

PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS A PARTIR DA DEGRADAÇÃO TERMOQUÍMICA DE LODO RESIDUAL

Matheus Gomes Arruda¹, Pedro Henrique Borges do Amaral²ⁱ, Glawbty Félix Camarcio Rocha²ⁱⁱ, Marcelo Mendes Pedroza³

¹Aluno do EMI Controle Ambiental II – IFTO Palmas. Bolsista do CNPq. e-mail: <matheusg409@gmail.com>

²Graduandos Bacharelado em Engenharia Elétrica- IFTO. Bolsistas do CNPq. e-mail:<amaralpb@gmail.com> & <glawbty9@gmail.com>

³Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Químico Industrial, MSc Engenharia Sanitária e Ambiental, Professor do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Tocantins (IFTO). Doutor em Engenharia Química. Email: <mendes@ifto.edu.br>

Resumo: Um dos grandes problemas em que se enfrenta atualmente no Brasil é a destinação final dos resíduos sólidos urbanos e agroindustriais. O Brasil é um país industrializado, entretanto devido aos custos de implantação de técnicas de adequação dos resíduos gerados para despejo, estes acabam sendo despejados inadequadamente no meio ambiente, provocando poluição ambiental, visual e gerando uma baixa imagem pública do município. Buscando amenizar tais problemas, a pirólise surge como uma alternativa de conversão energética, no qual a partir da degradação térmica da biomassa, obtém-se três produtos principais: (1) carvão ativado, (2) bio-óleo e (3) bio-gás. Este estudo tem por objetivo efetuar uma revisão bibliográfica de trabalhos já realizados sobre a problemática dos resíduos sólidos agroindustriais, bem como a caracterização físico-química do resíduo em estudo e ensaios de pirólise. Os resultados obtidos na caracterização do lodo foram: Umidade 7,86%, Cinzas 5,71%, Material volátil 84,49% e Carbono Fixo 1,94%. O maior rendimento de sólidos obtidos na pirólise dos resíduos foi da ordem de 18% e, em relação a fração líquida obteve-se um rendimento de 58 %. Pode-se concluir que existe a viabilidade técnica do processo da pirólise como uma alternativa de destinação final dos resíduos da indústria da soja, visto que os produtos finais do processo possuem um alto valor agregado. Em relação ao carvão obtido, este pode ser utilizado tanto em sistemas de adsorção, quanto em fornos e caldeiras, devido a sua porosidade e poder calorífico, respectivamente. Os elementos presentes no bio-óleo são similares aos encontrados nos derivados de petróleo, tendo ainda um alto poder calorífico, que indica grandes possibilidades de substituir os combustíveis fósseis, contribuindo assim, para diversificação da atual matriz energética.

Palavras-chave: Aproveitamento de resíduos, balanço de energia, processo térmico.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a produção de biocombustíveis vem gerando uma grande importância para o cenário global, a geração de energia através da queima de combustíveis fósseis, tais como o petróleo e o carvão mineral, produzem uma grande emissão de gases de efeito estufa, além de produzir resíduos que são descartados indevidamente e que poluem o meio ambiente.

Tendo em vista esses fatores, investigar alternativas para a produção de uma energia sustentável é essencial para reduzir esses impactos na natureza. Os biocombustíveis surgem como uma alternativa viável para substituir esses combustíveis fósseis, e por isso as pesquisas nessa área vem crescendo nos últimos anos, e um dos processos que tem demonstrando eficiência na produção de biocombustíveis é o aproveitamento de resíduos através da pirólise de biomassa.

Nos processos térmicos, a pirólise é definida como o processo de conversão termoquímica de uma cadeia de carbono, no qual a decomposição da matéria ocorre por um aumento da temperatura do sistema. É capaz de converter materiais em produtos altamente sustentáveis como o carvão, bio-óleo e

o biogás, durante a pirólise, a biomassa sofre um conjunto muito complexo de reações químicas como: craqueamento, eliminação, adição, substituição e polimerização das substâncias.

Logo, investigar os diferentes equipamentos e sistemas para o processo de pirólise é de grande importância para desenvolver uma tecnologia que seja capaz de superar os diferentes equipamentos e técnicas disponíveis no mercado atual. Os reatores químicos são a principal tecnologia para a aplicação da conversão termoquímica da biomassa. Eles são projetados para conter reações químicas de interesse em uma escala industrial. São capazes de processar reações químicas com maior eficiência gerando um alto rendimento do produto.

O principal objetivo deste trabalho consiste em aproveitar a biomassa residual proveniente da agroindústria da soja para aplicação energética renovável e produção de materiais inovadores em segmentos industriais e domésticos na região MATOPIBA.

2 REFERENCIAL TEÓRICO/ESTADO DA ARTE

A gestão do lodo residual de forma economicamente e ambientalmente aceitável é uma das questões críticas da sociedade atualmente. A quantidade de lodo produzido por indústrias e usinas de tratamento de águas residuais aumentará dramaticamente tanto nos países industrializados como emergentes. A reciclagem para a agricultura, a incineração ou aterros sanitários são as rotas de disposição mais comuns para esses resíduos.

Lodos são resíduos sólidos gerados nos municípios e em plantas industriais de tratamento de águas residuais em todo o mundo. Com o rápido desenvolvimento da urbanização e industrialização, a produção de lodo residual tem sido dramaticamente aumentada. O gerenciamento impróprio de lixões aumenta muitos problemas ambientais e econômicos e causa poluição do ar, da água e do solo. Isto é devido à presença de substâncias nocivas e tóxicas que existem nos lodos, como vírus, bactérias, dioxinas, compostos orgânicos não biodegradáveis, metais pesados e assim por diante. Além disso, o alto teor de nitrogênio nos lodos podem causar uma preocupação séria pelos processos de combustão e produzir gases residuais. O lodo residual seco pode ser considerado como uma espécie de combustível de biomassa, em grande parte devido ao seu considerável conteúdo volátil (30-88% em peso) e valor calorífico afirma Wang et al., (2016).

No entanto, a incrementação desse resíduo no solo para agricultura, levam a um aumento na concentração de metais pesados nos solos e emissões indiretas no ar e na água. A deposição de aterros exige muito espaço e representa um risco potencial para o meio ambiente. A incineração pode proporcionar uma grande redução de volume e economia de energia, no entanto, gera emissões prejudiciais ao ar, solo e água. Atualmente estão sendo desenvolvidas várias tecnologias que

apresentam uma alternativa aos processos convencionais de combustão. Essas tecnologias incluem principalmente o processo de oxidação úmida, a pirólise e o processo de gaseificação.

Segundo Wang et al., (2016) existem diversos métodos convencionais usados para se tratar lodos, dentre eles cita-se a aplicação das terras agrícolas e a eliminação de lodo em aterros sanitários e oceanos. No entanto, esses métodos também podem causar graves acidentes de poluição ou precisam de altos custos de tratamento, e são não é ecológico ou econômico. Entre as várias opções de gerenciamento de lodo, a pirólise surge como uma alternativa sustentável devido a métodos potenciais para resolver esses problemas, através da produção gás, bio-óleo e carvão, evitando a formação de compostos tóxicos orgânicos. Os bio-óleos da pirólise são referidos como pirólise líquidos, óleos de pirólise ou óleos biológicos. A pirólise pode produzir gás limpo e bio-óleos em comparação com a incineração. No entanto, a pirólise dos lodos residuais dificilmente pode produzir altas qualidades combustíveis devido a altos níveis de umidade e cinzas. No gás de pirólise, A proporção considerável de CO₂ diminui consideravelmente o valor de aquecimento. O alto rendimento de umidade obtido a partir da pirólise de lodo também causa a baixa qualidade do bio-óleo.

A pirólise tem vantagens significativas em relação aos outros métodos. Ela produz produtos mais úteis; gás, óleo e carvão sólido que podem ser utilizados como combustível ou matéria-prima para produtos petroquímicos e outras aplicações.

A pirólise é um processo endotérmico que consiste em aquecer a biomassa (normalmente entre 300°C e 600°C), na “quase-ausência” de ar, com a formação de vapores, que ao serem resfriados produzem um líquido que é normalmente indicado como bio-óleo, finos de carvão e gases pirolíticos não condensáveis, que podem ser usados para gerar calor e energia para o processo em si, ou para o mercado local (Pedroza, 2010). Muitos autores recuperaram os grupos funcionais do lodo residual no bio-óleo obtido durante a pirólise do material (Leal, 2010; Fonts et al., 2009; Sánchez et al., 2009; Pokorna et al., 2009). Os principais componentes gasosos do processo de pirólise de lodo residual são: hidrogênio (H₂), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) e outros hidrocarbonetos (o-C₂, C₃, C₄, C₅ e C₆). O poder calorífico da fração gasosa é influenciado pela evolução dos hidrocarbonetos durante a pirólise do lodo residual, existindo uma relação direta entre a composição de hidrocarbonetos e o poder calorífico da mistura gasosa (Inguanzo et al., 2002). Misturas gasosas com cadeias carbônicas longas possuem poder calorífico mais elevado. Pokorna et al., (2009) relatam o valor de 13000 kJ/m³ para a fração gasosa obtida durante a pirólise de lodo residual em reator de leito fixo.

No estudo de Karayildirim et al. (2012), foram utilizados dois tipos diferentes de lodo. Um deles consistiu em um lodo ativado da estação de tratamento de águas residuais da indústria

petroquímica (MS). O segundo era um lodo oleoso, amostrado a partir da etapa de decantação primária após a separação na estação de tratamento de águas residuais (OS).

A pirólise de lodo no reator de leito fixo foi realizada a 500°C. A temperatura de pirólise foi estimada com base em resultados obtidos pela TGA. A temperatura utilizada foi de acordo com a literatura. Na pirólise do lodo entre 450 e 800°C, verificou-se que o aumento na temperatura de pirólise provocou uma diminuição da fração sólida e para um aumento da fração do gasosa, enquanto a fração líquida permanece quase constante.

3 METODOLOGIA/MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Determinação de Umidade

A umidade foi determinada em conformidade com a norma ASTM D3173-85. A massa de aproximadamente 1g de biomassa foi adicionada a cadinho de porcelana com peso constante pré-determinado. A amostra foi aquecida em uma estufa à temperatura de 110 °C por um período de 1 hora. Na sequência o cadinho foi colocado em um dessecador por 10 minutos e pesado.

3.2 Material Volátil

Segundo Sanchez et al., (2009), a determinação do teor de material volátil da biomassa dos agroresíduos em estudo foi obtida em triplicata pesando cerca de 1g de amostra em um cadinho de porcelana com peso constante pré-determinado. A amostra foi aquecida em uma mufla à temperatura de 900° C, na ausência de oxigênio por um período de durante 20 minutos.

3.3 Teor de Cinzas

De acordo com Sanchez et al., (2009), o teor de cinzas foi obtido adicionando a massa de aproximadamente 1g de biomassa em triplicata em cadinhos de porcelana com peso constante pré-determinado. A amostra foi calcinada a uma temperatura de 915 °C durante 30 minutos em mufla da marca Coel Modelo Hm. Na sequência o cadinho é colocado em um dessecador por 1 hora para esfriar e em seguida pesado.

3.4 Determinação de Densidade Aparente

Acoplou-se uma proveta de 100mL em uma balança analítica, conforme Figura 4. Zerou-se a balança e adicionou-se a biomassa *in natura* seca na forma em pó de casca e farelo de soja seus respectivos bio-óleos e obteve-se as massas (g) nas sucessivas adições nos respectivos volumes de 20mL, 40mL, 60mL, 80mL e 100mL. Determinou-se a densidade, média e o desvio padrão.

3.5 Ensaio de pirólise

O sistema de pirólise consistiu em duas partes fundamentais: o reator químico de leito fixo e o sistema de condensação. O reator foi projetado e desenvolvido no Laboratório de Aproveitamento de Resíduos e Sustentabilidade e Energia (LARSEN), ele é composto por uma câmara de aquecimento na qual abriga o tubo de quartzo que contém duas flanges em suas extremidades, cuja finalidade é de fazer a vedação do interior do tubo. Além disso, os flanges possuem saídas que permitem a passagem do gás de arraste. O tubo comporta a amostra e garante a atmosfera inerte necessária para o processo de pirólise.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análises Imediatas

Os teores de cinzas, umidade, materiais voláteis e carbono fixo foram obtidos através de análise imediata realizada em triplicatas, conforme Tabela 1.

Tabela 1 – Resultados das análises imediatas.

| Biomassa | Umidade (%) | Cinzas (%) | Material volátil (%) | Carbono Fixo (%) |
|---------------|-------------|------------|----------------------|------------------|
| Lodo Residual | 7,86 | 5,71 | 94,41 | 1,94 |

Fonte: Autores (2018).

A determinação do teor de umidade auxilia na avaliação do consumo energético durante o processo de pirólise. Quanto maior o teor de água no material, maior será o gasto energético. Isso implicará aumento no custo total de processamento, conduzindo, assim, à necessidade de secagem prévia da biomassa.

O teor de cinzas deve-se à presença de substâncias inorgânicas, em que a maior quantidade do teor de cinzas favorece um aumento do rendimento da fração sólida e gasosa e a diminuição da fração líquida.

4.2 Densidade Aparente

Tabela 2 – Resultado da análise da densidade aparente.

| Experimento | Massa (g) | Volume (mL) | Densidade (g/mL) |
|--------------|-----------|-------------|------------------|
| 1 | 9,168 | 20 | 0,458 |
| 2 | 21,755 | 40 | 0,544 |
| 3 | 32,707 | 60 | 0,545 |
| 4 | 42,795 | 80 | 0,535 |
| 5 | 55,034 | 100 | 0,550 |
| Média | | | 0,5264 |
| R de Pearson | | | 0,999340483 |

Fonte: Autores (2018)

Segundo pesquisas de Pedroza (2010) a densificação é uma técnica importante requerida para aumentar a densidade da biomassa, tendo em vista que nesses termos, maiores quantidades de energia podem ser obtidas por unidade de volume nos diversos equipamentos.

4.3 Rendimentos do Ensaio Pirolítico

O ensaio de pirolise foram realizados de acordo com a Tabela 3, os rendimentos sólidos dos produtos gerados no reator de leito fixo foram analisados de acordo com a massa que não foi arrastada pelo gás nitrogênio e permaneceu no interior do tubo de quartzo, os rendimentos líquidos são contabilizados a partir da massa condensada que permaneceu no Kitassato. Os rendimentos gasosos compõem-se nos gases que também foram arrastadas pelo nitrogênio, mas não foram condensados durante o processo, e, portanto, foram expelidos juntamente com o gás de arraste. Os gases não condensáveis não foram analisados para fins de rendimento, no entanto eles foram contabilizados partir da diferença dos produtos sólidos e líquidos.

Tabela 3 – Resultados para as frações sólida e líquida da degradação termoquímica de lodo residual.

| Fatores | | | | Rendimento (%) | |
|------------------|------------------------------|-----------------------|-------------|----------------|----------|
| Temperatura (°C) | Taxa de aquecimento (°C/min) | Vazão Inerte (mL/min) | Tempo (min) | Sólidos | Líquidos |
| 500 | 30 | 2,5 | 30 | 18,331 | 58,015 |

Fonte: Autores (2018).

Os principais produtos obtidos durante este tratamento térmico são o bio-óleo (líquido), o carvão (sólido) e a fração gasosa dos agroresíduos de casca e farelo de soja, produtos com densidade energética mais alta e melhores propriedades do que aquelas da biomassa inicial. Devido a seus poderes energéticos, esses materiais obtidos possuem utilizações potenciais diversas, podendo ser utilizado no seu próprio processo e para o setor industrial, além de contribuir para a diversificação do plano energético brasileiro (PEDROZA et al., 2010).

5 CONCLUSÃO OU CONSIDERAÇÕES FINAIS

O lodo semissólido gerado em processos industriais pode ser aproveitado como fonte de energia para processo termoquímico, tendo em vista seu potencial de produzir biocombustíveis e produtos mais limpos, sendo possível aproveitar esse resíduo que seria descartado, trazendo benefícios ambientais, sociais e econômicos.

As tecnologias de conversão utilizando biomassas oriundas de agroindústrias são fundamentalmente importantes para o incremento na matriz energética renovável, e conseqüentemente nas indústrias tanto para fins energéticos para desenvolvimento de inovações tecnológicas que podem ser aplicadas nestes campos.

Como sugestão para trabalhos futuros, uma análise estatística dos dados obtidos deve ser realizada, utilizando ferramentas de qualidade como o diagrama de Pareto, permitindo identificar os parâmetros que influenciam efetivamente no processo de pirólise. Além disso análises elementares são importantes para determinar a caracterização físico-química dos produtos obtidos, garantindo uma análise detalhada do potencial dos biocombustíveis.

REFERÊNCIAS

- ASTM D 2415-66. **Standard Test Method for ash Determination**, (1986).
- ASTM D 3173-85. **Standard Test of Humidity**, (1985).

- FONTS, I., KUOPPALA, E., OASMAA, A. Physicochemical properties of product liquid from pyrolysis of sewage sludge. **Energy & Fuels**, 23, p.4121–4128, 2009

- INGUANZO, M; DOMINGUEZ, A; MENÉNDEZ, J. A; BLANCO, C. G; PIS, J. J. On the pyrolysis of sewage sludge: the influence of pyrolysis conditions on solid, liquid and gases fractions. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 63, p.209-222, 2002.

- KARAYILDIRIM, Tamer et al. Characterisation of products from pyrolysis of waste sludges. **Fuel**, v. 85, n. 10-11, p. 1498-1508, jul. 2012.
Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236105004680>>. Acesso em: 25 nov. 2017.

- LEAL, E. R. M. **Aplicação do processo de pirólise lenta ao lodo de esgoto adicionado de óxido de cálcio e ferro para obtenção de bio-óleo combustível**. 2010. 110p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2010.

- PEDROZA, M. M. (2010) **Bio-óleo e Biogás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo**. Tese de Doutorado, Universidade do Rio Grande do Norte, 210 p, 2010.

- POKORNA, E., POSTELMANS, N., JENICEK, P., SCHREURS, S., CARLEER, R., YPERMAN, J. Study of bio-oils and solids from flash pyrolysis of sewage sludges. **Fuel**, 88, p.1344-1350, 2009.

- SALGADO, E. C. **Conversão a baixa temperatura de borra de café solúvel. 2005**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Niterói, 2005.

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

- Wang, X., Deng, S., Tan, H., Adeosun, A., Vujanović, M., Yang, F., Duić, N. Synergetic effect of sewage sludge and biomass co-pyrolysis: A combined study in thermogravimetric analyzer and a fixed bed reactor. **Energy Conversion and Management**, v. 118, p. 399-405, abr. 2016.