencial ou fator de frequência (dado em min^{-1});
- E_a é a energia de ativação ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$);
- R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$);
- T é a temperatura absoluta (K).

A combustão do *char* pode ser representada por modelos cinéticos encontrados na literatura, como o modelo homogêneo ($n=1$) e do núcleo não reagido ($n=2/3$) (XIAO, MA e LIU 2010).

Neste estudo foi usado o modelo cinético com uma ordem de reação igual a zero em função da conversão, como mostra a equação 22, pois, utilizando o modelo homogêneo e o modelo do núcleo não reagido, os dados experimentais não se ajustaram ao modelo, ajustando-se somente para ordem igual a zero.

$$r = dx/dt = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad 22$$

Onde r é a reatividade medida na combustão, da massa de carbono presente no *char* em qualquer temperatura de combustão.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO LODO SANITÁRIO

4.1.1 Análise imediata e elementar

A composição do material é de importância decisiva para o processo de pirólise, pois esta pode influenciar nos rendimentos dos produtos da pirólise. Considerando-se que os lodos são provenientes de diferentes processos de tratamento, sua composição é de extrema importância para a discussão dos resultados.

As Figuras 6 e 7 apresentam os resultados, obtidos por Bork (2011), da análise imediata em analisador termogravimétrico dos lodos LKAN e LCAE.

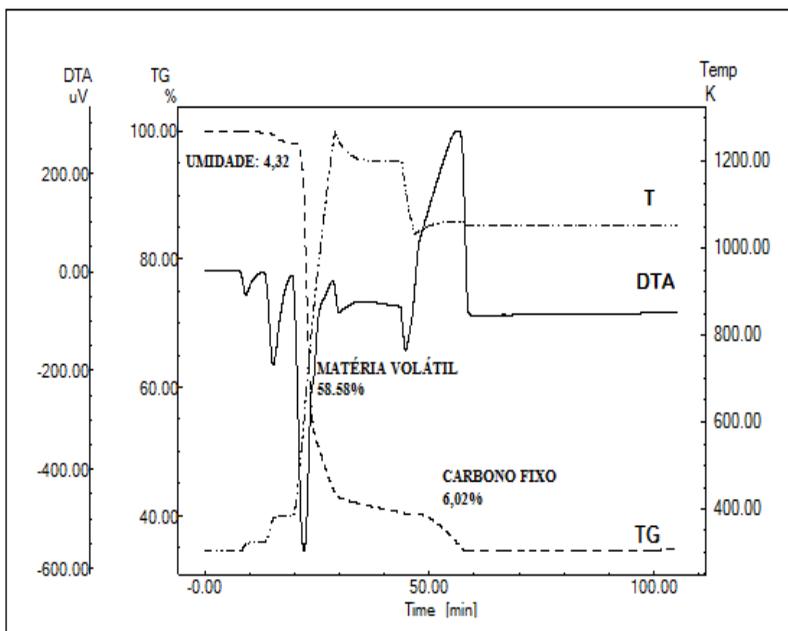


Figura 6 Análise imediata da amostra LKAN – TG e DTA versus tempo. Taxa de aquecimento: 50 e 90 °C.min⁻¹; Temperatura final: 800 °C; Atmosfera: N₂ de ar sintético.

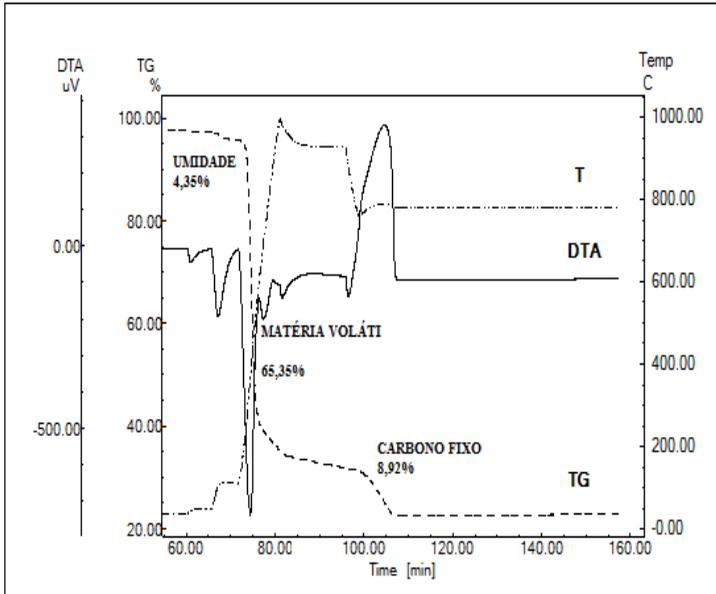


Figura 7 Análise imediata da amostra LCAE – TG e DTA versus tempo. Taxa de aquecimento: 50 e 90 °C.min⁻¹; Temperatura final: 800 °C; Atmosfera: N₂ de ar sintético.

Verifica-se nas Figuras 6 e 7 a formação de três fases distintas. Na primeira, ocorre a perda de umidade em temperatura próxima de 100 °C; na segunda fase, há perda de massa devido a liberação da matéria volátil na faixa de 360 °C; e, por fim, ocorre a perda de massa devido à oxidação do carbono fixo, onde a temperatura é próxima de 780 °C e a massa residual consiste nas cinzas contidas no material analisado. Essa metodologia utiliza apenas uma pequena quantidade de amostra, o que permite a realização completa da análise em um único instrumento programado de forma adequada para cada tipo de amostra.

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos para análise imediata, elemental e de poder calorífico, dos lodos LCAE e serragem de madeira (SM) para fins de comparação. Os resultados apresentados para análise imediata na Tabela 4 foram obtidos por Bork (2011) e foram aqui apresentados por se tratar da mesma biomassa utilizada no presente estudo.

Tabela 4. Resultados da análise imediata, análise elementar e poder calorífico dos lodos LCAN, LCAE e SM.

Biomassa	LCAN	LCAE	SM ¹
álise Elementar			
C [%, b.s.]	32,21	39,03	55,06
H [%, b.s.]	4,52	5,60	7,11
N [%, b.s.]	4,15	7,36	0,21
S [%, b.s.]	1,75	0,68	0,01
O [%, b.s.]	21,97	21,06	37,14
álise Imediata ¹			
MV [%, b.s.]	58,58	65,35	79,44
CF [%, b.s.]	6,02	8,92	20,13
Cz [%, b.s.]	35,40	25,73	0,43
Umidade [%]	4,32	4,35	19,97
Poder Calorífico ¹			
PCS [b.s., kcal.kg ⁻¹]	3.821,44	3.488,08	4.235,30
PCI [b.s., kcal.kg ⁻¹]	3.572,52	3.269,90	3.954,00

Referência: ¹ Bork, 2011, b.s: resultados apresentados em base seca, todos os valores estão em % mássica.

Os resultados apresentados na Tabela 4 mostram que os teores dos elementos medidos para as amostras dos lodos foram semelhantes. Verificou-se uma variação no teor de cinzas entre as amostras LCAN e LCAE, que foram de 35,40% e 25,73%, respectivamente, e que são superiores se comparados a serragem de madeira (SM).

De acordo com Bork (2011), isso acontece devido ao sistema usado na estação de tratamento sendo que amostras de lodo aeróbio possuem maior teor de células, e, por consequência, menor teor de cinzas que amostras provenientes de processos anaeróbios.

Com relação ao carbono fixo as amostras LCAN e LCAE, as amostras apresentaram teores de 6,02% e 8,92%, respectivamente; valores bem inferiores, quando comparados aos da serragem de madeira (20,13%). Essa diferença pode estar relacionada à composição orgânica e inorgânica do lodo e ao tratamento a que o mesmo é submetido.

Os teores de matéria volátil das amostras dos lodos apresentaram valores inferiores ao da serragem de madeira (79,44%). Quanto ao poder calorífico, utilizando como parâmetro a serragem de madeira que é um combustível já comumente utilizado, verificam-se que

esses lodos apresentam valores próximos, e que geram interesse na sua aplicação como combustível.

Os teores dos elementos carbono, hidrogênio e oxigênio para os lodos foram semelhantes, mas houve uma variação para os teores de nitrogênio e enxofre, a qual se deve à composição do lodo e ao do tipo de tratamento a que ele é submetido.

Os teores de carbono obtidos foram de 32,21% e 39,03% para os lodos LCAN e LCAE, respectivamente, porém esses valores foram inferiores quando comparados à serragem de madeira (55,06%). Os teores de hidrogênio medidos para a amostra LCAN (4,52%) e para a amostra LCAE (5,60%) também se mostraram inferiores ao da serragem de madeira (7,11%).

Com relação ao teor de nitrogênio, os resultados mostraram uma variação no teor da amostra LCAN (4,15%) em relação à amostra LCAE (7,36%), podendo-se relacionar diretamente à composição do lodo formado no sistema aeróbio, uma vez que o lodo é formado basicamente por células. De acordo com Bork (2011), o teor de nitrogênio normalmente encontrado em microrganismos varia de 7 – 12 %, explicando assim a elevada concentração de N no lodo aeróbio. As amostras de lodo apresentaram valores superiores ao da serragem de madeira que foi de 0,21%.

Quanto ao teor de enxofre, os resultados mostraram uma variação no teor da amostra LCAN (1,75%) em relação à amostra LCAE (0,68%), que podem ser explicados pela composição do lodo formado no sistema anaeróbio, uma vez que nele ocorre a formação de subprodutos como amônia, sulfetos e fosfatos na digestão do lodo. Comparativamente à serragem de madeira (0,01%), os valores dos lodos estudados apresentaram valores maiores de enxofre.

Com relação aos resultados obtidos para os teores de nitrogênio e enxofre encontrados para os lodos brutos, como consequência da utilização destes lodos como fonte de combustível em um processo de combustão direta, poderá acarretar na emissão de gases poluentes tais como o SO_2 e NO_x . Assim, torna-se necessário buscar uma alternativa de um processo de pré-tratamento para redução desses teores, visando uma redução na emissão desses gases poluentes.

4.1.2 Composição das cinzas

A Tabela 5 apresenta os resultados da composição da matéria mineral das amostras LCAN e LCAE, obtidos no trabalho realizado por

Bork, 2011, os quais foram aqui trazidos com a finalidade de expor os valores dos óxidos metálicos apresentados na composição das cinzas.

Tabela 5. Resultados da análise de composição de cinzas

Composição	LCAN	LCAE
Al ₂ O ₃	15,71	17,74
CaO	5,67	6,97
Fe ₂ O ₃ ¹	14,56	19,35
K ₂ O	1,95	2,38
MgO	2,49	2,82
MnO	0,12	0,09
Na ₂ O	0,97	0,84
P ₂ O ₅	8,84	11,61
SiO ₂	40,45	42,41
TiO ₂	1,52	1,52
BaO	0,18	0,15
Co ₂ O ₃	0,01	0,1
Cr ₂ O ₃	0,07	0,1
PbO	0,1	0,1
SrO	0,1	0,1
ZnO	0,08	0,1

Referência: Bork, 2011, ¹Fe₂O₃ meramente orientativo pois está acima dos limites de quantificação (maior que 12,7 %). O somatório dos óxidos não totaliza 100 %.

O elevado teor de óxido de silício indica a presença de areia no lodo, devido, provavelmente, ao processo de tratamento do mesmo, ou, ainda, devido a ligações clandestinas de água pluvial na rede coletora de esgoto, carregando areia para a estação de tratamento.

Os altos teores de fósforo ocorrem devidos à composição dos lodos e por se tratar basicamente de células. O teor de fósforo é prejudicial quando se pretende usar esse sólido como combustível, pois o mesmo abaixa a temperatura de fusão das cinzas, causando um problema de fusibilidade das cinzas (VIRMOND, 2007). Por outro lado, esse alto teor de fósforo também mostra a possibilidade de estudos para a utilização desse lodo como fertilizante.

As amostras LKAN e LCAE apresentaram composição de cinzas muito semelhante, visto que são oriundas de estações de tratamento de efluentes urbanos, não recebendo efluentes industriais. Isso explica, também, o fato de não terem sido encontradas quantidades significativas de metais pesados.

Outro fator a ser considerado é o teor de óxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos, ótimos catalisadores para a redução de enxofre em condições ideais.

4.2 PIRÓLISE DA BIOMASSA

Os rendimentos e a composição dos produtos da pirólise dependem não somente das condições de operação, como também da temperatura de pirólise, do tempo de residência no reator, da temperatura, da taxa de aquecimento e da vazão do gás de arraste, mas, principalmente, do tipo de lodo.

A Figura apresenta os rendimentos em *char* e voláteis para os lodos LCAE e LKAN, nas três temperaturas de pirólise avaliadas.

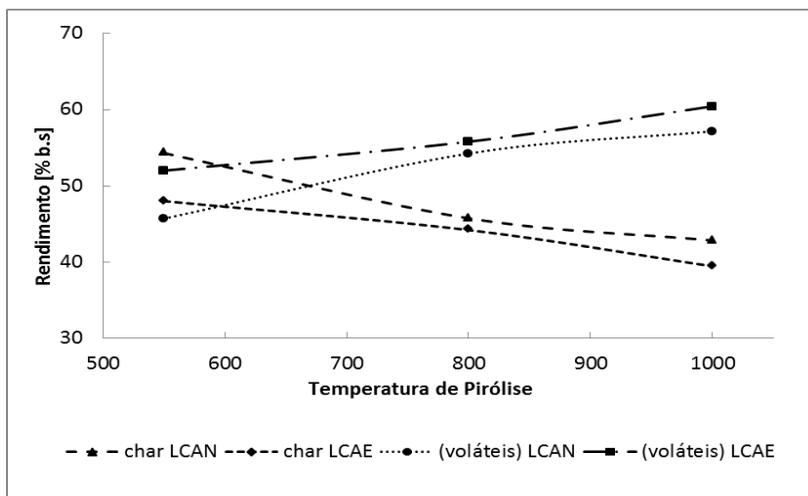


Figura 8. Rendimento dos produtos da pirólise em função das temperaturas de pirólise de 550, 800 e 1000 °C, realizadas em reator tubular de quartzo, em atmosfera de nitrogênio de 400 mL.min⁻¹ e taxa de aquecimento de 150 °C.min⁻¹.

Os resultados mostram que, com o aumento na temperatura de pirólise, ocorre uma redução na fração sólida e um aumento na fração de voláteis.

Os rendimentos dos *chars* foram maiores na faixa de 550 °C para as duas amostras de lodo (LCAN e LCAE), considerando que baixas temperaturas favorecem a formação da fração sólida, devido ao favorecimento de possíveis reações secundárias de polimerização do alcatrão na superfície do *char* (CABALLERO, et al. 1997). Venderbosch e Prins (2010) discutiram os efeitos das cinzas sobre a pirólise de biomassa. Altos teores de cinzas podem favorecer a ocorrência de reações secundárias, as quais aumentam a fração de resíduo sólido carbonoso (VIRMOND 2011).

A liberação dos voláteis foi maior na faixa de 800 °C – 1000 °C para as duas amostras de lodo (LCAN e LCAE), visto que a fração de gases é favorecida pela alta temperatura e o tamanho da partícula e, além disso, a composição das cinzas também é um fator que favorece as reações de craqueamento em alta temperatura, favorecendo a maior quantidade de alcatrão (GOYAL, CHANDRA e SEAL 2009).

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CHARS

4.3.1 Análise imediata e elemental

As Figuras 9 a 14 mostram os resultados da análise imediata das amostras LKAN e LCAE, nas temperaturas de pirólise de 550 °C, 800 °C e 1000 °C.

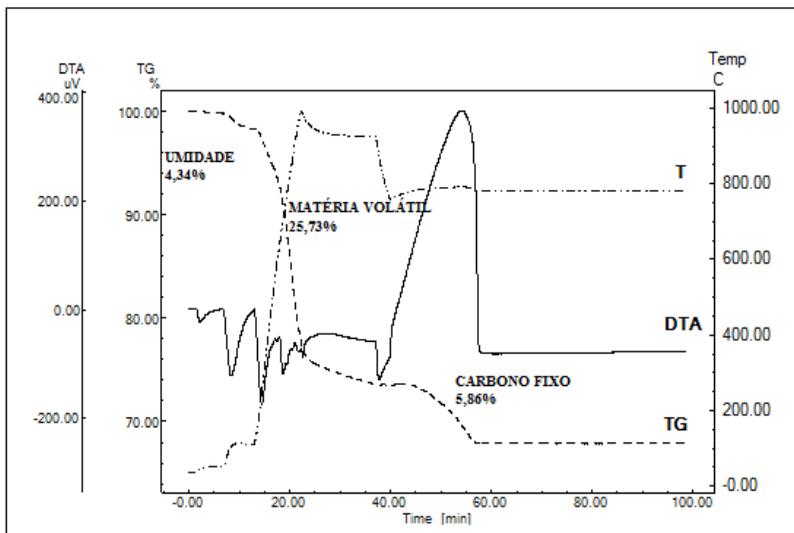


Figura 9. Análise imediata da amostra LKAN550 – TG e DTA versus tempo. Taxa de aquecimento: 50 e 90 °C.min⁻¹; Temperatura final: 800 °C; Atmosfera: N₂ de ar sintético.

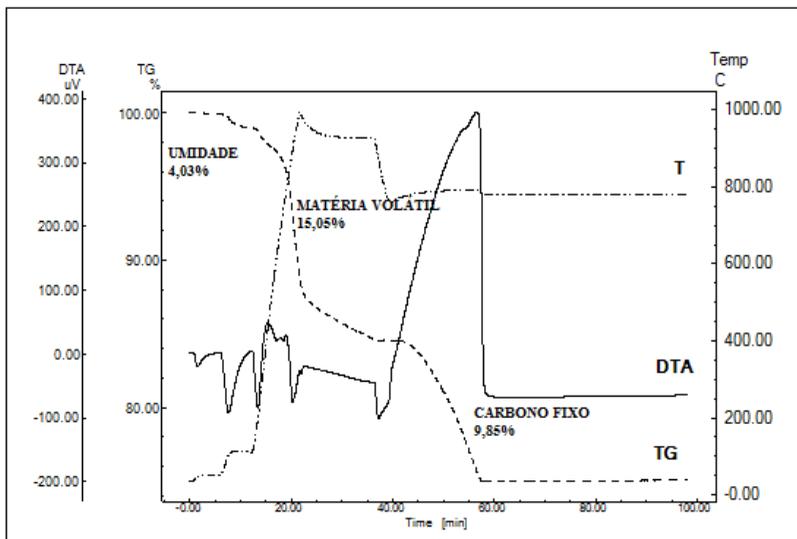


Figura 10. Análise imediata da amostra LKAN800 – TG e DTA versus tempo. Taxa de aquecimento: 50 e 90 °C.min⁻¹; Temperatura final: 800 °C; Atmosfera: N₂ de ar sintético.

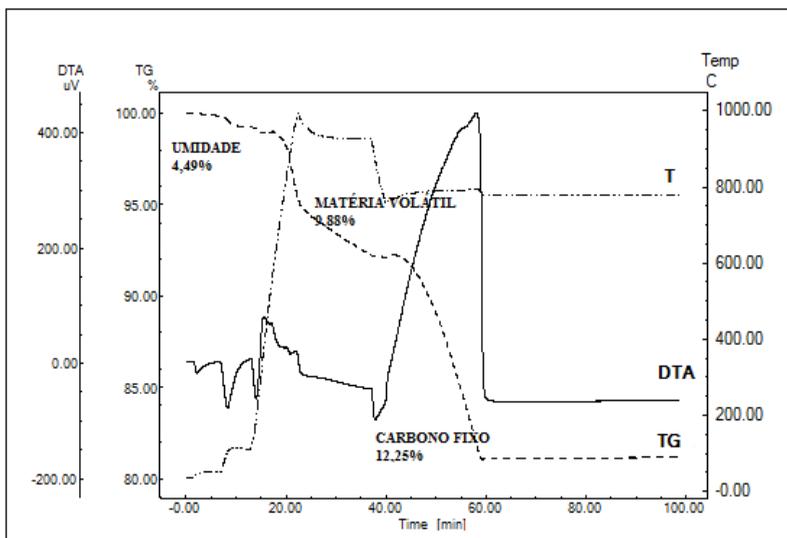


Figura 11. Análise imediata da amostra LKAN1000 – TG e DTA versus tempo. Taxa de aquecimento: 50 e 90 °C.min⁻¹; Temperatura final: 800 °C; Atmosfera: N₂ de ar sintético.

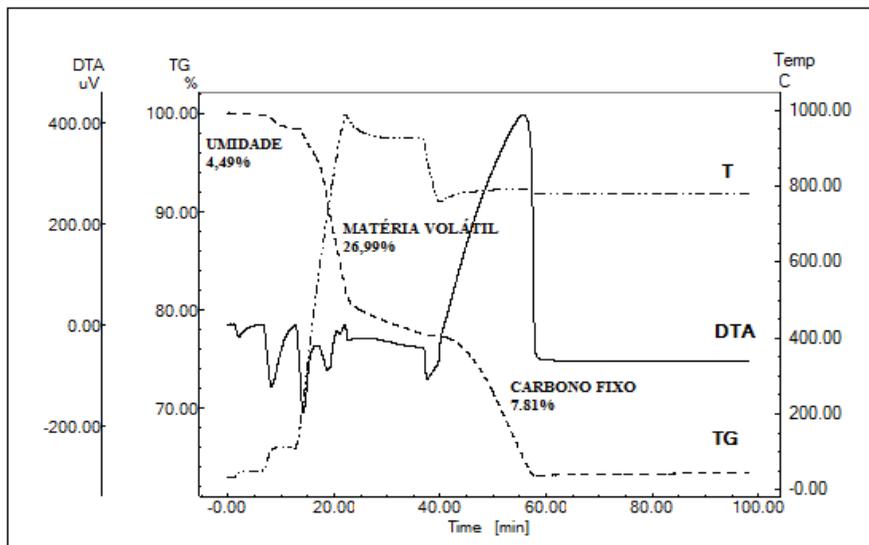


Figura 12. Análise imediata da amostra LCAE550 – TG e DTA versus tempo. Taxa de aquecimento: 50 e 90 °C.min⁻¹; Temperatura final: 800 °C; Atmosfera: N₂ de ar sintético.

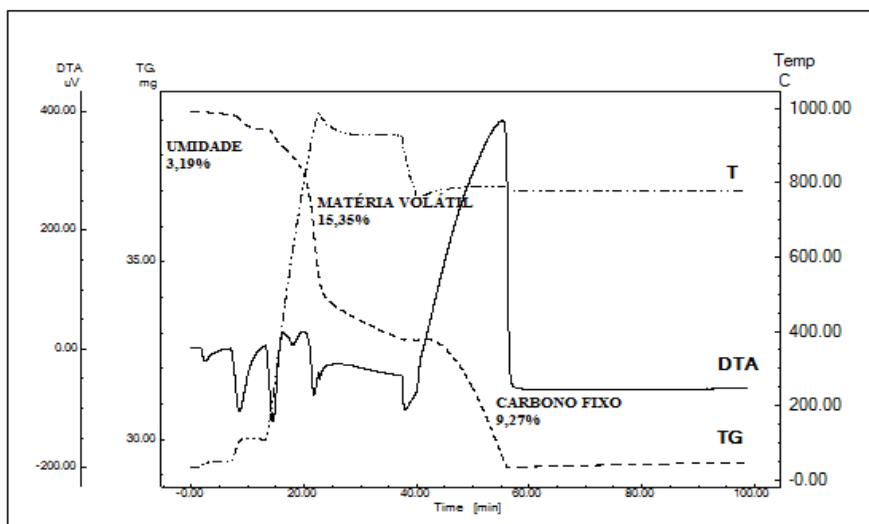


Figura 13. Análise imediata da amostra LCAE800 – TG e DTA versus tempo. Taxa de aquecimento: 50 e 90 °C.min⁻¹; Temperatura final: 800 °C; Atmosfera: N₂ de ar sintético.

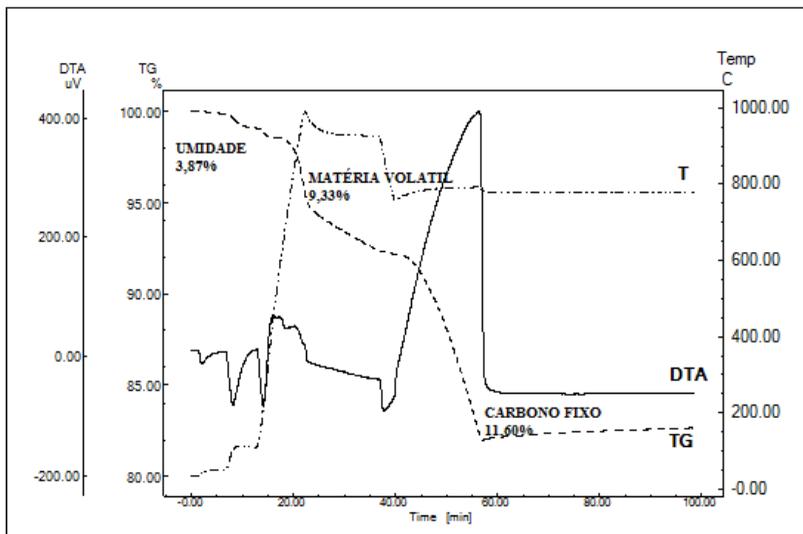


Figura 14. Análise imediata da amostra LCAE1000 – TG e DTA versus tempo. Taxa de aquecimento: 50 e 90 °C.min⁻¹; Temperatura final: 800 °C; Atmosfera: N₂ de ar sintético.

Todas as figuras apresentam três fases distintas: a primeira fase corresponde à perda de massa relativa à umidade do *char*, em torno de 110 °C; na segunda fase ocorre a perda de massa devido à liberação da matéria volátil, que ocorreu na faixa de 210 °C – 400 °C; e, por fim, na terceira fase há perda de massa devido à oxidação do carbono fixo, em que a temperatura está próxima de 780 °C e a massa residual consiste nas cinzas contidas no material analisado para a medida do teor de cinzas.

A Tabela mostra os resultados da análise imediata, elementar para os lodos LCAE e LCAE e os respectivos *chars*. Os resultados obtidos serão essenciais no momento de avaliar se há ou não retenção de enxofre e redução nos teores de nitrogênio, após a pirólise da biomassa.

Tabela 6. Resultados da análise imediata e elementar dos lodos LCAE, LCAE550, LCAE800, LCAE1000, LCAE550, LCAE800 e LCAE1000.

Biomassa	LCA N	LCA E	LCA N 550	LCA N 800	LCA N 1000	LCA E 550	LCA E 800	LCA E 1000
Análise Elementar								
C [% , b.s.]	32,21	39,03	22,57	21,07	20,59	24,97	19,20	18,63
H [% , b.s.]	4,52	5,60	1,11	0,48	0,14	1,32	0,52	0,28
N [% , b.s.]	4,15	7,36	3,07	1,48	0,43	3,80	1,99	0,90
S [% , b.s.]	1,75	0,68	1,06	1,08	1,11	0,15	0,28	0,35
O [% , b.s.]	21,97	21,06	3,78	0,78	0,46	6,55	2,63	0,77
Análise Imediata								
MV [% , b.s.]	58,58 _i	65,35 _i	25,73	15,05	9,88	26,99	15,35	9,33
CF [% , b.s.]	6,02 ¹	8,92 ¹	5,86	9,85	12,85	7,80	9,27	11,60
Cz [% , b.s.]	35,40 _i	25,73 _i	68,41	75,11	77,27	65,21	75,38	79,07
Umidade e [%]	4,32 ¹	4,35 ¹	4,34	4,03	4,39	4,49	3,19	3,87

Referência: ¹ Bork, 2011; b.s: resultados apresentados em base seca, todos os valores estão em % mássica.

Observando-se, os resultados apresentados na Tabela , para a análise imediata para os *chars* dos lodos LCAE e LCAE, verifica-se que, com o aumento da temperatura de pirólise, tem-se um aumento nos teores de carbono fixo e de cinzas e uma redução nos teores de matéria volátil. Trabalhos, realizados por outros autores (M. INGUANZO, et al. 2002), (THIPKHUNTHOD, et al. 2006), (CABALLERO, et al. 1997) e (RUMPHORST e RIGUEL 1994), descrevem comportamento semelhantes. Idem retirar dos parêntesis

Verifica-se também que, com o aumento da temperatura de pirólise, há uma redução nos teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio, porém o mesmo comportamento não é verificado para os teores de enxofre, que aumentam com o aumento da temperatura de pirólise.

O teor de carbono diminui com o aumento da temperatura de pirólise, devido a maior quantidade de cinzas no *char*, como mostram os resultados da análise imediata, bem como pela formação dos produtos da pirólise, tais como CO, CO₂ e hidrocarbonetos no alcatrão (SANCHEZ 2010).

Já a redução do teor de hidrogênio ocorre devido à quase toda sua fração ser convertida nos produtos da reação que são, basicamente, H₂, H₂O, e compõem também alguns hidrocarbonetos formados (SANCHEZ 2010).

Quanto à diminuição nos teores de oxigênio e nitrogênio, pode estar relacionado diretamente com a fração de alcatrão formado no processo pirólise, o qual é constituído por compostos aromáticos, contendo nitrogênio e oxigênio, visto que, em temperaturas mais altas, tem-se uma maior produção de voláteis e alcatrão, favorecida pela composição das cinzas do lodo (VIEIRA, et al. 2011) e (KARAYILDIRIM, et al. 2006).

Em relação ao enxofre, a retenção no *char* pode ser atribuída ao menor rendimento do mesmo. Logo, para maiores temperaturas de pirólise tem-se maior liberação de voláteis e, por consequência, menor rendimento em resíduo sólido carbonoso (*char*), e assim uma maior concentração de enxofre. Porém, isso pode estar relacionado também à composição das cinzas, que contêm metais alcalinos e alcalino-terrosos, são grandes agentes na retenção de enxofre, e podem formar sulfatos, que são estáveis a temperaturas próximas de 1000 °C (BELÉN, DIAZ e XIBERTA 2004).

Devido às reduções de nitrogênio e enxofre, principalmente, viu-se que a pirólise pode ser utilizada com pré-tratamento para redução desses compostos. Esse é um fator importante para um processo de conversão térmica, por meio do qual se deseja realizar uma pirólise seguida de uma pós-combustão dos voláteis, reduzindo-se, então, as emissões de gases poluentes durante a combustão e valorizando este resíduo como fonte de combustível alternativa para geração de energia.

4.3.2 Enxofre total nas cinzas

Os valores obtidos na análise de enxofre total nas cinzas é dado em gramas de enxofre por gramas de cinzas (g_s/g_{SCz}), os quais foram: para os lodos LCAE, 1,70% e LCAE 0,80%; para os *chars*, LCAE1000 1,65% e LCAE1000 0,35%.

A partir desses valores obtidos em ensaio, descrito no item 3.2.5, foram calculadas as massas de enxofre que ficaram retidas nas

cinzas após a combustão do material. A diferença da massa de enxofre nas cinzas menos a massa de enxofre inicial da amostra representa o que foi liberado com os voláteis na combustão.

Os resultados calculados foram dados em porcentagem de enxofre para as amostras LKAN, LCAE, LKAN1000 e LCAE1000.

A Tabela apresenta os resultados da distribuição de enxofre contido nas cinzas e na matéria volátil após a combustão dos lodos brutos e de seus respectivos *chars* para avaliação da retenção do enxofre após a pirólise.

Tabela 7. Distribuição do teor enxofre no lodo e no *char* após combustão a 600°C

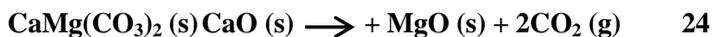
	LCAN	LCAN 1000	LCAE	LCAE 1000
MV [% , g _S /g _{ST}]	63,23	26,85	65,70	64,60
Cinzas [% , g _S /g _{ST}]	36,77	73,15	34,30	35,40

Os resultados expostos na Tabela indicam que a amostra LKAN1000 apresentou o melhor resultado, com retenção de 73,15% de enxofre, o que pode estar relacionado aos metais alcalino-terrosos (Ca e Mg) e aos alcalinos (Na e K), pois estes são grandes agentes na retenção de enxofre em cinzas, devido à formação de sulfatos, sendo estes estáveis a temperaturas próximas a 1000 °C. A amostra LCAE1000 apresentou resultado inferior de 35,40%, possivelmente pela presença de Fe₂O₃ e SiO₂, que podem induzir a diminuição de CaO livre, ligando-se a ele no processo e, conseqüentemente, acarretando uma menor retenção de enxofre. Outra possibilidade também é a presença de cloro, que favorece a volatilização dos metais alcalinos, diminuindo a formação dos óxidos ativos (BELÉN, DIAZ e XIBERTA 2004) e (CHENG, et al. 2003).

Estudos de Cheng (2003) relatam que o enxofre é oxidado e convertido para SO₂ durante combustão direta, em que uma parte do enxofre pode ser mantida na forma inorgânica, devido à contribuição de componentes alcalinos, tais como CaO, MgO, Al₂O₃, K₂O, Na₂O, nas cinzas de biomassas.

De acordo com Belén (2004), o lodo contém uma grande quantidade de CaCO₃, resultante, principalmente, da carbonatação de cal adicionada na estação de tratamento de águas residuais. Esse carbonato se decompõe e produz cal livre CaO próximo de 740 °C. A maioria dos

metais estão presentes na forma de carbonato, tais como calcita CaCO_3 e dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, embora estejam presente também na forma inativa em argilas e minerais de silicato. A calcita e a dolomita, por exemplo, decompõem-se rapidamente, em temperaturas entre 670-750 °C, para formarem o óxido de cálcio CaO e óxido de magnésio MgO , de acordo com as reações das equações 23 e 24:



O CaO e o MgO , produzidos nessas reações, retêm o enxofre pela formação de CaSO_4 e MgSO_4 . Logo, pode-se dizer que a retenção do enxofre nas cinzas está relacionada, principalmente, com a formação dos sulfatos, os quais podem ser estáveis a temperaturas próximas a 1000 °C, devido às condições operacionais de pirólise e aos teores de óxidos metálicos encontrados em nossa biomassa.

Como grande parte do enxofre contido nos lodos brutos fica retida no *char*, para a aplicação desses lodos sugere-se um processo acoplado de pós-combustão, como citado no item 2.5.3 deste trabalho, em que, no primeiro estágio, teria-se a pirólise do material; e, no segundo, a combustão.

4.3.3 Reatividade do resíduo sólido carbonoso em ar sintético

As informações, obtidas por termogravimetria para conhecer a taxa máxima da variação da conversão e os períodos de tempo para atingir esses parâmetros, foram utilizadas para investigar a reatividade das amostras. Os resultados foram apresentados como gráficos da variação conversão (X) em função do tempo (min).

A Figura mostra os dados de conversão (X) das amostras LCAE800 e LCAE800 livre de umidade e cinzas, em ar sintético em quatro temperaturas de 400 °C, 500 °C, 550 °C e 600 °C. Nela pode-se ver que o tempo total necessário para completar a reação diminui com o aumento da temperatura de combustão para ambas as amostras, mostrando que a velocidade de conversão é dependente da temperatura. Conclui-se que quanto maior a temperatura de combustão menor o tempo de queima do combustível.

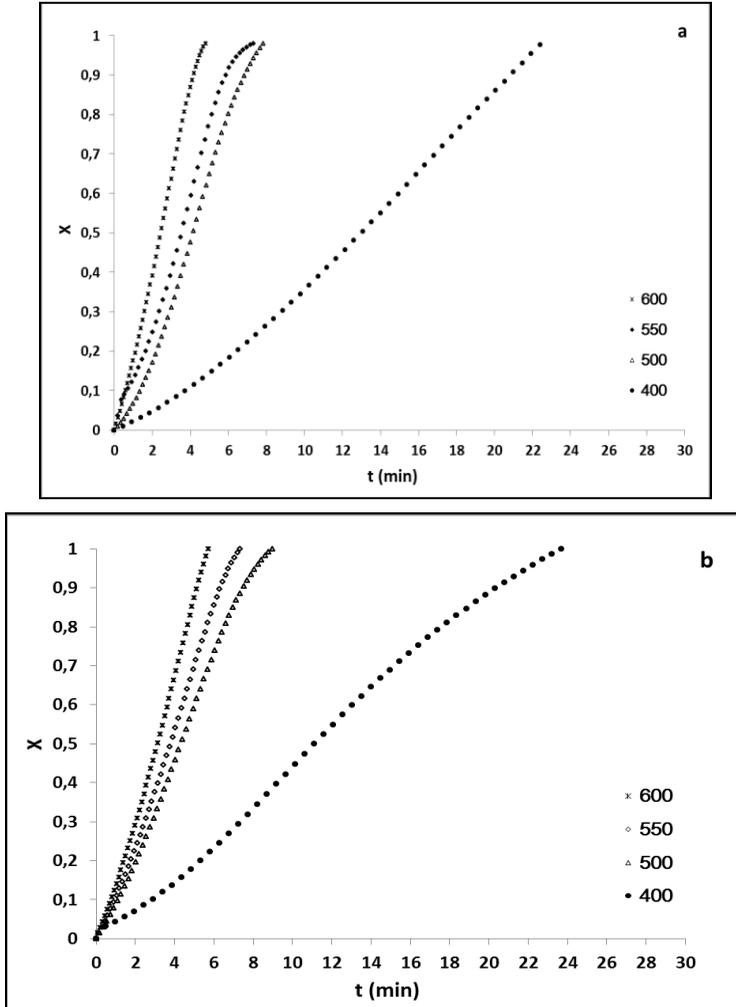


Figura 15. Conversão (X) dos chars LCAN800 (a) e LCAE800 (b) em função do tempo de reação com ar sintético a 400 °C, 500 °C, 550 °C e 600 °C. Pirólise realizada no reator tubular horizontal na temperatura de 800 °C, tempo de residência de 300 s, atmosfera de N₂ em pressão atmosférica.

Para uma taxa de conversão de 50% na temperatura de 600 °C, o tempo necessário foi de 2,50 min (LCAN) e 3,15 min (LCAE). E, para essa mesma taxa de conversão, os dois lodos apresentaram reatividades muito próximas ($0,25 \text{ min}^{-1}$ e $0,19 \text{ min}^{-1}$), sendo que a amostra LCAN800 apresentou maior reatividade devido à composição da

amostra, podendo estar relacionado com a composição das cinzas, já que o *char* é composto por mais de 75,0% cinzas (XIAO, MA e LIU 2010).

A variação da reatividade ($r = dx/dt$) em função da conversão (X) é apresentada na Figura

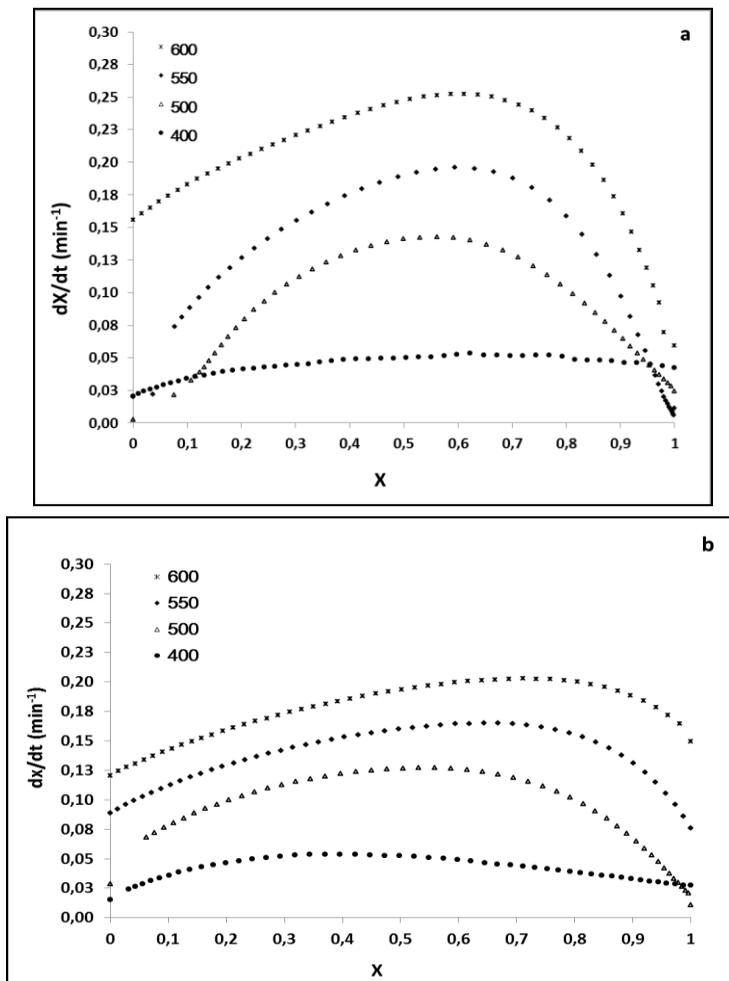


Figura 16. Variação da reatividade (r) dos *chars* LCAN800 (a) e LCAE800 (b) em ar sintético a 400 °C, 500 °C, 550 °C e 600 °C em função da conversão (X). Pirólise realizada no reator tubular horizontal na temperatura de 800 °C, tempo de residência de 300 s, atmosfera de N_2 em pressão atmosférica.

As curvas referentes à variação da reatividade dos *chars* das amostras LCAE800 e LCAE800 obtiveram uma reatividade máxima, sendo que os valores de conversão, nos quais os valores máximos de reatividade ocorreram, variaram em função da temperatura de reação. Nas temperaturas de 500 °C e 550 °C, a amostra LCAE800 atingiu reatividade máxima de 0,14 min⁻¹ e de 0,19 min⁻¹ em valores de conversão 0,56 e 0,59; e, nas temperaturas de 400 °C e 600 °C, a reatividade máxima foi de 0,054 min⁻¹ e 0,25 min⁻¹, e atingiu valores de conversão de 0,62 e 0,61, mostrando que, para todas as temperaturas de reação, a reatividade máxima da amostra atingiu valores de conversão entre 0,56 a 0,62.

A amostra LCAE800 nas temperaturas 400 °C e 500 °C atingiu a reatividade máxima de 0,053 min⁻¹ e 0,13 min⁻¹, e valores de conversão de 0,40 e 0,53; e nas temperaturas de 550 °C e 600 °C a sua reatividade máxima foi de 0,16 min⁻¹ e 0,20 min⁻¹, e atingiu valores de conversão de 0,59 e 0,71 mostrando que, para a amostra LCAE800, a reatividade máxima da amostra atingiu valores de conversão entre 0,40 e 0,71.

No entanto, a reação foi mais rápida a 600 °C para as duas amostras, sendo completa em, aproximadamente, 5 min. De acordo com (VIRMOND 2011), nos estágios iniciais da combustão, o carbono presente no resíduo sólido carbonoso é removido, resultando, inicialmente, na abertura dos poros inacessíveis, o que aumenta a reatividade até determinado valor de conversão.

Como esperado, a reatividade ($r_{50\%}$) na combustão das amostras LCAE800 e LCAE800 aumenta com a temperatura, com maiores valores ocorrendo na temperatura de combustão (600 °C), como mostra a Figura .

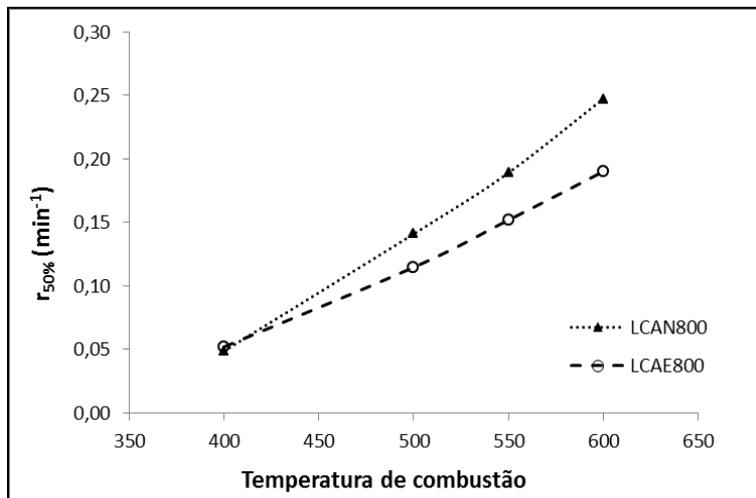


Figura 17. Variação da reatividade (r) dos chars LKAN800 e LCAE800 em ar sintético em função da temperatura de combustão de 400 °C, 500 °C, 550 °C e 600 °C. Pirólise realizada no reator tubular horizontal na temperatura de 800 °C, tempo de residência de 300 s, atmosfera de N₂ em pressão atmosférica.

Uma explicação para esse aumento da reatividade com a temperatura pode ser o aumento da área superficial interna durante a combustão e/ou a catálise por matéria mineral, o que se torna mais efetivo com o aumento da temperatura, aumentando a velocidade da taxa de conversão e, por conseguinte, o que contribui para uma diminuição do tempo de queima (VIRMOND 2011).

A Figura apresenta o gráfico obtido a partir da aplicação da equação de Arrhenius na forma linearizada, definida pela equação 21 ($\ln k$ versus $1/T$), aos valores de k , calculados para as quatro temperaturas de combustão das amostras LKAN800, LCAE800 e SM.

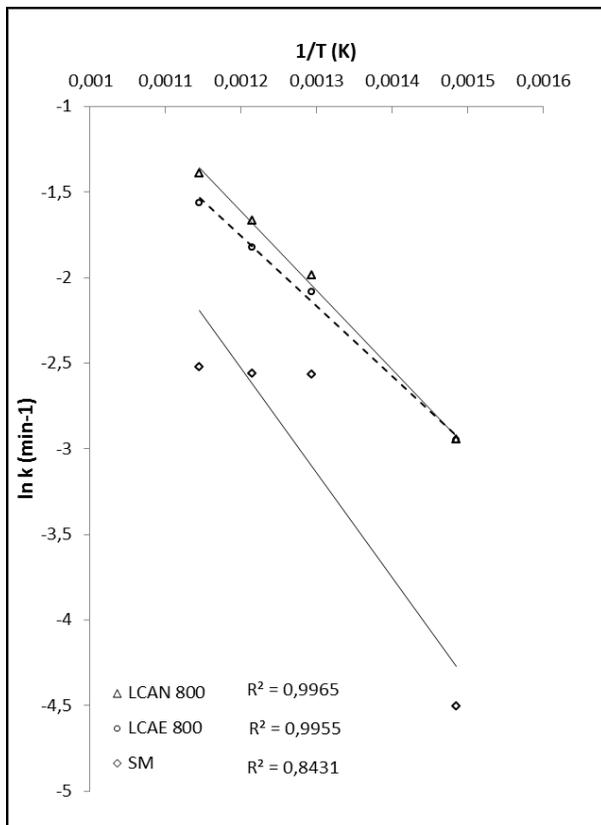


Figura 18. Gráfico de Arrhenius para a combustão dos chars LCAE800, LCAE800 e SM com ar sintético a $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ nas temperaturas de $400 \text{ }^\circ\text{C}$, $500 \text{ }^\circ\text{C}$, $550 \text{ }^\circ\text{C}$ e $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Pirólise realizada no reator tubular horizontal na temperatura de $800 \text{ }^\circ\text{C}$, tempo de residência de 300 s , atmosfera de N_2 em pressão atmosférica.

Por meio da equação da reta obtida para os pontos plotados na Figura calculou-se os parâmetros cinéticos de energia de ativação (E_a) e o fator pré-exponencial (k_0). Os dados experimentais foram satisfatoriamente representados pelas equações propostas, e o mecanismo de reação não foi apenas quimicamente controlado, mas poderia também ser influenciada pela resistência difusional. (JIANG, DU e YANG 2010).

O valor da energia de ativação (E_a) obtido para as amostras LCAE800, LCAE 800 e SM foram $39,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $34,04 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $50,62 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente. Os resultados obtidos concordam com

estudos anteriores, os quais trabalharam com lodos de características similares aos utilizados neste trabalho (BELÉN, DIAZ, et al. 2003). O fator pré-exponencial (k_0) obtido para as amostras LCAE800 e LCAE800 foram, respectivamente, de $54,55 \text{ min}^{-1}$, $22,22 \text{ min}^{-1}$ e $122,1 \text{ min}^{-1}$.

A partir dos dados obtidos de acordo com o modelo cinético proposto, como mostra a equação 22, assumindo uma ordem da reação igual a zero, obteve-se novos valores de conversões, mostrando que os dados experimentais são representados de forma satisfatória com relação ao modelo proposto para as amostras.

Os resultados de simulação do modelo cinético proposto adequou-se bem aos dados experimentais, como mostra a

Figura .

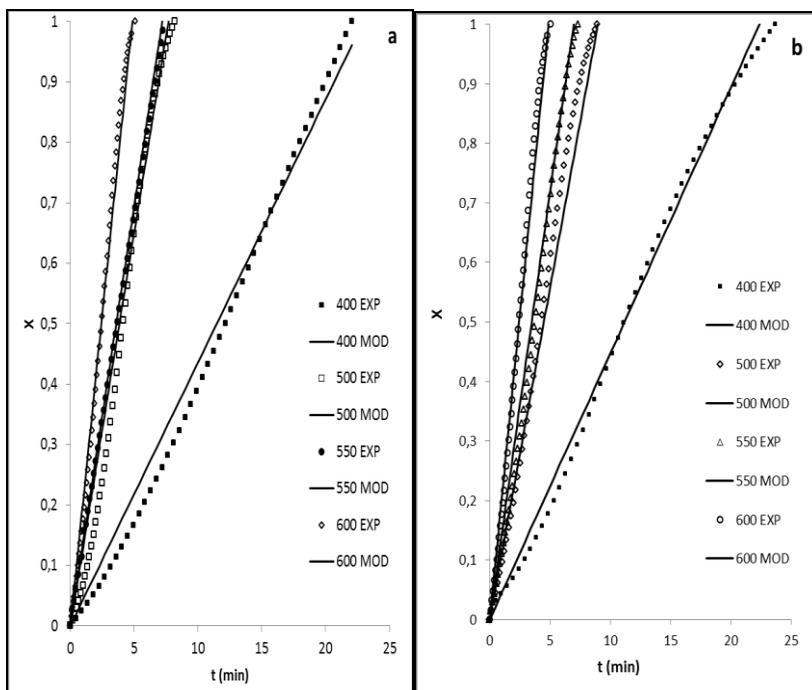


Figura 19. Comparação dos resultados de simulação do modelo cinético proposto com dados experimentais para os chars LCAE800 (a) e LCAE800 (b) com ar sintético a 400 °C, 500 °C, 550 °C e 600 °C. Pirólise realizada no reator tubular horizontal na temperatura de 800 °C, tempo de residência de 300 s, atmosfera de N_2 em pressão atmosférica.

As amostras *char* LCAE800 e LCAE800 apresentaram comportamento bem semelhante com relação à conversão em ar sintético, mostrando que a taxa de conversão aumenta com o aumento da temperatura, sendo que, nas temperaturas de 500 °C e 550 °C, para a amostra LCAE800, a taxa de conversão foi praticamente a mesma.

A Figura 20. mostra a comparação das conversões (X) em função do tempo entre LCAE800, LCAE800 e a serragem de madeira (SM), que já é um combustível comumente utilizado.

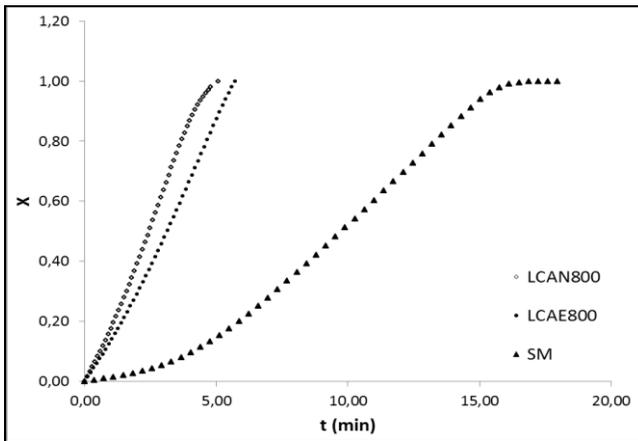


Figura 20. Conversão (X) dos chars LCAE800, LCAE800 e SM em função do tempo de reação com ar sintético na temperatura de 600 °C. Pirólise realizada no reator tubular horizontal na temperatura de 800 °C, tempo de residência de 300 s, atmosfera de N₂ em pressão atmosférica.

Para uma taxa de conversão de 50%, na temperatura de combustão de 600°C, o tempo necessário foi de 2,50 min (LCAE), 3,15 min (LCAE) e 9,90 min (SM), mostrando que o tempo de queima é menor para os lodos.

A partir dos resultados obtidos dos parâmetros cinéticos, e por meio da equação de Arrhenius, obteve-se a energia de ativação (E_a) e o fator pré-exponencial (k_0), para os cálculos da reatividade a uma dada temperatura, para fins de comparação entre as biomassas.

Os resultados obtidos, a partir da equação 22, para as amostras foram de 0,31 min⁻¹ (LCAE800); 0,20 min⁻¹ (LCAE800); e 0,11 min⁻¹ (SM), apontando a reatividade maior para os lodos na temperatura de 600 °C, devido à composição das biomassas, e mostrando que os lodos sanitários têm grande potencial como fonte alternativa de combustível.

5 CONCLUSÃO

Neste estudo avaliou-se a pirólise de lodos sanitários obtidos de tratamento de efluentes anaeróbio (LCAN) e aeróbio (LCAE), como uma alternativa de pré-tratamento térmico, visando um processo de pós-combustão para redução nas emissões de gases poluentes durante o processo de conversão térmica.

Os resultados das análises imediata e elementar dos lodos brutos LCAN e LCAE mostraram variação na sua composição, bem como nas suas características, devido à natureza do lodo e ao tipo de processo de tratamento.

Por meio da análise elementar dos lodos, constatou-se uma variação na concentração de nitrogênio na amostra LCAE (7,36%) e na amostra LCAN (4,15%), devido à composição do lodo. Nos teores de enxofre, constatou-se que a amostra de LCAN (1,75%) tem teor superior ao da amostra LCAE (0,68%), pois o tratamento anaeróbio tem a formação de subprodutos como amônia, sulfetos e fosfatos na digestão do lodo.

No estudo da pirólise das amostras de lodos LCAN e LCAE, nota-se que, com o aumento da temperatura de pirólise, têm-se um aumento nos teores de carbono fixo e cinzas, e uma redução nos teores de matéria volátil, pois a liberação dos voláteis é mais favorecida com o aumento da temperatura de pirólise.

A análise elementar dos *chars* mostrou que, com o aumento da temperatura de pirólise, há queda nas concentrações de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio. A queda do hidrogênio se deve à produção de gases, tais como H_2 , H_2O e hidrocarbonetos formados no alcatrão. Para os teores de nitrogênio e oxigênio, esta redução se dá devido à formação de compostos aromáticos na pirólise, contendo nitrogênio e oxigênio, tendo em vista que, em temperaturas mais altas a produção de voláteis e alcatrão é favorecida.

Com relação ao teor de enxofre, com o aumento da temperatura há um aumento nas concentrações de enxofre, o qual pode estar relacionado à composição das cinzas, que contêm óxidos metálicos capazes de atuar como agentes de retenção de enxofre no *char*.

A partir dos testes de reatividade obteve-se os parâmetros cinéticos; e por meio da equação de Arrhenius obteve-se a energia de ativação (E_a) para as amostras LCAN800 e LCAE800 e SM, que foram $39,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $34,04 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $50,62 \text{ kJ.mol}^{-1}$, respectivamente e o fator pré-exponencial (k_0) que foram, respectivamente, de $54,55 \text{ min}^{-1}$, $22,22 \text{ min}^{-1}$ e $122,1 \text{ min}^{-1}$. Os resultados para as amostras LCAN800

(0,31 min⁻¹), LCAE800 (0,20 min⁻¹) e SM (0,11 min⁻¹) mostraram que a reatividade foi maior para os lodos. Isso ocorreu devido à composição das biomassas, e mostra que os lodos sanitários têm um potencial como fonte alternativa de combustível.

A utilização dos lodos de esgoto como fonte alternativa de energia é, ainda, atrativa por representar uma opção para destino final desse resíduo. No caso particular da aplicação do resíduo sólido urbano, resultante dos tratamentos de efluentes aeróbio e anaeróbio, como substituto para serragem de madeira em processos de pós-combustão, além de ganhos energéticos para o processo, em função de seu poder calorífico, comparado à serragem de madeira, pode-se evitar sua destinação a aterros sanitários, a qual incorre em custos de transporte, de deposição final e constitui ainda um passivo ambiental.

Sendo assim, pode-se concluir que o processo de pirólise pode ser aplicado como opção de pré-tratamento térmico, visando a aplicação em um processo acoplado de pós-combustão de maior eficiência energética durante o processo de conversão térmica, e indicando a possibilidade de aplicação deste processo como uma alternativa interessante e potencialmente viável como tecnologia para a reutilização do lodo.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Durante a realização deste trabalho, alguns temas surgiram como possibilidades de futuras pesquisas, dentre as quais podemos citar:

- Quantificação e caracterização dos produtos gasosos no processo de pirólise de lodos;
- Estudo de aplicação em um processo acoplado de gaseificação e pós-combustão dos voláteis, visando uma melhor eficiência;
- Estudo de avaliação dos óxidos metálicos como agentes de retenção do enxofre;
- Estudos da aplicação do resíduo sólido carbonoso (bio-char) com adsorvente.

7 REFERÊNCIAS

ABNT. NBR 8289. 4p. Carvão mineral - Determinação do teor de cinzas - Método de ensaio, 1983. Versão Corrigida 1987.

ABNT. NBR 8290. 3p. Carvão mineral - Determinação do teor de materiais voláteis - Método de ensaio, 1983.

ABNT. NBR 8293. 6p. Carvão mineral - Determinação de umidade - Método de ensaio, 1983.

ABNT. NBR 8299. 2p. Carvão Mineral - Determinação do carbono fixo - Método de ensaio, 1983.

ABNT. NBR 10.702. 6p. Efluentes gasosos em dutos e chaminés de fontes estacionárias - Determinação da massa molecular - Base seca - Método de ensaio, 1989.

ADÉNES, J., L. F. DIEGO, F. GARCÍA, A. ABAD, J. C. ABANADES.
"Determination of Biomass Char Combustion Reactivities for FBC Applications by a Combined Method." *Ind. Eng. Chem. Res* 40, n. 20 (2001): 4317–4323.

ANDREOLI, C. V., E.S. PEGORINI. *Gestão de Biossólidos - Situação e perspectivas*. In: I Seminário sobre Gerenciamento de Biossólidos do Mercosul, Curitiba, 1998.

- ARAÚJO, D. S. S. "Co-Combustão de Biomassa e Carvão em Leito Fluidizado: Impactos nas emissões atmosféricas de NO_x, SO₂, CO, Dioxinas e Furanos e Material Particulado." Lisboa 2008: 8-17. Dissertação de Mestrado - Departamento de Ciência e Tecnologia da Universidade de Lisboa.

ASADULLAH, M., S.; ZHANG, Z.; MIN, P.; YIMSIRI, C. Z. LI.
"Importance of Biomass Particle Size in Structural Evolution and Reactivity of Char in Steam Gasification." *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, n. 22 (2009): 9858–9863.

ASADULLAH, M., S.; ZHANG, Z.; MIN, P. YIMSIRI, C. ZHU.
"Effects of biomass char structure on its gasification reactivity." *Bioresource Technology* 101, n. 10 (october 2010): 7935-7943.

ASTM. E830. Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Refuse-Derived Fuel, 1987.

ASTM. E897. Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Refuse-Derived Fuel, 1988.

ASTM. D3176. Standard Practice for Ultimate Analysis of Coal and Coke, 1989.

ASTM. D2015. Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke by the Adiabatic Bomb Calorimeter, 2000.

ASTM. D4208. 3p. Total Chlorine in Coal by the Oxygen Bomb Combustion/Ion Selective Electrode Method, 2002.

ASTM. D5373. Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal and Coke, 2002.

ASTM. D1857. 4p. Standard Test Method for Fusibility of Coal and Coke Ash, 2003.

ASTM. E1131. Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry, 2003.

BAHNG, M. K., C. MUKARAKATE, D. J. ROBICHAUD, M. R. NILMOS. "Current technologies for analysis of biomass thermochemical processing: A review." *Analytica Chimica Acta* 651 (2009): 117–138.

BELÉN, F.M., R. M. DIAZ, J. XIBERTA. "Sulphur retention during co-combustion of coal and sewage sludge." *FUEL* 83, n. 10 (2004): 1315-1322.

BELÉN, F.M., R. M. DIAZ, J. XIBERTA, I. PRIETO. "Thermogravimetric analysis of the co-combustion of coal and sewage sludge." *FUEL* 82, n. 15-17 (2003): 2051-2055.

BIAGINI, E., A. FANTEI, L TOGNOTTI. "Effect of the heating rate on the devolatilization of biomass residues." *Thermochimica Acta* 472, n. 1-2 (2008): 55–63.

- BORK, J. A. "Caracterização e avaliação das emissões do uso de lodo sanitário seco como combustível em combustor ciclônico." Florianópolis, 2011. 113f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina..
- BRIDGWATER, A. V. "Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass." *Chemical Engineering Journal* 91 (março 2003): 87–102.
- CABALLERO, J. A., R. FRONT, A. MARCILA, J. A. CONESA. "Characterization of sewage sludges by primary and secondary pyrolysis." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 40-41 (1997): 433–450.
- CHENG, J., ZHOU, J.; LIU, J.; ZHOU, Z.; HUANG, Z.; XINYU, C.; ZHAO, X.; CEN, K.. "Sulfur removal at high temperature during coal combustion in furnaces: a review." *Progress in Energy and Combustion Science* 29, n. 5 (2003): 381-405.
- CHERNICHARO, C. A. . *Reatores anaeróbios: Princípios do tratamento Biológico de águas*. Vol. 5. Belo Horizonte – MG: DESA-UFMG, 1997.
- CHERNICHARO, C. A. *Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios*. 1ª. Belo Horizonte, Belo Horizonte: Segrac Editora e Gráfica, 2001.
- DEMIBRAS, A. "Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues." *Progress in Energy and Combustion Science* 31 (2005): 171-192.
- DEMIRBAS, A. "Combustion characteristics of different biomass." *Progress in Energy and Combustion Science* 30 (2004): 219–230.
- DEMIRBAS, A., G. ARIN. "An Overview of Biomass Pyrolysis." *Energy Sources* 24 (2002): 471-482.
- DIN 51719 – Testing of solid fuels e solid mineral fuels e determination of ash content, July 1, 1997.
- DIN 51729-10 – Analysis of coal ash and coke ash by X-ray fluorescence (XFA), 1996.

- DOMÍNGUEZ, A., J. A. MENÉNDEZ, J.J. M. INGUANZO. "Production of bio-fuels by high temperature pyrolysis of sewage sludge using conventional and microwave heating." *Bioresource Technology* 97, n. 10 (2006): 1185–1193.
- FAAIJ, A. P. C. "Bio-energia na Europa: as escolhas tecnológicas mudança." *Política Energética* 34 (2006): 322-342.
- GASCÓ, G., A. MENDEZ. "Optimization of water desalination using carbon- based adsorbents." *Desalination and the Environment*, 2005: 249–255.
- GOYAL, H. B., R. CHANDRA, D. SEAL. "Thermochemical Conversion of Biomass to Liquids and Gaseous Fuels." In *Handbook of Plant-Based Biofuels*, by Taylor & Francis Group, edited by Ashok Pandey, 29. Boca Raton, FL: CRC Press, 2009.
- HAN, J., M. XU, H. YAO, M. FURUUCHI, SAKANO T., H. J. KIM. "Influence of calcium chloride on the thermal behavior of heavy and alkali metals in sewage sludge incineration." *Waste Management* 28 (2008): 833–839.
- HANAOKA, T., T. YOSHIDA, S. FUJIMOTO, K.i KAMEI, M.i HARADA, Y. SUZUKI, H.i HATANO, S. YOKOYAMA, T. MINOWA. "Hydrogen production from woody biomass by steam gasification using a CO₂ sorbent." *Biomass & Bioenergy*, 2004: 103–108.
- INGUANZO, M., J. A. MENÉNDEZ, A. DOMÍNGUEZ, C. G. BLANCO, J. J. PIS. "On the pyrolysis of sewage sludge: the influence of pyrolysis conditions on solid, liquid and gas fractions." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 63, n. 1 (2002): 209–222.
- INGUANZO, M., J.A. MENÉNDEZ, E. FUENTE, J. J. PIS. "Reactivity of pyrolyzed sewage sludge in air and CO₂." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 58-59 (2001): 943–954.
- JIANG, J., X. DU, S. YANG. "Analysis of the combustion of sewage sludge-derived fuel by a thermogravimetric method in China." *Waste Management* 30, n. 7 (2010): 1407-1413.

- JOSÉ, H. J., J. A. BORK. "Caracterização de resíduos." Chap. 2 in *Minicurso Conversão de resíduos em energia*, by M. F. M. NOGUEIRA, 09-23. Salvador: [S.n], 2011.
- KAMINSKY, W., A. B. KUMMER. "Fluidized bed pyrolysis of digested sewage sludge." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 16, n. 1 (1989): 27–35.
- KARAYILDIRIM, T., J. YANIK, M. YUKSEL, H. BOCKHORN. "Characterisation of products from pyrolysis of waste sludges." *FUEL* 85, no. 10-11 (2006): 1498–1508.
- KAWANO, M., R. M. HANDA. "FILTROS BIOLÓGICOS E BIODISCOS." *VI Semana de estudos da Engenharia Ambiental*, 2008: 2-5.
- KNOEF, H. A. M. "Handbook of biomass gasification." *Biomass Technology Group*, 2005.
- LESTER, J. N., R. M. STERITT, P. W. W. KIRK. "Significance and behaviour of heavy metals in waste water treatment processes II. Sludge treatment and disposal." *Science of The Total Environment*, 1983: 45–83.
- 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*, 2000.
- MIKI, M. K. "Utilização de polímeros para condicionamento 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.
- MOHAN, D., P. H. STEELE, C. U. PITTMAN. "Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review." *Energy and Fuels* 20 (2006): 848-889.

- NDAJI, F. E., W.A. T. ELLYATT, A. A. MALIK, K. M. THOMAS. "Temperature programmed combustion studies of the co-processing of coal and waste materials." *FUEL* 78, n. 3 (1999): 301–307.
- OBERNBERGER, I., W. WIDMANN, F. BIEDERMANN, R. RIEDL. "Concentrations of inorganic elements in biomass fuels and recovery in the different ash fractions." *Biomass and Bioenergy* 2 (1997): 211-224.
- OLESZKIEWICZ, J. A., S. KOZIARSKI. "Kinetics of piggery wastes treatment in anaerobic lagoons." *Agric. Wastes*, 1986: 13-25 .
- OTERO, M., X. GÓMEZ, A. GARCIA, MORÁN A. "Effects of sewage sludge blending on the coal combustion: A thermogravimetric assessment." *Chemosphere* 69, n. 11 (2007): 1740-1750.
- OVEREND, R. "Biomass conversion technologies." *Biomass Document Database – U.S. Department of Energy*, 2003.
- OZORES-HAMPTON, M.; M. P. A. STANSLY ; T. A. OBREZA. "Heavy metal accumulation in a sandy soil and in pepper fruit following long-term application of organic amendments." *Compost Sci. Utilization*, 2005: 60–64.
- PATHAK, A., M. G. DASTIDAR, T. R. SREEKRISHNAN. "Bioleaching of heavy metals from sewage sludge: A review." *Journal of Environmental Management*, 2009: 2343–2353.
- QUYN, D. M., H. WU, J. HAYASHI, C. Z. LI. "Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal. Part IV. Catalytic effects of NaCl and ion-exchangeable Na in coal on char reactivity." *FUEL* 82, no. 2 (2003): 587–593.
- ROY, M. M., A. DUTTA, K. CORSCADDEN, P. HAVARD, L. DICKIE. "Review of biosolids management options and co-incineration of a biosolid-derived fuel." *Waste Management* 31 (2011): 2228–2235.
- RUMPHORST, M. P., H. D. RIGUEL. "Pyrolysis of sewage sludge and use of pyrolysis coke." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 28, n. 1 (1994): 137–155.

- SANCHEZ, C. G. "PIROLISE DA BIOMASSA." In *TECNOLOGIA DA GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA*, by CAIO GLAUCO SÁNCHEZ. São Paulo: ATOMO, 2010.
- SCHMIDELL, W., H. M. SOARES, C. ETCHEBEHERE, R. J. MENES, N. C. BERTOLA, E. M. CONTRERAS. *Tratamento Biológico de Água Residuárias*. Florianópolis: [S.n.], 2007.
- SHEN, L., D. ZHANG. "Low-temperature pyrolysis of sewage sludge and putrescible garbage for fuel oil production." *Fuel* 84, n. 7-8 (2005): 809–815.
- SKREIBERG, A., O. SKREIBERG, J. SANDQUIST, L. SORUN. "TGA and macro-TGA characterisation of biomass fuels and fuel mixtures." *Fuel* 90 (2011): 2182–2197.
- SOARES, M. R. "Coeficiente de distribuição (kd) de metais pesados em solos do estado São Paulo." Piracicaba, 2004. 214f. *Tese (Doutorado)* Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz.
- TEGGERS, H.; JÜNTGEN, H. Stand der Kohlevergasung zur Erzeugung von Brenngas und Synthesegas, 1984. In: JOSÉ, H.J. Zur Reaktivität von Koksen aus Santa Catarina-Steinkohle, Brasilien, bei der Vergasung mit Wasserdampf und Kohlendioxid. Von der Mathematisch – Naturwissenschaftlichen Fakultät – Fachbereich 1 – der Rheinisch Westfälischen Technischen Hochschule Aachen des akademischen Gradeseines Doktors der Naturwissenschaften, 03.Juli 1989.
- THIPKHUNTHOD, P., V. MEEYOO, P. RANGSUNVIGTI, B. KITIYANAN, K. SIEMANOND, T. RIRKSOMBOON. "Pyrolytic characteristics of sewage sludge." *Chemosphere* 64 (2006): 955-962.
- URBAN, D.L., M.J. ANTAL JR. "Study of the kinetics of sewage sludge pyrolysis using DSC and TGA." *FUEL* 61, n. 9 (1982): 799-806.
- VAN HAANDEL, A . C., G. v. R. MARAIS. *O comportamento do sistema de lodos ativados - teoria e aplicações para projetos e operação*. Campina Grande, 1999.
- VAN HAANDEL, A. C., G. LETTINGA. *Tratamento Anaeróbio de Esgotos: Um Manual para Regiões de Clima Quente*. Campina Grande: Epgraf, 1994.

- VIEIRA, G.E.G., M.M. PEDROZA, J.F. SOUZA, C.F. PEDROZA. "O processo de pirólise como alternativa para o aproveitamento do potencial energético de lodo de esgoto – uma revisão." *REVISTA LIBRELATO* 12, n. 17 (2011): 01-116.
- VIRMOND, E. **Aproveitamento do lodo de tratamento primário de efluentes de um frigorífico como fonte de energia.** Florianópolis, 2007. 137f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina.
- VIRMOND, E. **Utilização de resíduos agroindustriais como fonte alternativa de energia.** Florianópolis, 2011. 265 f.. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina.
- VON SPERLING, Marcos. *Lodos Ativados: Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias*. 2. Vol. 4. Minas Gerais: ABES, 1997.
- VON SPERLING, Marcos. "Princípios Básicos do Tratamento de Esgotos." In *Princípios Básicos do Tratamento de Esgotos*, by Marcos VON SPERLING, 210. 1996.
- WERLE, S., R. K. WILK. "A review of methods for the thermal utilization of sewage sludge: The Polish perspective." *Renewable Energy* 35, n. 9 (2010): 1914–1919.
- WERTHER, J., T. OGADA. "Sewage sludge combustion." *Progress in Energy and Combustion Science*, Fevereiro 1999: pp. 55–116.
- WIE, Y., Y. LIU. "Effects of sewage sludge compost application on crops and cropland in a 3-year field study." *Chemosphere*, 2005: pp. 1257–1265.
- WU, H., J. I. HAYASHI, T. CHIBA, T. TAKARADA, C. Z. LI. "Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal. Part V. Combined effects of Na concentration and char structure on char reactivity." *Fuel* 83, n. 1 (2004): 23–30.
- XIAO, H., X. MA, K. LIU. "Co-combustion kinetics of sewage sludge with coal and coal gangue under different atmospheres." *Energy*

Conversion and Management 51, n. 10 (October 2010): 1976-1980.

YUCHENG, C., A. PAWLOWSKI. "Sewage sludge-to-energy approaches based on anaerobic digestion and pyrolysis: Brief overview and energy efficiency assessment." *Renewable and Sustainable Energy* 16 (abril 2012): pp. 1657–1665.

ZHAO, Z., Z. LI, B. LI. "Catalytic reduction of NO by coal chars loaded with Ca and Fe in various atmospheres." *FUEL* 81, n. 11-12 (2002): 1559-1564.