



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS**



TESE DE DOUTORADO

FRANCISCO FERREIRA DANTAS FILHO

**ESTUDO DO BIO-ÓLEO E CARVÃO OBTIDO A PARTIR DO LODO DE
TRATAMENTO DE ESGOTO SANITÁRIO POR CONVERSÃO À BAIXA
TEMPERATURA**

**CAMPINA GRANDE/PB
2013**

FRANCISCO FERREIRA DANTAS FILHO

**ESTUDO DO BIO-ÓLEO E CARVÃO OBTIDO A PARTIR DO LODO DE
TRATAMENTO DE ESGOTO SANITÁRIO POR CONVERSÃO À BAIXA
TEMPERATURA**

ORIENTADORA

Profa Dra CRISLENE RODRIGUES SILVA MORAIS

**CAMPINA GRANDE/PB
2013**

FRANCISCO FERREIRA DANTAS FILHO

**ESTUDO DO BIO-ÓLEO E CARVÃO OBTIDO A PARTIR DO LODO DE
TRATAMENTO DE ESGOTO SANITÁRIO POR CONVERSÃO À BAIXA
TEMPERATURA**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, como requisito à obtenção do título de Doutor.

Orientadora:

Profa. Dra. Crislene Rodrigues Silva Morais

**CAMPINA GRANDE/PB
2013**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

D192e Dantas Filho, Francisco Ferreira.
Estudo do bio-óleo e carvão obtido a partir do lodo de tratamento de esgoto sanitário por conversão à baixa temperatura/ Francisco Ferreira Dantas Filho. – Campina Grande, 2013.
129 f. il. col.

Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.
Orientadora: Profa. Dra. Crislene Rodrigues Silva Moraes.

Referências.

1. Pirólise. 2. LES. 3. LCT. 4. Cinética e Espectroscopia.
I. Título.

CDU 66.092-977(043)

FRANCISCO FERREIRA DANTAS FILHO

ESTUDO DO BIO-ÓLEO E CARVÃO OBTIDO A PARTIR DO LODO DE
TRATAMENTO DE ESGOTO SANITÁRIO POR CONVERSÃO À BAIXA
TEMPERATURA

Tese defendida e aprovada em: 20 / 06 / 2013.

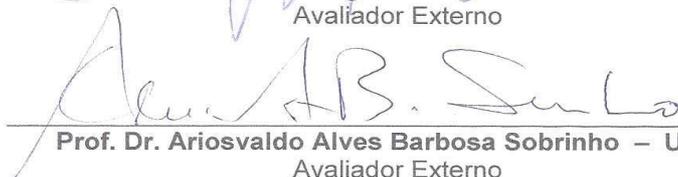
Comissão Examinadora



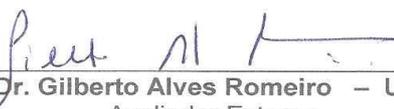
Prof^a Dra. Crislene Rodrigues Silva Moraes – UFCG
Orientadora



Prof. Dr. Aldre Jorge Moraes Barros – UFCG
Avaliador Externo



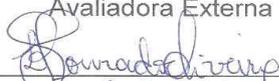
Prof. Dr. Ariosvaldo Alves Barbosa Sobrinho – UFCG
Avaliador Externo



Prof. Dr. Gilberto Alves Romeiro – UFF
Avaliador Externo



Prof^a Dra. Lenilde Mérgia Ribeiro Lima – UFCG
Avaliadora Externa



Prof^a Dra. Líbia de Souza Conrado de Oliveira – UFCG
Avaliadora Interna

CAMPINA GRANDE/PB
2013

A Deus, autor da vida, pelas muitas oportunidades que bondosamente me concedeu. Porque desde os meus primeiros passos, me ensinou subir cada degrau da escada da vida e mais, me conscientizou que ela não acabou e que poderei subir mais.

Ao meu pai Francisco Ferreira Dantas (*in memoriam*) e à minha mãe, Benícia Maria Dantas, pelos incentivos, e por me ensinarem a sonhar e nunca desistir.

Às minhas filhas, *Fernanda Suely e Mariana Luiza*, fontes de amor inesgotáveis, de onde retiro forças para superar os entraves do cotidiano.

DEDICO.

AGRADECIMENTOS

Aos familiares, pelo calor humano, ternura, carinho e aconchego.

A todos os professores, que contribuíram enormemente à minha formação pessoal e profissional com ensinamentos que certamente me acompanharão por toda a vida.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processo da UFCG: Crislene, Antônio Gilson, Odelsia, Heber e João Grilo pelos ensinamentos transmitidos. Em especial, a Profa. Dra. Crislene Rodrigues Silva Moraes, pela orientação precisa e, por fazer parte do Laboratório de Caracterização. Este trabalho não seria o mesmo sem a sua colaboração.

Aos mestres avaliadores: Prof. Dr. Aldre Jorge Moraes Barros, Prof. Dr. Ariosvaldo Alves Barbosa Sobrinho, Prof. Dr. Gilberto Alves Romeiro, Profa Dra. Lenilde Mérgia Ribeiro Lima e Profa Dra. Líbia de Sousa Conrado de Oliveira, por aceitarem o convite para fazer parte da banca examinadora.

A todos que fazem o Laboratório de Combustíveis – LABCOM pertencente à Universidade Federal Fluminense, principalmente, aos professores: Dr. Gilberto Alves Romeiro e Dr. Raimundo Damasceno, que não mediram esforços em colaborar na realização dos experimentos; e aos discentes de iniciação científica: Alexandre, Lucas e Rafael, por colaborarem com a síntese do material.

Ao Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza e Prof. Dr. Raul Rosenhaim coordenador do Laboratório de Combustível – LACOM, pelo apoio concedido.

A secretária Fátima, e todos que compõem o Departamento de Engenharia de Processo da Universidade Federal de Campina Grande–UFCG. Meus sinceros agradecimentos.

Ao CNPq, pelo auxílio financeiro concedido, elemento essencial aos custeios do curso.

Aos colegas de turma, Adrianne, Geraldo Mota, Jair, Daniel, Valdenes, Fernando Gama, Lourenço e Francisco, e aos do laboratório, Francisco e Pablo, pelo convívio fraternal que tivemos durante a trajetória acadêmica.

Aos amigos Marcos, Raul, Carlos, Edjane e Francisco, que nas horas difíceis, não mediram esforços em me ajudar, demonstrando que a amizade é o sentimento que perpassa o tempo, cultivado no horto da paciência sem nada exigir em troca. Meus sinceros agradecimentos.

O avanço tecnológico começou a partir do momento em que o ser humano passou a dominar a energia, ou seja, a produzi-la e aproveitá-la de alguma forma.

(DIONYSIO; MEIRELLES, 2009)

RESUMO

O presente trabalho discorre sobre uma alternativa para mitigar o problema do Lodo de Esgoto Sanitário – LES. Esse resíduo influencia negativamente de várias formas o meio ambiente, destacando-se a poluição das águas superficiais e subterrâneas. Teve como objetivo utilizar a biomassa presente no LES para a produção de combustíveis (Bio-óleo e Carvão). Tratou-se de um estudo experimental com a biomassa obtida na Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos Sanitários – EXTRABES, localizada na cidade de Campina Grande – PB. O experimento foi realizado em duas etapas: a primeira correspondente ao estudo termogravimétrico e cinético do LES; a segunda, a obtenção do bio-óleo e carvão oriundo da pirólise do LES, realizado no LABCON, instalado na Universidade Federal Fluminense – UFF. Os resultados obtidos do estudo termogravimétrico nas três razões de aquecimento 5, 10 e 15°C.min⁻¹, constatam uma estabilidade térmica a 30°C sobre atmosferas de ar sintético e N₂. No estudo cinético determinaram-se os seguintes parâmetros: Energia de Ativação (E_a), Fator de frequência (A⁻¹), Desvio padrão (sd) e o Coeficiente linear (r), que foram calculados por termogravimetria pelos métodos Coats-Redfern (CR); Madhusudanan (MD); Van Krevelen (VK) e Horowitz-Metzger (HM). Os espectros de FTIR da amostra do LES apresentaram bandas referentes à água, matéria orgânica e óxidos de silício. O bio-óleo foi obtido através do processo da conversão à baixa temperatura, em atmosfera de nitrogênio, atingindo 380°C com tempo de detenção de 2h. O processo de pirólise do LES resultou em 9% de bio-óleo, 57% de carvão e 34% de água de pirólise. Observou-se que o bio-óleo obtido é uma mistura complexa de hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos, esteróides, compostos oxigenados e nitrogenados, que foi identificada pelas técnicas FTIR, RMN ¹H, CG-EM. O carvão apresentou baixa área superficial, não sendo considerado potencialmente bom suporte catalítico, tanto pela metodologia de Langmuir, S_{LANG} 0,748 m².g⁻¹ quanto por BET, S_{BET} = 0,695m².g⁻¹. Os resultados confirmam que a Conversão à Baixa Temperatura é uma técnica promissora, tanto para o destino do LES, quanto para obtenção de biocombustíveis.

Palavras-Chave: LES, Pirólise, LCT, cinética e espectroscopia.

ABSTRACT

The present study discusses an alternative to mitigate Sewage Sludge – SS problem. This residue adversely affects the environment in various ways, highlighting pollution of surface and groundwater. It aimed to use the biomass present in the SS for fuel production (Biooil and coal). It was an experimental study with biomass obtained from the Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos Sanitários – EXTRABES, located in the city of Campina Grande – PB. The experiment was conducted in two stages: first corresponding to thermogravimetric and kinetic study of the SS; second, obtainment of biooil and coal originated from the pyrolysis of SS, conducted at LABCOM, installed at the Fluminense Federal University – FFU. The results obtained from the thermogravimetric study in the three heating rates 5, 10 and 15°C min⁻¹, found a thermal stability at 30°C on atmospheres of synthetic air and N₂. In the kinetic study the following parameters were determined: Activation Energy (E_a), frequency factor (A⁻¹), standard deviation (sd) and linear coefficient (r), that were calculated by thermogravimetry by the Coats-Redern (CR); Madhusudanan (MD); Van Krevelen (VK) and Horowitz-Metzger (HM) methods. The FTIR spectrums from the SS sample presented bands related to water, organic matter and silicon oxides. The biooil was obtained through the conversion at low temperature process, in nitrogen atmosphere, reaching 380°C with holding time of 2h. The pyrolysis process of the SS resulted in 9% of biooil, 57% of coal and 34% of pyrolysis water. It was observed that the biooil obtained is a complex mixture of aliphatic hydrocarbons, aromatics, steroids, nitrogenous and oxygenated compounds, which was identified by the FTIR, RMN ¹H, CG-EM techniques. The coal presented low superficial area, not being considered a potentially good catalytic support, by the Langmuir methodology, S_{LANG} 0,748 m².g⁻¹ as well as the BET, S_{BET} = 0,695m².g⁻¹. The results confirm that the Conversion at Low Temperature is a promising technique, for both the destination of the SS as well as for the obtainment of biofuels.

Key-words: SS, Pyrolysis, LTC, kinetic and spectroscopy

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	–	Resultados da composição média do lodo de ETE no Brasil.....	24
Tabela 2.2	–	Composição típica dos lodos primários e secundários (%ST)..	26
Tabela 2.3	–	Composição química dos lodos primários e secundários.....	26
Tabela 2.4	–	Principais parâmetros operacionais para processos de pirólise	34
Tabela 2.5	–	Equações cinéticas de decomposição térmica de sólidos.....	50
Tabela 4.1	–	Caracterização físico-química do LES.....	66
Tabela 4.2	–	Caracterização elementar do LES.....	67
Tabela 4.3	–	Principais bandas de absorção no espectro de FTIR do LES e as vibrações características da região.....	68
Tabela 4.4	–	Composição química da fração inorgânica do LES por (EDX).....	69
Tabela 4.5	–	Dados da perda de massa obtidos na Curva TG do LES sob diferentes razões de aquecimento (5/10/15°C.min ⁻¹) em atmosfera de ar sintético.....	72
Tabela 4.6	–	Dados de perda de massa obtida na Curva TG do LES sob diferentes razões de aquecimento (5/10/15°C.min ⁻¹) em atmosfera de nitrogênio.....	74
Tabela 4.7	–	Rendimento médio dos produtos obtidos da pirólise do LES em base úmida e seca	77
Tabela 4.8	–	Solubilidade do bio-óleo.....	79
Tabela 4.9	–	Regiões espectrais, segundo deslocamentos químicos para os núcleos de ¹ H.....	81
Tabela 4.10	–	Principais bandas de absorções de espectro de FTIR e as vibrações características da região.....	82
Tabela 4.11	–	Substâncias identificadas por Cromatografia com espectrometria de massa CG/EM no bio-óleo.....	83
Tabela 4.12	–	Análises físico-químicas e elementar CHNS do bio-óleo.....	85
Tabela 4.13	–	Resultados do poder calorífico superior e inferior do bio-óleo...	86
Tabela 4.14	–	Dados da perda de massa obtidos na curva de TG e DTA do bio-óleo sob diferentes razões de aquecimento (5/10/15°C.min ⁻¹) em atmosfera de ar sintético.....	92

Tabela 4.15 –	Dados da perda de massa obtidos na curva de TG e DTA do bio-óleo sob diferentes razões de aquecimento (5/10/15°C.min ⁻¹) em atmosfera de nitrogênio.....	93
Tabela 4.16 –	Parâmetros cinéticos do bio-óleo nas diferentes razões de aquecimento em atmosfera de ar sintético.....	95
Tabela 4.17 –	Parâmetros cinéticos do bio-óleo nas diferentes razões de aquecimento em atmosfera de nitrogênio.....	96
Tabela 4.18 –	Parâmetros termodinâmicos de ativação para o comportamento térmico do bio-óleo oriundo da pirólise do LES.....	97
Tabela 4.19 –	Parâmetros físico-químicos e análise elementar do carvão.....	98
Tabela 4.20 –	Resultados do poder calorífico superior e inferior do carvão.....	99
Tabela 4.21 –	Principais bandas de absorções no espectro de infravermelho do carvão e as vibrações características da região.....	100
Tabela 4.22 –	Área superficial específica do carvão por BET (área total), Langmuir (área total), volume de poros e diâmetro médio de poros.....	100
Tabela 4.23 –	Dados da perda de massa obtidas na curva de TG e DTA do carvão de pirólise com diferentes razões de aquecimento (5/10/15°C.min ⁻¹) em atmosfera de ar sintético.....	106
Tabela 4.24 –	Dados da perda de massa obtidos na curva de TG e DTA do carvão de pirólise com diferentes razões aquecimento (5/10/15°C.min ⁻¹) em atmosfera de nitrogênio.....	107

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Mecanismo de transferência do hidrogênio Gama (a) Equilíbrio Cetoenólico.....	37
Figura 2.2 – Mecanismo da beta eliminação (a) Triglicerídeo (a) Intermediário instável (b) Ácidos carboxílicos (c) e (d) acroleína.....	38
Figura 2.3 – Reação global de craqueamento primário.....	39
Figura 2.4 – Desoxigenação de ácidos carboxílicos (A) descabroxilização e (B) descarbonilação.....	40
Figura 2.5 – Produtos da reação de craqueamento térmico de triacilglicerídeos.....	40
Figura 2.6 – Reação de radicais no craqueamento térmico.....	41
Figura 2.7 – Ressonância do radical formado no craqueamento de triacelglicerídeo.....	41
Figura 2.8 – Esquema de funcionamento de um reator de craqueamento.....	42
Figura 3.1 – Fluxograma das etapas principais da experimentação.....	54
Figura 3.2 – Amostra do Lodo de Esgoto Sanitário em base seca e triturado...	54
Figura 3.3 – Fluxograma do reator termoeletrico modelo batela de Conversão à Baixa Temperatura utilizado para o craqueamento do LES.....	57
Figura 4.1 – Espectros de FTIR do LES.....	67
Figura 4.2 – Curvas TG do LES nas diferentes razões de aquecimento (5/10/15°C.min ⁻¹) em atmosfera de ar sintético.....	70
Figura 4.3 – Curvas de TG do LES nas razões 5°C. min ⁻¹ (a) 10°C.min ⁻¹ (b) em atmosfera de ar e 15° C.min ⁻¹ (c) em atmosfera de ar sintético.....	70
Figura 4.4 – Curva TG do LES sob deferentes razões (5/10/15°C. min ⁻¹) em atmosfera de nitrogênio.....	72
Figura 4.5 – Curvas de TG do LES nas razões de aquecimento 5°C. min ⁻¹ (α) 10°C.min ⁻¹ (b) em atmosfera de ar e 15°C.min ⁻¹ (c) em atmosfera de nitrogênio	73
Figura 4.6 – Curva DSC do LES obtidas em razão de aquecimento de 10°C.min ⁻¹ em atmosfera de nitrogênio.....	75
Figura 4.7 – Bio-óleo (a), carvão (b) e água de pirólise obtidos através da Conversão à Baixa Temperatura – LES.....	77

Figura 4.8 – Rendimento dos produtos obtidos através do processo CBT do LES.....	78
Figura 4.9 – Separação do bio-óleo da fração aquosa.....	78
Figura 4.10– Carvão obtido durante o processo de pirólise do LES.....	79
Figura 4.11– Espectro de RMN ¹ H do bio-óleo.....	80
Figura 4.12– Espectros de FTIR do LES.....	82
Figura 4.13– Curvas TG do bio-óleo sob diferentes razões de aquecimento (5/10/15°C.min ⁻¹) em atmosfera de ar sintético.....	87
Figura 4.14– Curvas de TG/DTG do bio-óleo nas razões de aquecimento (5°C.min ⁻¹ (a),10°C.min ⁻¹ (a), 15°C.min ⁻¹ (c) em atmosfera de ar sintético.....	88
Figura 4.15– Curva TG do bio-óleo sob diferentes razões de aquecimento (5/10/15°C.min ⁻¹) em atmosfera de nitrogênio.....	90
Figura 4.16– Curvas de TG do bio-óleo nas razões de aquecimento 5°C.min ⁻¹ , (a) 10°C min ⁻¹ (b) e 15°C.min ⁻¹ (c) em atmosfera de nitrogênio.	90
Figura 4.17– Curvas de TG/DTA do bio-óleo sob diferentes razões de aquecimento (5/ 10/15°C.min ⁻¹) em atmosfera de nitrogênio.....	91
Figura 4.18– Curva DSC do bio-óleo com razão de aquecimento de 10°C.min ⁻¹	94
Figura 4.19– Espectro de FIRT do carvão.....	99
Figura 4.20– Curvas TG (a) e DTG (b) do carvão de pirólise em diferentes razões de aquecimento (5/10/15°C.min ⁻¹)	101
Figura 4.21– Curvas TG/DTA (a, b e c) do carvão de pirólise obtido através da Conversão Térmica à Baixa Temperatura do LES em diferentes razões de aquecimento (5/10/15°C.min ⁻¹) em atmosfera de ar sintético.....	102
Figura 4.22– Curva TG (a) e DTG (b) do carvão de pirólise em diferentes razões de aquecimento (5/10/15°C.min ⁻¹) em atmosfera de nitrogênio.....	104
Figura 4.23– Curvas TG/DTA do carvão de pirólise em diferentes razões de aquecimentos (5/10/15°C. min ⁻¹) em atmosfera de nitrogênio.....	105
Figura 4.24– Curva DSC do carvão com razão de aquecimento de 10°C.min ⁻¹ atmosfera de nitrogênio.....	108

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

α	Fração Decomposta
Φ	Razão de Aquecimento
ΔG	Energia Livre de Gibbs
ΔH	Entalpia de Ativação
ΔS	Entropia de Ativação
A	Fator pré-exponencial
AT	Acidez Total
CBT	Conversão à Baixa Temperatura
CCT	Caminho de Conversão Térmica
COT	Carbono Orgânico Total
CR	Coats-Redfern
CAGEPA	Companhia de Água e Esgoto da Paraíba
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Termogravimétrica Derivada
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
E_a	Energia de Ativação
EDX	Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva
EMPASA	Empresa Paraibana de Serviços Agrícolas
EXO	Exotérmica
EXTRABES	Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgoto Sanitário
FA	Fração Aquosa
FG	Fração Gasosa
FLO	Fração Líquida Orgânica
FS	Fração Sólida
FTIR	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com transformada de Fourier
HM	Horowitz-Metzger
LES	Lodo de Esgoto Sanitário
MD	Madhusudanan
n	Ordem da reação
r	Coeficiente de correlação linear

RSO	Resíduo Sólido Orgânico
s	Desvio padrão
TC	Teor de cinzas
T _f	Temperatura final
TG	Termogravimetria
T _i	Temperatura inicial
T _p	Temperatura de pico da curva DTG
VK	Van Krevelen

SUMÁRIO

CAPITULO 1 – INTRODUÇÃO	19
1.1 Justificativa	19
1.2 Objetivos	21
1.2.1 Objetivo geral.....	21
1.2.2 Objetivos específicos.....	21
CAPÍTULO 2 – REFERENCIAL TEÓRICO	23
2.1 Lodo de Esgoto Sanitário	23
2.2 Tendências no gerenciamento do lodo no Brasil	27
2.3 Biocombustíveis	28
2.4 Pirólise	33
2.4.1 Classificação dos processos pirolíticos.....	34
2.5 Craqueamento de óleos vegetais	36
2.6 Conversão à Baixa Temperatura do lodo para obtenção do bio-óleo	42
2.7 Bio-óleo obtido através da pirólise de lodo	45
2.8 Carvão	46
2.9 Estudo cinético das reações de decomposição térmica	48
2.9.1 Equações cinéticas para termodecomposição.....	50
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS	53
3.1 Coleta e tratamento das biomassas do LES	54
3.2 Caracterização do Lodo de Esgoto Sanitário	54
3.2.1 Caracterização físico-química.....	54
3.2.2 Determinação do teor de umidade.....	55
3.2.3 Deterioração do teor de cinza.....	55
3.2.4 Análise elementar (CHNO).....	56
3.2.5 Fluorescência de Raios X	56
3.2.6 Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho com transformada de Fourier – FTIR.....	56
3.3 Obtenção e caracterização do bio-óleo	56
3.3.1 Obtenção do bio-óleo.....	57

3.3.2	Caracterização do bio-óleo.....	58
3.3.2.1	<i>Teste de solubilidade</i>	58
3.3.2.2	<i>Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	58
3.3.2.3	<i>Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN¹H)</i>	59
3.3.2.4	<i>Caracterização físico-química do bio-óleo</i>	59
3.3.2.5	<i>Cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG/EM)</i>	59
3.4	Estudo termoanalítico do LES e do bio-óleo	61
3.4.1	Termogravimetria (TG) e Derivada da Termogravimetria (DTG)	61
3.4.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	61
3.4.3	Parâmetros termodinâmicos.....	61
3.4.3.1	<i>Método não isomérico</i>	62
3.4.3.2	<i>Método isotérmico</i>	62
3.4.3.3	<i>Parâmetros termodinâmicos</i>	63
3.5	Técnicas de caracterização do carvão	63
3.5.1	Caracterização do carvão pirolítico.....	64
3.5.1.1	Determinação da área superficial.....	64
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO		66
4.1	Caracterização do Lodo de Esgoto Sanitário	66
4.1.1	Caracterização físico-química do LES.....	66
4.1.2	Análises espectroscópicas.....	67
4.1.3	Composição química da fração inorgânica do LES por (EDX).....	68
4.2	Termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG)	69
4.2.1	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	75
4.3	Produtos obtidos através do processo de Conversão à Baixa Temperatura (CBT)	76
4.4	Caracterização físico-química	79
4.4.1	Teste de solubilidade.....	79
4.4.2	Ressonância magnética nuclear de nitrogênio (RMN ¹ H).....	80
4.4.3	Espectrometria de FTIR.....	81

4.4.4	Cromatografia com espectrometria de massa (CG/MS) do bio- óleo.....	83
4.5	Caracterização do bio-óleo.....	84
4.5.1	Análise físico-química e elementar do bio-óleo.....	84
4.6	Determinação do poder calorífico superior e inferior do bio- óleo.....	86
4.7	Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial (TG/DTA)..	87
4.7.1	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	94
4.8	Estudo cinético da decomposição térmica do bio-óleo.....	95
4.8.1	Determinação dos parâmetros cinéticos.....	95
4.9	Parâmetros Termodinâmicos de ativação.....	97
4.10	Caracterização do carvão de pirólise.....	98
4.10.1	Caracterização físico-química.....	98
4.10.2	Determinação do poder calorífico superior e inferior do carvão ...	98
4.10.3	Espectrometria vibracional na região de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do carvão de pirólise.....	99
4.10.4	Caracterização textual do carvão	100
4.10.5	Termogravimetria (TG) e Derivada Termogravimétrica (DTG).....	101
4.10.6	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	108
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES.....		110
SUGESTÕES.....		112
REFERÊNCIAS.....		114
ANEXO – Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005.....		124

Capítulo 1

Introdução



1 INTRODUÇÃO

As atenções em todo mundo estão voltadas para a necessidade de mitigar, remediar, evitar e dispor os resíduos gerados nos processos industriais e domésticos de forma adequada sem causar danos ao meio ambiente, ou a fim de aproveitá-los, sendo esta última opção para geração de energia, uma alternativa que consegue resolver dois problemas, simultaneamente, de ordem ambiental e energética (BEN, 2007).

A crescente demanda por recursos energéticos, seu uso ilimitado e suas conseqüentes perturbações ecológicas constituem um dos mais delicados, e, controvertidos aspectos do problema ambiental. A crise do petróleo, que vem se agravando nas últimas três décadas, aliada ao aumento da demanda por combustíveis e à conscientização ambiental, tem levado o mundo a uma busca por fontes alternativas de energia.

Ao lado do álcool hidratado o etanol, biodiesel obtido de óleos vegetais ou gorduras animais, outra fonte promissora é o óleo obtido do craqueamento do Lodo de Esgoto Sanitário (LES) (PEDROZA, 2001).

Este resíduo proveniente de estação de tratamento de esgoto doméstico e urbano é uma biomassa de origem microbiológica, contendo em sua composição química, lipídios, proteínas e polissacarídeos que podem produzir ácidos graxos, hidrocarbonetos e carboidratos, podendo ser utilizada como fonte de energia pela conversão em óleo combustível através do processo de conversão à baixa temperatura (CBT).

Neste sentido, este estudo almeja obter e caracterizar o óleo derivado do lodo de esgoto sanitário doméstico, em relação às suas propriedades cinéticas e termoquímicas.

1.1 Justificativa

Nos dias atuais diante dos problemas que o mundo está passando com o aquecimento global, vem ocorrendo uma busca constante de alternativas limpas e renováveis de energia. É sabido que a energia tem um papel de extrema importância na evolução dos grupos humanos, por exemplo, podemos citar as mudanças rápidas e radicais da sociedade ocorridas no final do século XIX, resultado do aparecimento

da energia elétrica e do uso intensivo de combustíveis fósseis, sobretudo o petróleo que alimentou a maior parte do aumento do consumo global de energia desde à Segunda Guerra Mundial (PARENTE, 2003).

Em 1950, o petróleo era responsável por menos de um terço do uso de energia mundial e hoje esta parcela já é de quase metade do total. Diversos eventos ocorridos nas décadas de 1970 e no início da década de 1980 provocaram uma série de repentinos aumentos nos preços do petróleo, que tenderam a permanecer efetivos. Devido à instabilidade dos preços dos combustíveis fósseis e de seus derivados, um contínuo e renovado esforço têm sido feito internacionalmente, no sentido do uso de recursos renováveis para a produção de combustíveis e insumos químicos.

No Brasil, o uso extensivo de biocombustíveis começou na década de 1970 com o programa do álcool combustível (PROALCÓOL) e, mais recentemente, incorporou-se o uso de biodiesel.

As previsões otimistas sobre as reservas energéticas não renováveis têm falhado e gerado danos à economia de vários países. Como agravante, o uso de energia de derivados do petróleo vem causando sérios problemas ambientais, que afetam diretamente a saúde de uma grande parte da população. Em resposta a esta situação, programas de fomento vêm sendo estabelecidos em vários países, visando à identificação de fontes renováveis e tecnologias alternativas que permitem uma relativa autonomia energética.

Na busca por energia limpa e renovável, o LES, mesmo se tratando de um resíduo com alta carga poluidora, surge através do processo de pirólise utilizando a técnica Conversão à Baixa Temperatura (CBT) como matéria-prima promissora na obtenção de biocombustível, despontando não somente como nova alternativa de energia primária e fator de prevenção aos impactos ambientais futuros, mas, também, como fontes renováveis que viabilizam a obtenção de um produto relevante que pode trazer benefícios socioeconômicos para o país.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

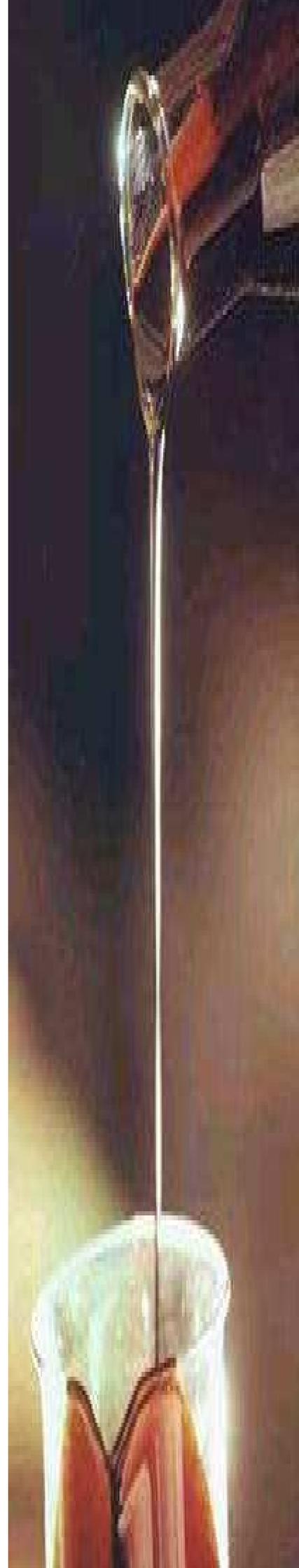
Converter à baixa temperatura o lodo oriundo do tratamento de esgoto doméstico em reator UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor*) em bio-óleo, carvão, e caracterizá-lo em relação às suas propriedades termoquímicas e cinéticas.

1.2.2 Objetivos específicos

- Obter e caracterizar o lodo de esgoto sanitário (LES), o bio-óleo e carvão oriundo do craqueamento do lodo através de ensaios físico-químicos, espectroscopia na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear, cromatografia gasosa análise elementar (CHNS).
- Avaliar o comportamento térmico do lodo, bio-óleo e carvão, através da termogravimetria (TG/DTA/DSC), visando observar o comportamento térmico.
- Determinar os parâmetros termodinâmicos, tais como entropia e energia livre de Gibbs, cinéticos para LES e o bio-óleo.
- Propor os mecanismos das reações de decomposição térmica do bio-óleo e determinar os parâmetros cinéticos energia de ativação (E_a), ordem de ligação (n), fator de frequência (A) e constante de velocidade (k) para as reações de decomposição térmica do bio-óleo.
- Determinar as propriedades estruturais do carvão através da Área Superficial de BET, Área de Microporos, Volume total do poro, Volume de Mesoporos e Diâmetro médio de poro.

Capítulo 2

Referencial Teórico



2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Lodo de Esgoto Sanitário

O lodo de esgoto é um resíduo semi-sólido predominantemente orgânico, com teores variáveis de componentes inorgânicos, proveniente do tratamento de águas residuárias domiciliares ou industriais (ANDRADE, 2006). A sua composição variada é devido à origem do esgoto e o tipo de tratamento que está sendo utilizado. Em uma estação de tratamento o volume de lodo produzido corresponde acerca de 1 a 2% do volume de esgoto tratado (WEBBER; SHAMES, 2008).

O lodo de esgoto sanitário em sua composição apresenta lipídios, proteínas e carboidratos e sua quantidade varia muito com o tipo de alimentação de cada região. O nitrogênio e enxofre são provenientes das proteínas. São geralmente classificados de acordo com os estágios do tratamento em que foram originados: primários, secundários ou digerido (BOOCOOK et al., 2003).

O lodo de esgoto apresenta-se tipicamente com 98% de água. Dos sólidos contidos, 70 a 80% é matéria orgânica, incluindo óleos e graxas. Podem ser encontradas quantidades consideráveis de contaminantes, refletindo as características do esgoto bruto do qual ele foi derivado. O volume de lodo gerado depende de alguns fatores, tais como: composição da água residuária a ser tratada; tipo de tratamento; grau de estabilização ou mineralização, e tipo de processo (VAN VOORNEBURG; VAN VEEN, 2006).

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

Os lodos de estações de tratamento que recebem apenas efluentes domésticos contêm pequena quantidade de metais pesados provenientes da própria natureza dos resíduos e das canalizações. Porém, podem ocorrer descargas permitidas de efluentes industriais ou de ligações clandestinas na rede, aumentando a carga poluidora e concentrando assim, uma maior quantidade de metais pesados no lodo. Andreoli et al. (2001) afirmam que existem poucos relatos de pesquisas

realizadas no Brasil para quantificar a produção de lodo em unidades de tratamento de esgoto.

Dentre elas pode-se destacar o estudo conduzido por Machado (2003) citado por Andreoli et al. (2007) em 275 estações de tratamento de esgoto (ETE) no território nacional. Considerando-se a população de 28.877.974 habitantes atendidos pelas 275 estações e a contribuição média per capita de 33kg de sólidos suspensos totais (SST) por ano, a produção de lodo foi estimada neste estudo em 151.724 ton SST por ano.

O destino final do lodo gerado em ETE envolve estudos e decisões relativos ao seu condicionamento e estabilização, grau de desidratação, forma de transporte, eventual reuso, eventuais impactos e riscos ambientais, e aspectos econômicos desta destinação. Entre as consequências de práticas inadequadas de disposição do resíduo, está a redução da eficiência técnica da ETE, a degradação dos recursos naturais e as consequências sobre o perfil sanitário da população. Na Tabela 2.1 são apresentados resultados da composição média do lodo de ETE no Brasil.

Tabela 2.1 – Resultados da composição média do lodo de ETE no Brasil

Parâmetros	Valor Médio no Brasil
pH	11,6
Material seco, MS (%)	57,86
Nitrogênio total, N (%)	1,07
Carbono total, C (%)	12,56
Relação C/N	13,32
Fósforo total, P ₂ O ₅ (%)	0,26
Potássio, K ₂ O (%)	0,16
Cálcio total, Ca (%)	19,86
Magnésio total, MgO (%)	3,17
Cadmio (mg/kg MS)	0,57
Zinco (mg/kg MS)	28,11
Cobre (mg/kg MS)	73,73
Cromo (mg/kg MS)	28,11
Mercúrio (mg/kg MS)	0,53
Níquel (mg/kg MS)	18,06

Fonte: ANDREOLI et al. (2007)

Segundo a Comunidade Européia, a aplicação de lodo gerado de tratamento de efluentes em culturas agrícolas tem sido largamente difundida na Europa, especialmente no Reino Unido, visando a redução de CO₂ na atmosfera. Porém, a presença de metais pesados constitui uma das principais limitações ao uso do lodo na agricultura.

De modo geral, as concentrações de metais encontradas no lodo são muito maiores que as naturalmente encontradas em solos, daí a necessidade de avaliação dos riscos associados ao aumento desses elementos no ambiente em decorrência da aplicação desse resíduo, admitindo soluções combinadas de acordo com as características próprias da região em que se localizam as estações de tratamento, podendo abranger um âmbito apenas local ou regional (NASCIMENTO, 2001).

O tratamento primário do esgoto tem como objetivo principal a remoção de sólidos em suspensão sedimentáveis e sólidos flutuantes. Após o tratamento preliminar, os sólidos em suspensão de maior peso contido nos esgotos sedimentam-se e depositam-se ao fundo do decantador, constituindo o lodo primário. Os sólidos sedimentados ao fundo da unidade são continuamente raspados e direcionados ao leito de acúmulo de lodo onde é secado à luz solar.

O processo de lodos ativados é o que gera lodo secundário, esse processo é constituído de duas unidades: o tanque de aeração e o decantador secundário. No tanque de aeração ocorre uma decomposição aeróbia do substrato orgânico solúvel e a formação de flocos biológicos para posterior sedimentação no decantador secundário.

A quantidade e qualidade do lodo é determinada pelo tipo de tratamento empregado. Levantamentos feitos em vários países mostram que a produção de lodo representa cerca de 1 a 2% do volume de esgoto tratado e cuja despesa para tratamento e/ou disposição final chega a atingir de 30 a 60% do custo operacional da ETE (ANDREOLI, 2001).

Segundo Remígio (2001), os lodos provenientes do tratamento secundário geralmente possuem uma menor concentração de coliformes fecais e organismos patogênicos, como vírus, bactérias e helmintos que o lodo primário. Na Tabela 2.2 apresenta-se a composição dos lodos primários e secundários, segundo vários pesquisadores.

Tabela 2.2 – Composição típica do lodo ativado primários e secundários (%ST)

Parâmetros	Lodo primário	Lodo secundário
Fração volátil	73,5-79,7	59,0-79,0
Lipídeos	10,3-21,0	5,0-12,0
Celulose	18,2-32,2	7,0-9,7
Proteínas	17,2-28,7	32,0-53,7

Fonte: Adaptado de VAN HAANDEL (2004)

Como pode ser visto na Tabela 2.2, no lodo primário predominam material carbonáceo e lipídios, enquanto que o lodo secundário apresenta um maior quantitativo de proteínas que o primário. Na Tabela 2.3 apresentam-se dados típicos da composição química dos lodos primários e secundários.

Tabela 2.3 – Composição química dos lodos primários e secundários

Parâmetros	Lodo primário		Lodo secundário	
	Faixa	Média	Faixa	Média
Sólidos Totais (%)	2,0-8,0	5,0	6,0-12,0	10,0
Sólidos Totais Voláteis (%)	60-80	65	30-60	40,0
Nitrogênio (%)	1,5-6,0	4,0	1,6-6,0	4,0
Fósforo (%)	0,8-3,0	2,0	1,5-4,0	2,5
Proteínas (%)	20-30	25	15-20	18,0
pH	5,0-8,0	6,0	6,5-7,5	7,0
Alcalinidade (mg/L)	500-1500	600	2500-3500	3000
Ácidos orgânicos (mg/L)	200-2000	500	100-600	200

Fonte: METCALF; EDDY (2002)

Analisando os dados da Tabela 2.3 constata-se que os lodos primários e secundários apresentam uma concentração de nutrientes adequada para o tratamento biológico, além de microrganismos, podendo ser utilizado para inocular outros resíduos, como os resíduos sólidos vegetais.

O tratamento anaeróbio conjugado de resíduos sólidos vegetais e lodos de esgotos sanitários permite resolver o problema de tratamento e disposição final deste resíduos, além de equilibrar a relação carbono nitrogênio e acelerar o processo de bioestabilização dos resíduos sólidos vegetais (REMÍGIO, 2001).

A maior parte da massa de lodo de esgoto sanitário é composta por microrganismos que morrem e/ou dividem-se formando a biomassa particulada. Uma fração da biomassa é não biodegradável e a outra fração passível de fermentação, é hidrolisada formando o substrato solúvel, composto por ácidos voláteis, hidrogênio, dióxido de carbono e biomassa acidogênica que são utilizados pelas metanogênicas na produção do metano (VAN HAANDEL, 2004).

2.2 Tendências no gerenciamento do lodo no Brasil

No Brasil, o gerenciamento de lodo tem sido negligenciado, os projetos de Estações de Tratamento de Esgotos raramente detalham a forma de gerenciamento e disposição final do lodo. A gestão tem sido realizada sem planejamento e muitas vezes em condições emergenciais, pelos operadores das estações. Por esta razão, alternativas inadequadas de disposição final têm sido adotadas, não sendo incomum em nosso país o lançamento do lodo nos sistemas de coleta e tratamento de esgotos.

O adequado planejamento da destinação final do lodo, determina uma série de características da própria estação, desde sua concepção, que influencia a quantidade e o tipo de lodo, até os sistemas de estabilização, desaguamento, higienização, estocagem e manuseio do lodo. Pela falta de planejamento, e geral as estações de tratamento não contam com a estrutura mínima necessária para estas operações, demandando, portanto, readequações para se capacitarem a operar adequadamente o lodo produzido.

Embora sejam escassos os grandes centros produtores de lodo no Brasil, observa-se grande interesse pela reciclagem agrícola. As cidades de Curitiba e Brasília já empregam a reciclagem agrícola em larga escala, enquanto a cidade de São Paulo optou em médio prazo pela construção de um aterro exclusivo para lodo, porém enquanto sua implantação não ocorre, o lodo gerado na Região Metropolitana de São Paulo está co-disposto com resíduos sólidos urbanos no aterro Bandeirante.

A SABESP, paralelamente, financia pesquisas sobre o uso do lodo em reflorestamento, o que acena para um sistema misto de disposição final. Devido aos baixos índices de tratamento de esgoto verificados no País, há uma perspectiva de aumento significativo da produção de lodo. Os esforços para a normatização da disposição final de lodo já definiram a regulamentação desta atividade em alguns

Estados, sendo que está sendo discutida uma Norma nacional. Algumas agências ambientais passaram a exigir a definição técnica da disposição final do lodo nos processos de licenciamento das ETEs. Estes aspectos demonstram que a gestão de lodo de esgoto sanitário é um assunto de interesse crescente em nosso País, com tendência de rápido crescimento nos próximos anos (ANDREOLI, VON SPERLIN; FERNANDES, 2001).

2.3 Biocombustíveis

O biodiesel é definido pela ANP como sendo “combustível composto de alquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais”, sendo, portanto apenas regulamentado o biodiesel obtido pela transesterificação de óleos e gorduras (SUAREZ, 2005).

Biodiesel é todo “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil” (BRASIL, 2004).

Dentro deste contexto, surgiu em 04 de dezembro de 2004 o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) que tem como objetivo a garantia da viabilidade econômica do biocombustível e visa à inclusão social e ao desenvolvimento regional. A principal ação legal a partir do PNPB foi a criação da *Lei nº 11097 de 13 janeiro de 2005* que torna facultativo o acréscimo de 2% (B2) de biodiesel no diesel fóssil até 2008 e depois desta data será obrigatório tal acréscimo (ANEXO 1). Entre 2008 e 2013 haverá um aumento desta mistura para 5% (B5), tornando-se obrigatório posteriormente a esta data (BRASIL, 2005).

Nas duas últimas décadas houve um avanço considerável nas pesquisas relativas ao Biodiesel obtido pela transesterificação de óleos vegetais. Além dos vários testes de motores que foram realizados, algumas plantas piloto começaram a serem construídas em diferentes cidades. Neste sentido, em novembro de 2000, o biodiesel deixou de ser um combustível puramente experimental no Brasil e passou para as fases iniciais de comercialização, quando foi instalada a primeira indústria de ésteres etílicos de óleo de soja no estado de Mato Grosso, começando com uma produção de 1.400 toneladas/mês. Atualmente, estão sendo implementadas

indústrias em diversos estados brasileiros, como as unidades de grande porte já instaladas nos estados do Piauí e do Ceará (VIGLIANO, 2003).

Além dos problemas ambientais causados pela queima dos combustíveis fósseis, o futuro declínio da produção de petróleo, aliado ao aumento do consumo pelas economias emergentes, principalmente, China, Índia, Rússia e Brasil, e questões políticas ligadas à dependência da importância de petróleo e segurança energética, faz com que sejam fundamentais o desenvolvimento e a produção sustentável de combustíveis. Neste contexto, a biomassa vegetal é a única fonte sustentável de carbono orgânico disponível, e os biocombustíveis, combustíveis derivados de biomassa renovável, como o álcool e o biodiesel, são as únicas fontes sustentáveis disponíveis de combustíveis líquidos. Os biocombustíveis geram menos gases do efeito estufa do que os combustíveis fósseis e podem ser considerados neutros, uma vez que o CO₂ emitido na queima é reciclado para as plantas através da reação da fotossíntese, quando métodos eficientes para produção são utilizadas (HUBER et. al, 2006).

A biomassa é uma alternativa importante como fonte de carbono renovável no Brasil. A imensa superfície do país aliada ao clima favorável oferece excelentes condições para a produção e o uso energético da biomassa em larga escala (BEN, 2007).

Os principais biocombustíveis de primeira geração são o etanol, obtido através da fermentação do caldo da cana-de-açúcar e o biodiesel. Os biocombustíveis da segunda geração são obtidos utilizando como matéria-prima biomassa lignocelulósica, com os resíduos agroindustriais e capins, e não competem com a produção de alimentos.

Vários processos estão sendo desenvolvidos e dentre eles se destacam: o etanol de lignocelulose, obtido a partir da hidrólise da biomassa, que produz, monômeros de açúcar, seguida da fermentação, o BTL (biomass to liquid), obtido a partir da gaseificação da biomassa seguida da síntese de Fischer-Tropsch e a pirólise rápida ou liquefação da biomassa produzindo bio-óleo. Contudo, o bio-óleo apresenta várias características indesejáveis como, teor de oxigênio e água elevados, acidez alta, instabilidade química e menor poder calorífico (17MJ/kg) quando comparado com o óleo combustível convencional (43MJ/kg). Portanto, o bio-óleo deve ser melhorado para ser usado como substituto do diesel ou gasolina.

A produção de biocombustíveis vem crescendo no mundo, porém, a integração com as refinarias de petróleo e a distribuição de derivados é essencial para sua expansão e para a fase de transição entre os combustíveis fósseis e os renováveis. Muitas companhias de petróleo já contemplam o desenvolvimento de tecnologias e infraestrutura para produção e comercialização de biocombustíveis dentre elas a SHELL, UOP, CHEVRON e PETROBRAS. Em particular, a PETROBRAS já tem um bom domínio da tecnologia de craqueamento catalítico fluido e processa uma vasta gama de qualidade de frações de petróleo. Assim, é natural explorar o uso dessa competência na transformação termocatalítica das fontes renováveis (BEN, 2007).

O processo de industrialização do biodiesel foi iniciado na Europa no início do Século XX. Portanto, mesmo tendo sido desenvolvido no Brasil, o principal mercado produtor e consumidor de biodiesel em grande escala foi àquele continente.

O Brasil é um país de destaque no cenário mundial de biocombustíveis. Na década de 70, foi implementado o Programa Nacional do Álcool – PROALCOOL para abastecer com etanol, de forma extensiva, veículo movido, normalmente, à gasolina. Entre erros e acertos, esse programa apresentou um saldo positivo, pois as metas, apesar de muito ambiciosas, foram atingidas e superadas, demonstrando, sobretudo, a potencialidade brasileira na produção de biomassa para geração de energia. Pela imensa extensão territorial, associada às excelentes condições edafoclimáticas, é considerada um paraíso para a produção de biomassa para fins alimentares, químicos e energéticos.

Estudos divulgados pelo Nacional Biodiesel Board, encarregado da implementação do biodiesel nos Estados Unidos afirmam categoricamente que o Brasil tem condições de liderar a produção mundial de biodiesel, promovendo a substituição de, pelo menos, 60% do óleo diesel consumido no mundo (HOLANDA, 2004).

As matérias-primas para a produção de biodiesel são: óleos vegetais, gorduras animal, óleos e gorduras residuais. Óleos vegetais e gorduras são basicamente compostos de triglicérides, ésteres de glicerol e ácidos graxos. Os óleos e gorduras residuais, resultantes de processamento doméstico, comercial e industrial também podem ser utilizados..

O líquido obtido da pirólise da biomassa, tradicionalmente chamado de “alcatrão pirolíneo”, recentemente recebeu o nome de biocombustível, bio-óleo

bruto, ou bio-óleo. O bio-óleo não contém enxofre, seus níveis de hidrocarbonetos poliaromáticos (PHAs) são muito baixos, o teor de oxigênio é, parcialmente solúvel em água, tem maior acidez (pH=2) e peso molecular e poder calorífico inferiores aos do petróleo. É uma substância marrom avermelhada quando não contém partículas de alcatrão, com um odor característico e pode irritar os olhos (ROCHA; ROCHA, 2005).

O bio-óleo é uma mistura complexa de compostos oxigenados com uma quantidade significativa de água, originada da umidade da biomassa e das reações, podendo conter ainda pequenas partículas de carvão e metais alcalinos dissolvidos oriundos das cinzas. Sua composição depende do tipo de biomassa, das condições de processo, do equipamento e da eficiência na separação do carvão e na condensação (BRIDGWATER, 2005).

O bio-óleo contém um número elevado de compostos oxigenados (mais de 200), incluindo ácidos, açúcares, álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres, furanos, fenóis, oxigenados mistos, guaiacóis, seringóis. Essa mistura de compostos é primeiramente originada da despolimerização e da fragmentação dos componentes principais: celulose, hemicelulose e lignina. Os oxigenados mistos e furanos são produtos primários da pirólise da holocelulose, enquanto que os guaiacóis e seringóis são produtos da fragmentação da lignina (HUBER, et al., 2006).

Este composto apresenta ainda características bem diferentes do óleo combustível. Possui um teor elevado de oxigênio (35-40%p/p) e de água (15-30%), acidez alta (pH~2,5), maior densidade (1,2 kg. L⁻¹), menor poder calorífico superior (17 MJ/Kg), que represente cerca de 40% do poder calorífico do óleo combustível (43 MJ/Kg). O bio-óleo é solúvel em solventes polares, mas completamente imiscível em hidrocarbonetos (PARENTE, 2003).

O bio-óleo é instável, sob temperaturas superiores a 100°C. Devido à alta reatividade dos grupos oxigenados (carboxílicos, álcoois, metóxio, etc.), recomenda-se que o processo de destilação não seja empregado no fracionamento do bio-óleo. O aumento da temperatura pode fazer com que o bio-óleo reaja rapidamente e produza um resíduo de carvão sólido. O fracionamento de solvente é possível, mas geralmente, é muito caro. Esse processo é usado em laboratórios para isolar a fração fenólica. Neste caso, recomenda-se o uso de acetato de etila como solvente (ROCHA; ROCHA, 2005).

Essas reações são favorecidas com o aumento de temperatura e na presença de ar e luz, resultando em um aumento de viscosidade e separação de fases (BRIDGWATER, 2003). Uma revisão dos mecanismos físico-químicos da estabilidade do bio-óleo na estocagem foi feita por Diebold (2010). Ele mostrou que a adição de solventes como metanol e etanol melhoram a estabilidade.

O bio-óleo tem sido usado com sucesso em caldeiras e tem mostrado potencial para o uso em motores a diesel e turbinas (BRIDGWATER, 2003). As experiências relevantes no uso de bio-óleo para geração de eletricidade foram recentemente relatadas por Chiaramonti et al. (2007). Apesar de não existirem ainda normas e especificações definidas para o bio-óleo, Oasmaa e Meier (2005) propuseram especificações do produto para as referidas aplicações.

Vários produtos químicos incluindo flavorizantes, hidroxí-acetaldeído, resinas e agroquímicas e fertilizantes podem ser também extraídos ou derivados do bio-óleo. Outra alternativa para o bio-óleo seria usá-lo como um fluído transportador de energia “energy carrier”. O bio-óleo pode ser produzido em pequenas plantas de pirólise rápida perto da fonte de matéria-prima, onde a biomassa de baixa densidade é convertida num líquido muito mais denso e livre de cinzas, e transportado economicamente para uma central de processamento onde seria gaseificado a gás de síntese para produção de combustíveis líquidos (BRIDGWATER, 2005).

O bio-óleo é também uma fonte de produtos químicos finos, com um alto preço no varejo. Por exemplo, com o bio-óleo é possível produzir hidroxíacetaldéido ($\text{CH}_2\text{OH-CHO}$), um agente redutor da reversão térmica induzida pela luz em polpas que contém lignina. Compostos para aditivos e aroma de alimentos, como alilsiringol (que custa US\$ 1.000/kg), siringaldeído e siringol (ambos custam US\$ 400/Kg), são alguns dos valiosos componentes do bio-óleo (PARK et al., 2007).

Nos últimos anos, têm-se dispensado atenção especial ao desenvolvimento de materiais com o uso de frações do bio-óleo. Os derivados fenólicos presentes no bio-óleo insolúvel, principalmente, derivados da despolimerização da lignina, são os utilizados com êxito pra substituir o fenol petroquímico nas resinas fenólicas (PF-resinas). Esse tipo de resina é empregado como ligante em vários tipos de madeira compensada e também é um material básico nas indústrias de abrasivos e adesivos.

A substituição de 50% de fenol, sem alterar o desempenho da resina, é viável. As fibras curtas de carbono ativado, que servem para a fabricação de filtros para

tratamento d'água, foram produzidas com o uso de material residual na destilação do alcatrão com carbonização lenta (ADAM, 2006).

O piche residual recuperado durante a destilação do bio-óleo também serve como ligante em eletrodos. O biopeche é mais reativo do que o piche de alcatrão de carvão e resulta em uma rede transversalmente ligada com coque (LUENGO et al. 2000).

A intensificação do uso de bio-óleo e a propagação de novas tecnologias de pirólise também podem causar impactos sobre o meio ambiente e expor muitos trabalhadores a possíveis riscos à saúde. A produção e a utilização de bio-óleo podem resultar na emissão de poluentes na atmosfera, na contaminação da água e no contato humano com ácidos, fenóis e aldeídos. Todas essas questões estão sendo analisadas. Os gases que mais provavelmente podem ser liberados nas plantas de pirólise de biomassa são os óxidos de carbono e os orgânicos voláteis. Apesar do baixo potencial de toxicidade do bio-óleo, em comparação com o do petróleo e o do alcatrão de carvão, a contaminação da água, do ar e do solo deve ser evitada (DIEBOLD, 2010).

2.4 Pirólise

Conceitua-se pirólise como a degradação da matéria orgânica em condições não oxidativas. Trata-se de um processo de decomposição por calor na ausência de oxigênio em que a matéria orgânica pode ser convertida em diversos subprodutos sólidos, gasosos e líquidos. Destes últimos especialmente, podem se extraídos insumos químicos. Este processo pode ser ajustado para favorecer a produção dos gases, de carvão, ou de líquidos, segundo as condições empregadas (BRIDGWATER, 2003).

A pirólise não é uma tecnologia nova. O processo de pirólise foi desenvolvido em 1897, pelo pesquisador Max Plank e ao longo dos séculos foi sendo aprimorado por outros pesquisadores. Os antigos egípcios já a utilizavam como processo rudimentar para obtenção de piche para calafetagem de barcos e vedação de tumbas. De certa forma, pode-se dizer que a pirólise moderna é simplesmente uma melhoria destes antigos processos. Mas os estudos foram levados mais a sério quando houve a crise do petróleo em 1973, onde o mundo viu necessária a busca

de outras fontes de energia para não depender somente do petróleo de origem fóssil (DOMINGUEZ et. al, 2006).

Passada a crise o processo de pirólise caiu no esquecimento, pois havia um grau de incerteza em relação ao controle do processo e dificuldade de montar um projeto em escala industrial.

Os processos de pirólise mais difundidos até hoje são caracterizados por seus diferentes modos de operação e obtenção de determinado produto. Os principais processos são: a carbonização para a produção de carvão vegetal; a pirólise convencional para a produção de bio-óleo, finos de carvão e gases; a pirólise rápida para produção em maior escala de bio-óleo, mas também produzir finos de carvão e gases em menor quantidade, e por fim, a pirólise ultrarápida para produção em larga escala de gases combustíveis e produtos químicos (FONTES, et.al, 2009).

2.4.1 Classificação dos processos pirolíticos

Diversos autores tentaram classificar os processos de pirólise), utilizando parâmetros como a taxa de aquecimento (MOHAN et. al, 2008). Contudo Demirbas e Arin (2009) apresentaram uma classificação mais completa. Dependendo das condições de funcionamento, o processo de pirólise pode ser dividido em três subclasses: pirólise lenta convencional (carbonização), pirólise rápida e pirólise flash. Os parâmetros operacionais importantes para os processos de pirólise são apresentados na Tabela 2.4. Atualmente, as tecnologias preferidas são a pirólise rápida e a pirólise flash, por utilizarem altas temperaturas com tempos de resistência muito curta.

Tabela 2.4 – Principais parâmetros operacionais para processos de pirólise

Parâmetros	Pirólise lenta	Pirólise rápida	Pirólise flash
Temperatura da 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 do sólido (s)	300–550	0,5–10	<0,5

Fonte: DERMIBAS; ARIN (2009)

Segundo Bridgwater (2003), os produtos da pirólise dependem do tipo da pirólise. Na pirólise lenta, temos uma maior produção de moléculas pesadas e, na pirólise rápida, uma maior produção de moléculas com peso molecular menor. As moléculas grandes provocam um aumento da viscosidade do bio-óleo, dificultando seu uso como combustível. Os óleos leves da pirólise rápida encontram muitas oportunidades de aplicação, fazendo deste processo um atrativo na atualidade. O bio-óleo leve pode ser separado em frações prontas para a obtenção de diversos produtos de interesse comercial, podendo ser considerada para tal a construção de uma biorefinaria, se considerarmos o bio-óleo como um petróleo vegetal.

Atualmente, o maior interesse dos países desenvolvidos em relação a pirólise está direcionado à obtenção de produtos líquidos, devido à elevada densidade energética e potencial para substituir combustíveis líquidos derivados do petróleo. Esta prática começa a ganhar destaque com a implementação comercial de produtos químicos e combustíveis líquidos, obtidos a partir da pirólise de diversos resíduos agroindustriais, nos Estados Unidos e Canadá, e de combustíveis líquidos e gás para a produção de potência na Europa (DERMIBAS; ARIN, 2009).

Basicamente, o processo de pirólise rápida de material lignocelulósico se caracteriza por degradar termicamente um combustível sólido, geralmente, na ausência de oxigênio, proporcionando a formação de porções líquidas, sólidas e gasosas.

Os materiais lignocelulósicos são misturas complexas de polímeros de carboidratos, que são denominados celulose, hemicelulose e lignina, além de outros componentes em menores quantidades como extrativos e cinzas. É muito importante a composição do material na distribuição das porções de produtos formados no processo de pirólise, pois cada material possui características restritas quando são pirolisados, devido aos componentes presentes em sua estrutura. O regime de aquecimento do reator pirolítico para que ocorra às reações essenciais do processo é proporcionado pela recirculação dos gases pirolíticos e posteriormente a recirculação dos gases obtidos da combustão a uma temperatura devidamente controlada (INGUANZO et. al, 2001).

A temperatura deve estar em torno de 350°C a 400°C e também é muito importante que seja controlada a quantidade de oxigênio presentes nos gases de combustão para que o regime apropriado do processo de pirólise não seja alterado.

A pirólise flash é uma versão melhorada da pirólise rápida, onde as taxas de aquecimento são muito elevadas, maiores que $1000\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$, com tempos de reação de apenas alguns segundos ou até menos. Essas condições exigem reator especial. Como a pirólise flash de qualquer tipo de biomassa requer aquecimento rápido e baixo tempo de residência no reator, o tamanho das partículas deve ser bastante reduzido, ou seja, cerca de $105\text{--}250\text{ }\mu\text{m}$ para se obter um melhor rendimento comparado aos outros processos. Na literatura são encontrados outros tipos de processos de pirólise que utilizam diferentes parâmetros operacionais. Entre eles, pode-se citar a Conversão à Baixa Temperatura (CBT) como um processo promissor para a obtenção de energia (MESA; ROCHA, 2003).

Trata-se do processo de pirólise mais utilizado atualmente, sendo empregado em vários países (plantas piloto e industriais). Utiliza-se de sistemas complexos, diferenciados pelas formas de transferência de calor, método de aquecimento, coleta de produtos, sistema de refreamento e configuração dos reatores. Os principais sistemas empregados em pirólise rápida subdividem-se em: sistema ablativo, sistema a vácuo e sistema de leito fluidizado sendo este último o mais comumente utilizado (BRIDGWATER; 2005; ZANI; SJÖ STRÖM; ALEN, 2002; BROW, 2006).

A pirólise ultra-rápida utiliza altas temperaturas, entre 900°C a 1000°C , sob elevada taxa de aquecimento ($10.000^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ tempo de residência inferior a 0,5 com objetivo de evitar reações paralelas dos produtos primários (MESA et al, 2003).

2.5 Craqueamento de óleos vegetais

O craqueamento de óleos vegetais já era feito na China durante a década de 1940 com óleo de Tungue. Desde então, muitos estudos vêm sendo realizados com fontes vegetais e animais diferentes, tais como soja, babaçu, canola, dendê, gordura suína, entre outros (DERMIBAS; ARIN, 2009).

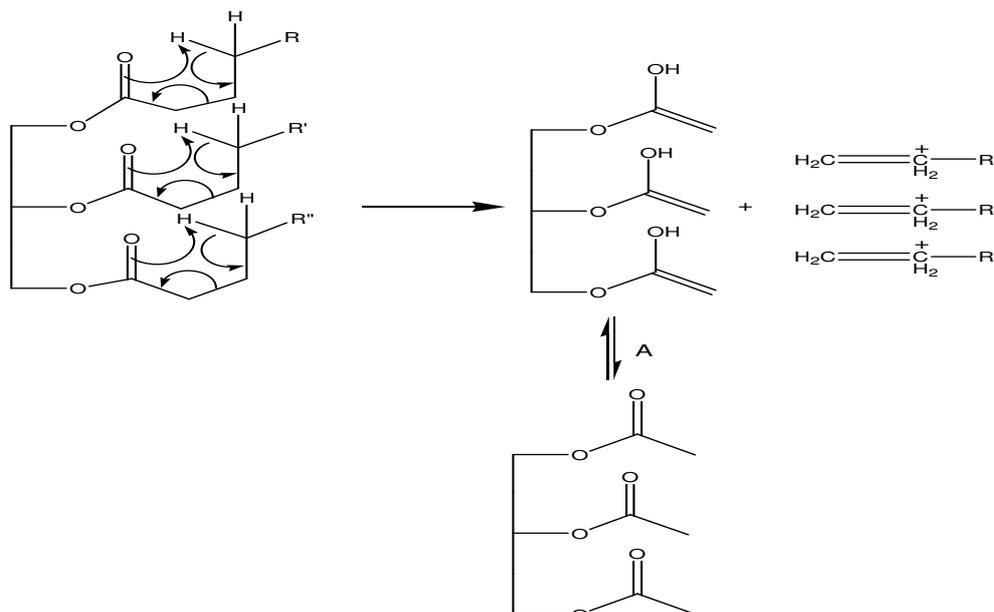
A reação de craqueamento de triacilglicerídeos consiste na quebra das cadeias carbônicas dos triésteres componentes dos óleos e gorduras formando uma mistura de compostos constituída, principalmente, de hidrocarbonetos e, em menor quantidade, compostos oxigenados. Tal fato se dá porque a energia cinética das moléculas que compõem o sistema tende a aumentar com o aumento da temperatura. Quando essa energia cinética é maior que a energia potencial que mantém as ligações dos átomos, ocorre a ruptura de tais. Existem trabalhos na

literatura que determinam a dependência da formação dos produtos do craqueamento com a temperatura e taxa de aquecimento que o sistema é submetido (DOMINGUEZ et. al, 2005).

O tamanho das moléculas formadas depende do tipo de triacilglicerídeo utilizado e das reações consecutivas ao craqueamento. Estudos mostram que a reação de craqueamento ocorre em duas etapas distintas e consecutivas. Na primeira etapa, chamada craqueamento primário, são formados principalmente ácidos carboxílicos decorrentes do rompimento da ligação C-O da parte glicerídica e o resto da cadeia do óleo ou gordura. Na segunda etapa, chamada craqueamento secundário, ocorre a desoxigenação dos produtos formados no craqueamento primário. Para explicar o craqueamento primário são propostos na literatura dois mecanismos distintos: a transferência de um hidrogênio gama e a eliminação de um hidrogênio beta (DERMIBAS, 2009).

Pelo mecanismo de transferência do hidrogênio gama, um alceno terminal é eliminado por cada uma das três cadeias do triacilglicerídeo. O subproduto da reação é uma molécula de triacetin. Na literatura verifica-se que os alcenos formados são encontrados no produto final, porém o triacetin não está dentre os produtos, o que pode ser explicado pela degradação térmica posterior às reações, como apresenta a Figura 2.1.

Figura 2.1 – Mecanismo de transferência do hidrogênio Gama (a) Equilíbrio cetoenólico



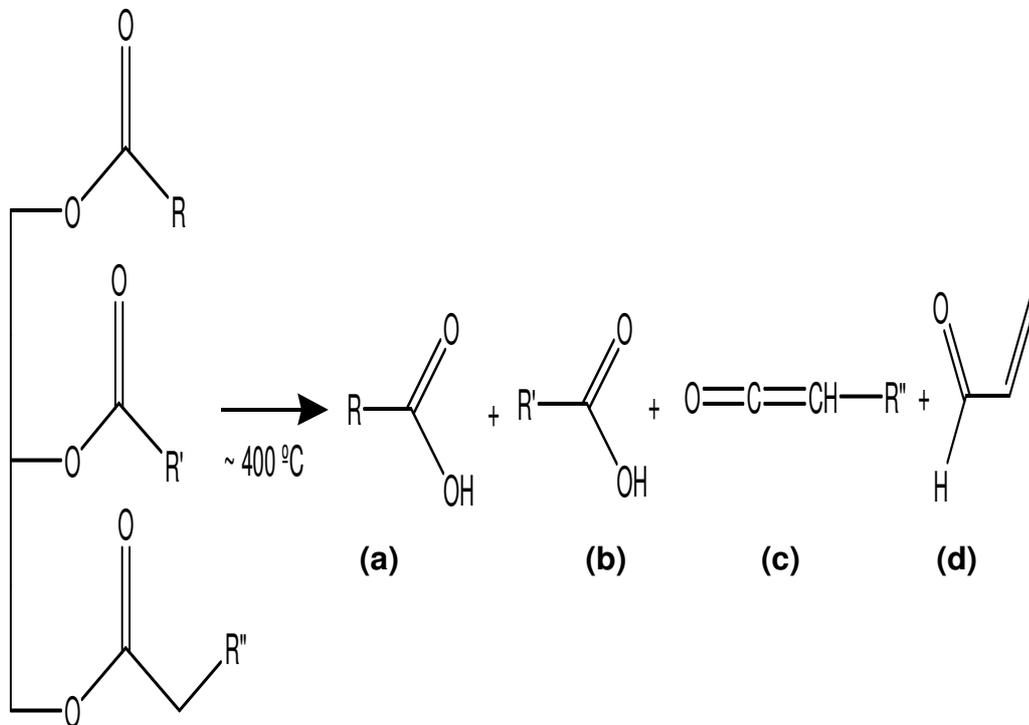
Fonte: QUIRINO (2006)

A Figura 2.1 apresenta o mecanismo de transferência do hidrogênio Gama (A) Equilíbrio cetoenólico.

No outro mecanismo proposto, o hidrogênio na posição beta em relação a carbonila do triacilglicerídeo interage com os elétrons do oxigênio do grupo acila devido à sua maior acidez. Então, uma estrutura intermediária estável de seis membros é formada. Duas eliminações beta sequenciais e um rearranjo têm como produtos dois ácidos carboxílicos e uma molécula de ceteno em que os tamanhos das cadeias dependem diretamente da composição do triacilglicerídeo e, ainda, uma molécula de acroleína (DERMIBAS, 2009).

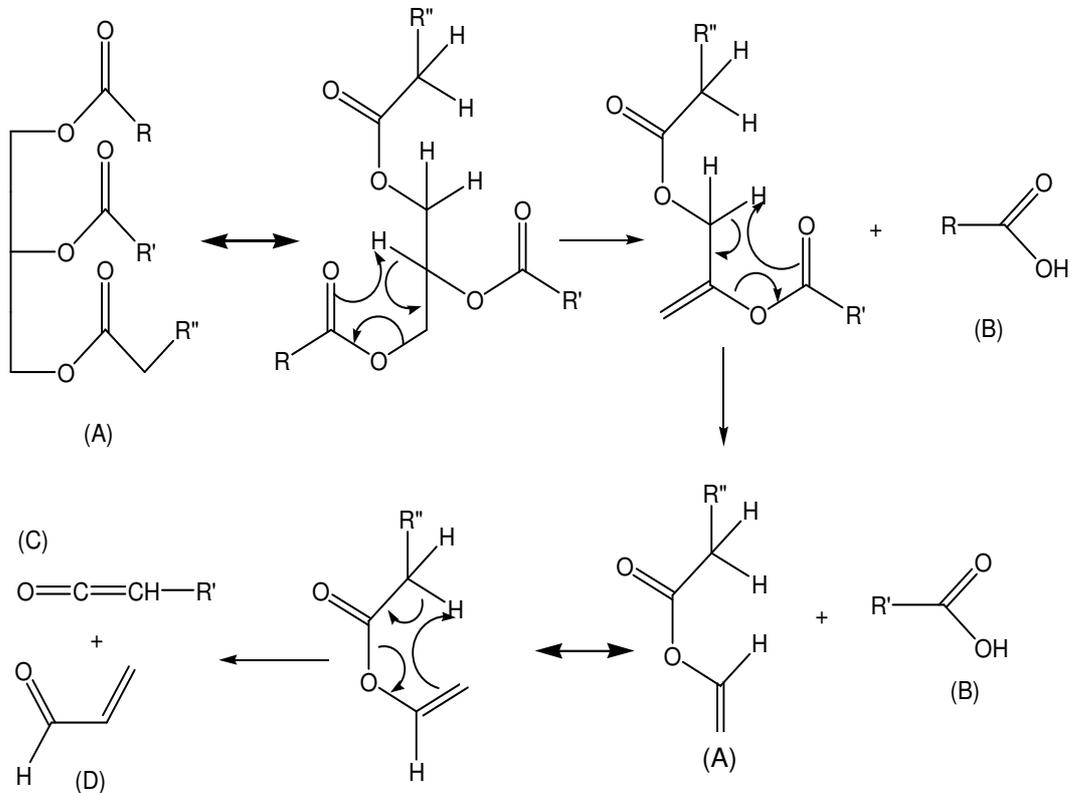
A Figura 2.2 mostra o mecanismo da beta eliminação. Trabalhos relatados por Quirino (2006) mostram, por análises cromatográficas, a presença de produtos formados pelas duas rotas indicando que ambas podem acontecer durante o processo de craqueamento.

Figura 2.2 – Mecanismo da beta eliminação (a) Triglicerídeo (a) Intermediário instável (b) Ácidos carboxílicos (c) Ceteno e (d) Acroleína



Fonte: QUIRINO (2006)

A Figura 2.3 – Reação global do craqueamento primário



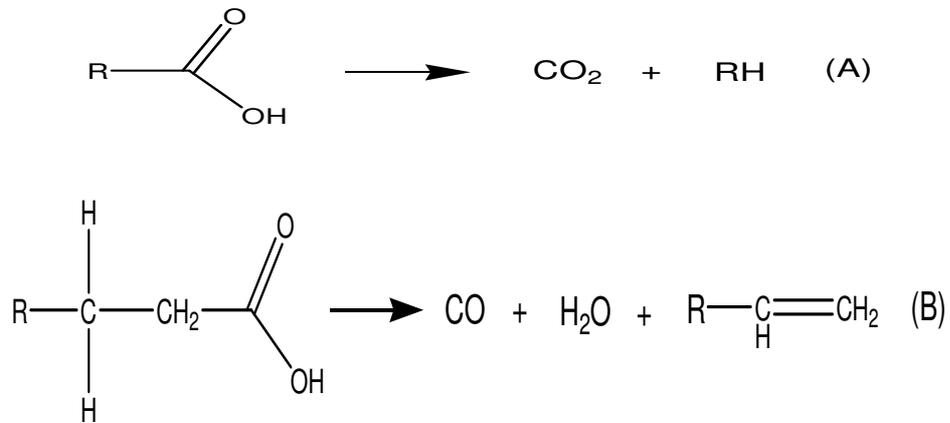
Fonte: QUIRINO (2006)

Os ácidos carboxílicos formados durante o craqueamento primário são desoxigenados no craqueamento secundário, que pode ocorrer por duas rotas distintas: descarboxilação e descarbonilação.

A Figura 2.4 apresenta as duas rotas de desoxigenação. Os dois mecanismos formam produtos diferentes, como pode ser visto: a descarboxilação fornece alcanos e dióxido de carbono, enquanto a descarbonilação fornece água, alcenos e monóxido de carbono (SCHWAB et al., 1988).

Verificou-se por cromatografia gasosa que os dois processos ocorrem simultaneamente devido aos produtos identificados ao final da reação. Indícios mostram que os mecanismos se dão vias radicais, pois estes são facilmente formados em altas temperaturas.

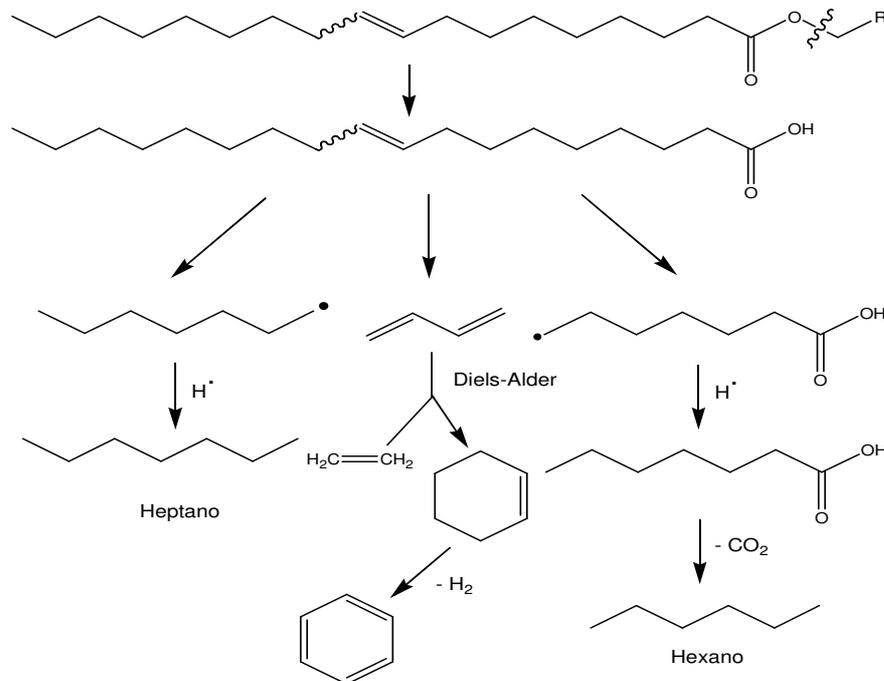
Figura 2.4 – Desoxigenação de ácidos carboxílicos: (A) Descarboxilação e (B) Descarbonilação



Fonte: SCHWAB et al. (1988)

Existem evidências também de ciclização das cadeias de hidrocarbonetos formados e formação de compostos aromáticos devido a ciclizações seguidas de desidrogenações. A Figura 2.5 apresenta algumas das reações que podem ocorrer durante o craqueamento (HANNA; BIORESOUR TECHNOL, 1999).

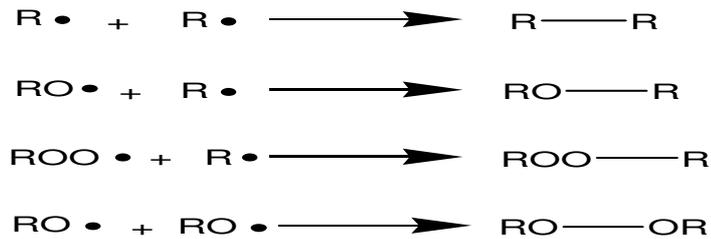
Figura 2.5 – Produtos da reação de craqueamento térmico de triacilglicerídeos



Fonte: HANNA; BIORESOUR TECHNOL (1999)

Observa-se na Figura 2.5, que além de compostos cíclicos são formados também compostos radiculares, que favorecem a reação entre duas ou mais moléculas, formando produtos de maior peso molecular. A Figura 2.6 apresenta as possíveis polimerizações que podem ocorrer durante o craqueamento (MENEGETTI, 1996).

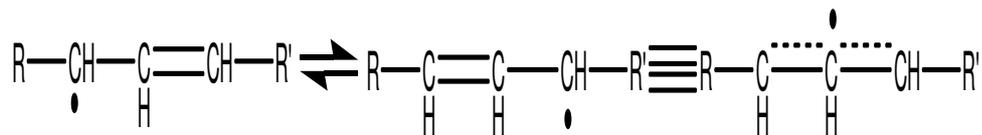
Figura 2.6 – Reação de radicais no craqueamento térmico



Fonte: MENEGETTI (1996)

A reatividade dos hidrogênios, que facilita a retirada destes se dá na seguinte ordem: alílico >> terciário > secundário > primário.

Figura 2.7 – Ressonância do radical formado no craqueamento de triacilglicerídeo



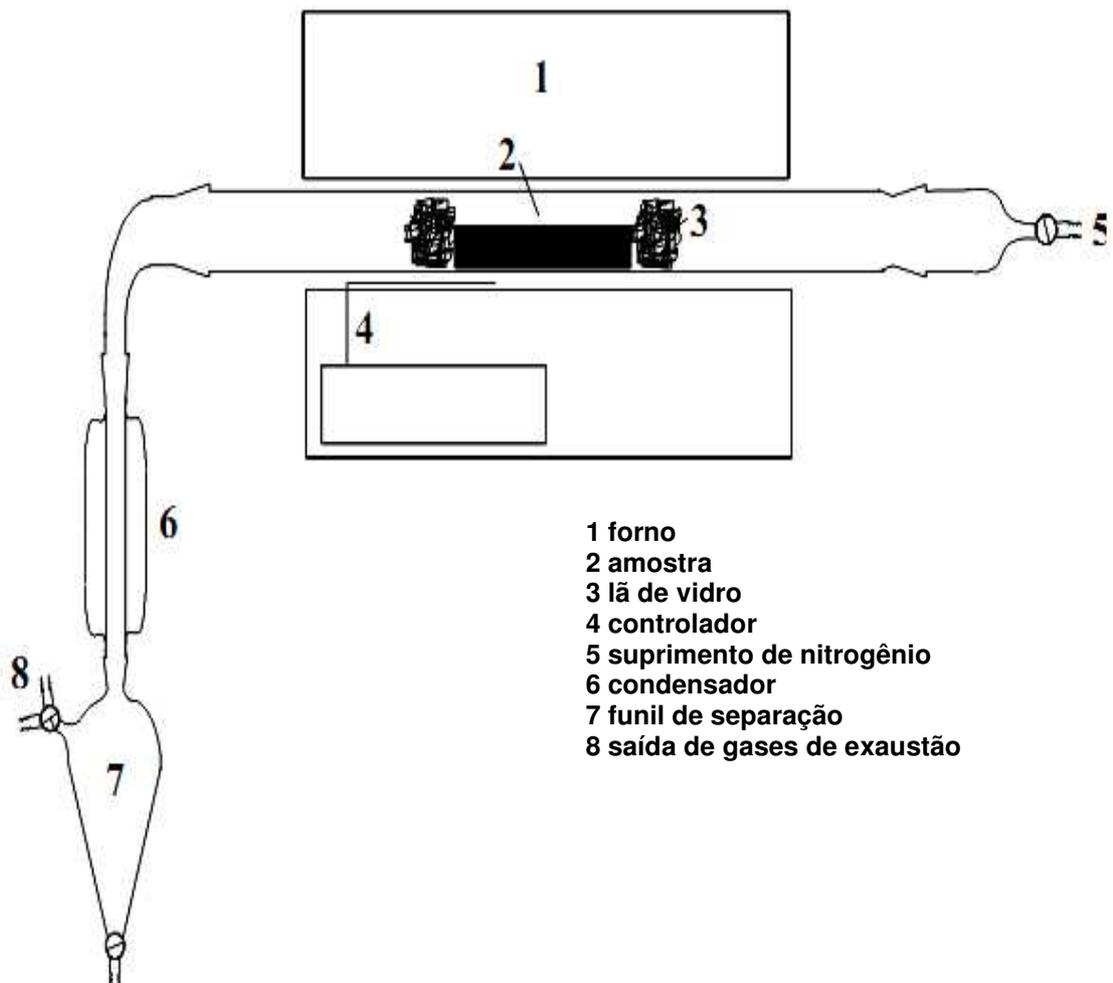
Fonte: ERHAN (2005)

É sabido que apenas com destilação dos produtos obtidos pelo craqueamento térmico, sem uso de catalisadores, o biocombustível obtido satisfaz os parâmetros exigidos para o diesel de petróleo, mostrando que o produto craqueado pode ser utilizado diretamente nos motores, sem a necessidade de modificações. Porém, a ausência de catalisador permite a presença de compostos oxigenados no produto, aumentando ligeiramente a acidez deste. Estudos vêm sendo desenvolvidos para minimizar esse tipo de problema (ERHAN, 2005).

2.6 Conversão à baixa temperatura de lodo para obtenção de bio-óleo

A técnica de Conversão a Baixa Temperatura (Low Temperature Conversion – LTC) é um processo físico-químico, à baixa temperatura processado à atmosfera inerte de nitrogênio com a temperatura entre 380°C e 450°C, sem adição de catalisadores. Este processo pode ser aplicado para transformar diversas biomassas entre elas o lodo gerado nas estações de tratamento de esgotos domésticos em produtos de com valor comercial (MESA; ROCHA, 2003). A Figura 2.8 apresenta o esquema de um conversor térmico (reator) utilizado no processo de craqueamento.

Figura 2.8 – Esquema de funcionamento de um reator de craqueamento



O processo de conversão à baixa temperatura (CBT) de lodo de estação de tratamento de efluentes urbano e indústrias (ETE) gera uma fração lipofílica e um resíduo carbonáceo sólido em proporções variáveis, além de uma fração hidrofílica e gases de conversão, esses produtos dependem da biomassa empregada ao processo (ROMEIRO et. al, 2009).

A fração lipofílica é direcionada para estudos sobre a viabilidade de sua aplicação como combustível ou outros compostos de possível aplicação comercial (como graxas, lubrificantes, resinas, etc.) enquanto o resíduo carbonáceo é direcionado a estudos de sua ativação para que possa ser empregado como carvão ativo, além da possível utilização direta como energético (AYGUN et al., 2003).

Pesquisas desenvolvidas por Vieira (2004) demonstraram que, o processo com reator batelada em laboratório utilizando-se a tecnologia CBT, apresentaram os seguintes produtos quando um determinado lodo seco petroquímico foi utilizado: 32% de fração líquida orgânica, 56% fração inorgânica, 4% de fração gasosa e 8% de água de conversão. Estes dados justificam-se a empregabilidade e aplicação do óleo, do carvão e alguns tipos de biomassas agrícolas obtidos através da tecnologia de Conversão a Baixa Temperatura quando o compararmos com produtos normalmente mais utilizados com a finalidade de produzir energia.

A desvantagem do processo de craqueamento é a formação de compostos oxigenados, os quais tornam o produto levemente ácido. O craqueamento do lodo de esgoto doméstico pode ser obtido através de um processo denominado de LTC (Low Temperature Conversion), trata-se de um processo termoquímico, em atmosfera inerte, com uma faixa de temperatura oscilando entre 380-450°C, o que favorece a formação de produtos líquidos e sólidos ao contrário do que ocorre a altas temperaturas (BAYER; KUTUBUDDIN, 1988).

Na concepção dos autores supracitados, a principal vantagem deste processo consiste na facilidade de estocagem da fração líquida orgânica (bio-óleo) e da fração sólida obtida, além da possibilidade de reutilização destes produtos para fins energéticos, ou como matéria-prima para obtenção de outros produtos sintéticos, como resinas e adsorventes.

A pirólise do lodo também se mostra interessante por obter um óleo combustível com baixas emissões de NOx e SOx, ao contrário dos combustíveis fósseis derivados de petróleo. Temperaturas entre 275°C e 500°C têm sido utilizadas para a produção de bio-óleo a partir de lodo de esgoto, pois altas taxas

de aquecimento em temperaturas de aproximadamente 500°C favorecem a formação de óleo e minimizam a formação de fração sólida e gases (BRIDGWATER, 2003).

Lutz et al., (2009) estudaram a pirólise de três tipos de lodo de esgoto: digerido, ativado, e proveniente de uma lagoa de esgotos, sob uma temperatura de 380°C, tempo de residência de 3 horas, taxa de aquecimento de 283°C/min, e obtiveram rendimentos em óleo pirolítico de 31,4% (lodo ativado); 11% (lodo digerido) e 14,2% (lodo de lagoa).

Vieira et al., (2009) em seus estudos realizados com lodo residual de uma indústria de bebidas, utilizando um reator pirolítico de conversão à baixa temperatura (CBT), modo batelada, regulado a 380°C, e em atmosfera contínua de nitrogênio, obtiveram um rendimento em óleo entre 6 e 7%, carvão entre 40 e 50%, gás entre 10 – 30% e água entre 20 – 35%.

No entanto, ao utilizarem lodo proveniente de um sistema de lodos ativados de uma indústria de borracha obtiveram rendimentos em óleo entre 35-40%, carvão entre 43-55%, fração gasosa entre 3–12% e água entre 7–9%, nas mesmas condições de pirólise. Menendez et al., (2005) estudaram a pirólise a 800°C, 200°C/min, em forno microondas, de lodo digerido anaerobicamente (38,1% de cinzas e 54,7% de matéria volátil), e alcançaram um rendimento em óleo de 2,5%, 20% de gases não condensáveis, 8,3% de fração sólida e 69,3% de fração aquosa.

Shen et al. (2005), observaram que a pirólise de misturas de lixo decomposto com lodo de esgoto e cinzas em diferentes proporções, debaixo de temperaturas reacionais entre 400-550°C e tempos de retenção que variaram de 20 a 60 minutos, apresentou um máximo rendimento em óleo na mais alta temperatura e no menor tempo de retenção (550°C e 20 min), para a mistura na proporção de 60:40:50 (lixo: lodo: cinzas).

O lodo da estação de tratamento de esgoto – Belém (SANEPAR), aeróbio, não calado, com uma porcentagem de 49% de matéria orgânica e 51% de cinzas, foi pirolisado em temperaturas e tempos que variaram de 350-700°C/30-120 minutos, e foram produzidos até 17% de óleos combustíveis, com 4,5% de hidrocarbonetos alifáticos e poder calorífico de 34,54 kJ/g e também 60 - 80% de sólidos com características adsorventes. Tais resultados

demonstraram as potencialidades do emprego do lodo de esgoto sanitário na produção de óleo combustível e de adsorventes de baixo custo (MOCELIN, 2003).

Park et. al (2007) ao estudarem o uso de zeólitas e de pré-tratamento ácido ou básico no aumento do rendimento em óleo na pirólise de lodo, observaram que a adição de zeólitas ao processo favorece a conversão de sólidos voláteis em gás maximizando o rendimento da fração gasosa. O uso de pré-tratamento ácido ou básico na pirólise de lodo não provoca um aumento do rendimento em óleo por reduzir substancialmente a quantidade de sólidos voláteis (compostos orgânicos) que devem estar disponíveis para a conversão em óleo durante a pirólise (PARK, 2007).

2.7 Bio-óleo obtido através da pirólise de lodo

A aplicação de processo térmico para a obtenção do bio-óleo apresenta-se como uma alternativa de longo prazo, econômica e ambientalmente viável, que tem como vantagens o fato de prevenir impactos ambientais futuros, advindos da disposição incorreta do lodo de esgoto no meio ambiente, além de possibilitar a obtenção de um produto de valor econômico, como o bio-óleo combustível, transformando assim, um resíduo a ser descartado em matéria-prima. Diante do exposto, o craqueamento do biossólido resolveria dois problemas simultâneos: de disposição do lodo de esgoto das ETEs (de ordem ambiental) e de geração de energia (de ordem sócioeconômica) (VIEIRA, 2009). Portanto, a aplicação do processo de craqueamento a esse resíduo é uma alternativa para obtenção de biocombustível, chamado bio-óleo.

O craqueamento consiste na quebra das moléculas em altas temperaturas, na presença ou não de catalisadores. Os produtos formados nesta reação são hidrocarbonetos muito semelhantes aos do petróleo, além de compostos oxigenados tais como ésteres, ácidos carboxílicos e aldeídos (SUAREZ et al, 2007).

No processo de pirólise quando as moléculas são aquecidas a altas temperaturas, as ligações rompem-se e formam-se radicais obtendo-se fragmentos de reação de desidrogenação, desidratação, desoxigenação e descarboxilação, estes fragmentos através de reações de condensação, ciclicação e polimerização formam novos compostos (SOLTES, 1983).

O tipo de biomassa e os parâmetros do processo influenciam no tipo de produto resultante e nas proporções das frações sólidas, líquidas e gasosas obtidas. Os principais parâmetros que influenciam diretamente nos resultados são: Temperatura; tempo de residência; taxa de aquecimento; pressão; tipo de atmosfera e catalisadores.

A principal vantagem do craqueamento do lodo consiste na facilidade de estocagem da fração líquida orgânica (bio-óleo) e da fração sólida obtida, além da possibilidade de reutilização destes produtos para fins energéticos, ou como matéria prima para obtenção de outros produtos sintéticos, como resinas e adsorventes respectivamente (BAYER, 2004).

O craqueamento do lodo também se mostra interessante por permitir a recuperação de um óleo combustível com baixas emissões de NO_x e SO_x, ao contrário dos óleos combustíveis derivados de petróleo, além de evitar a formação de combinações orgânicas tóxicas como dioxinas, com baixo custo operacional, quando comparada à técnica de incineração (MOCELIN, 2007).

Doshi et al.(2003) também concluíram que o óleo de lodo tem grande potencial para uso em motores de ciclo diesel. Inguanzo et al. (2001) obtiveram óleo pirolítico em um forno elétrico com temperaturas diferentes (450, 650 e 850°C). Os compostos encontrados foram hidrocarbonetos alcanos de cadeia reta, que apresentam grande poder calorífico.

Shen et al (2003) e Doshi et al. (2003) estudaram as propriedades do óleo, tais como seu odor forte causado por componentes voláteis, e a viscosidade elevada e concluíram que o elevado teor de oxigênio no óleo induz a instabilização devido a reações de polimerização, o que aumenta a viscosidade do óleo, perdendo valor na comercialização. Para melhorar as características do óleo obtido do lodo de esgoto, formado basicamente de ácidos graxos, foram realizadas reações de esterificação, o que melhorou a estabilidade do produto, reduzindo o odor e a viscosidade em aproximadamente quase quatro vezes.

2.8 Carvão

A utilização de carvão ativado em vários processos tecnológicos contribui positivamente com a preservação do meio ambiente através do controle do aquecimento global provocado pelo efeito estufa, pois o carvão pode atuar na

adsorção de resíduos químicos e dos gases efeito estufa (GEE) provenientes de setores energéticos, transportes, industriais e agricultura (MAROTO-VALER et al., 2004).

O carvão ativado é considerado uma das tecnologias mais acessíveis para o controle ambiental pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (MORENO-CASTILLA, 2004). Carvão Ativado (CA) é um material utilizado como adsorvente universal por apresentar elevado grau de porosidade e extensa área superficial interna (HAIMOUR e EMEISH, 2006), propriedades indispensáveis em um bom adsorvente (SAI e KRISHNAIAH, 2005). Na produção do CA, destacam-se duas etapas importantes: carbonização e ativação (GIRGIS e EL-HENDAWY, 2002).

A carbonização consiste no tratamento térmico do precursor em atmosfera inerte à temperatura em torno de 400°C. Nesta etapa, componentes voláteis do precursor (CO, H₂, CO₂ e CH₄) são removidos, resultando um material homogêneo com alto teor de carbono e baixa porosidade. Na fase inicial da carbonização ocorre a secagem do material em torno de 170°C. Acima desta temperatura, inicia-se a degradação parcial das substâncias da matéria prima, com evolução de monóxido de carbono, dióxido de carbono e outros gases. Acima de 270°C ocorre a decomposição exotérmica e a formação de alcatrão (SMÍSEK; CERNÝ, 1970; HSU e TENG, 2000).

A ativação, processo seguinte a pirólise, consiste em submeter o material carbonizado a reações secundárias, que resultarão em aumento significativo da porosidade e da área superficial específica do carvão, pois a superfície dos cristalitos elementares torna-se exposta à ação do agente de ativação. Essa é a primeira fase de ativação, onde há a formação de novos poros. Na fase seguinte, ocorre o alargamento dos poros já existentes ou a formação de poros de maior tamanho devido à combustão completa de paredes existentes entre micrósporos adjacentes. Nesta etapa, ocorre um aumento no volume de meso e micrósporos. Podem ser utilizados dois tipos de processos de ativação: ativação química e ativação física (GIRGIS; EL-HENDAWI, 2002).

A ativação física consiste na reação de gaseificação do carvão com gases contendo oxigênio combinado, geralmente H₂O, CO₂ ou misturas de ambos. Esses gases comportam-se como agentes oxidantes moderados na faixa de temperatura de 800 – 1000°C (GIRGIS; EL-HENDAWI, 2002).

Na ativação química, a matéria-prima é previamente impregnada com uma solução concentrada do agente ativante à temperatura elevada, e em seguida é feita à carbonização. Usualmente, utilizam-se H_3PO_4 , $ZnCl_2$, KOH ou K_2CO_3 , etc, como agentes ativantes (RADHIKA; PALANIVELU, 2006). Na impregnação, ocorre a ação desidratante do agente ativante sobre o precursor ainda não carbonizado, causando a degradação da celulose, juntamente com outros componentes presentes. Um fator importante na ativação química é a razão de impregnação, que é a relação entre o peso do ativante e do material inicial seco (GRATUITO et al., 2008). Esta razão de impregnação atua na porosidade do produto resultante, pois o agente ativante incorporado no interior das partículas do precursor reage com os produtos da decomposição térmica, reduzindo o desprendimento de substâncias voláteis e inibindo a contração das partículas.

A conversão da matéria-prima no produto final é alta e forma-se uma grande porosidade interna quando o reagente é eliminado, por lavagem intensa, após o tratamento térmico. Quando o grau de impregnação é considerado elevado, o número de poros de diâmetro grande aumenta e o volume dos poros menores diminui. De modo geral, a ativação física produz uma estrutura de poro tipo fenda bastante fina, tornando os carvões assim obtidos apropriados para o uso em processo de adsorção em fase gasosa, enquanto a ativação química gera carvões com poros maiores, mais apropriados a aplicações em fase líquida (SAI; KRISHNAIAH, 2005).

Um carvão ativado eficiente deve apresentar uma elevada área superficial, com tamanho de poro adequado para adsorver a espécie requerida e uma carga de superfície oposta à do adsorbato (AHMEDNA et al., 2008).

2.9 Estudo cinético das reações de decomposição térmica

A velocidade da reação é função dos parâmetros que descrevem as condições do processo estudado. O objetivo principal do estudo da cinética é encontrar a expressão analítica correspondente. Em análise térmica as reações estudadas são consideradas heterogêneas. Quando uma substância é aquecida, dentre as várias mudanças possíveis que ela pode sofrer se encontra a decomposição.

As principais etapas do estudo das reações de decomposição térmica consistem em: determinação das constantes de velocidade e determinação dos parâmetros cinéticos que caracterizam as reações de decomposição térmica. A decomposição térmica depende de vários fatores externos e internos (BROW, 2006). Os principais fatores externos e internos são:

a) Fatores externos: temperatura que determina a mobilidade dos constituintes da rede; razão de aquecimento; tipo de porta-amostra; presença de aditivos e de catalisadores que, às vezes, podem ser o próprio produto da reação;

b) Fatores internos: conteúdo energético dos reagentes e produtos da reação; energia de ativação do processo; estado de dispersão dos reagentes; defeitos na rede cristalina; semelhanças entre os reagentes e os produtos da reação. Alguns fatores podem ser controlados, tais como, temperatura, tempo de reação, pressão, composição do produto gasoso e razão de aquecimento da amostra. A velocidade da reação é função dos parâmetros que descrevem as condições do processo estudado; o objetivo principal do estudo da cinética é propor uma expressão matemática correspondente.

Em análise termogravimétrica as reações investigadas são consideradas reações heterogêneas. A classificação dos processos heterogêneos é geralmente complicada e fornece pouca informação em relação à natureza física. Uma classificação mais adequada pode ser dada através do mecanismo do processo. (BRAMER; BREM, 2007).

O procedimento normalmente utilizado neste estudo consiste na determinação da fração decomposta (α), em função do tempo de reação, em processos ocorrendo à temperatura constante e em processo em que a temperatura varia linearmente com o tempo. A determinação de α pode ser realizada por várias técnicas, como a espectroscopia na região UV-VIS. Esses métodos apresentam, entretanto, a desvantagem de requererem considerável manipulação das amostras, o que, além de considerável aumento no tempo necessário para a análise, constitui-se também em fonte de erros (BROW, 2006).

Atualmente, os valores de α são frequentemente, obtidos por análise térmica, sendo particularmente mais utilizada a termogravimetria. O uso dessas técnicas representa uma substancial simplificação na obtenção dos dados experimentais (BRAMER; BREM, 2007).

2. 9.1 Equações cinéticas para termodecomposição

A tentativa de se desenvolver uma expressão matemática geral relacionando a formação do produto com o crescimento nuclear, em função do tempo ou da temperatura, tem proporcionado equações bastante complexas, contudo, têm-se introduzido simplificações no tratamento de dados experimentais e na interpretação da cinética da reação (MACHADO, et al, 2006), como mostra a Tabela 2.5.

Tabela 2.5 – Equações cinéticas de decomposição térmica de sólidos

Símbolo da função	Mecanismo	$g(\alpha)$
1. Curvas $\alpha \times t$ aceleratórias		
Pn	Lei da potência → crescimento uni, bi, ou tridimensional à velocidade constante, sem superposição de núcleos.	$\alpha^{1/n}$
E1	Lei exponencial	$\ln \alpha$
2. Curvas $\alpha \times t$ sigmoidais		
Am	Avrami-Erofeyev → nucleação caótica seguida do crescimento nuclear à velocidade constante, sem superposição de núcleos ($n = 2, 3, 4$).	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/n}$
Na	Prout-Tompkins → nucleação em cadeias ramificadas independentes do tempo.	$\ln[\alpha / (1 - \alpha)] + C$
Ax	Prout-Tompkins modificado → nucleação em cadeias ramificadas com superposição de núcleos e velocidade de ramificação inversamente proporcional a t.	$\ln[\alpha / (1 - \alpha)] + C$
3. Curvas $\alpha \times t$ desaceleratórias		
3.1 – Baseadas nos modelos geométricos:		
R1	Ordem 0 → reação na fase limítrofe, crescimento nuclear unidimensional, simetria plana.	$1 - (1 - \alpha)$
R2	Ordem 1/2 → reação na fase limítrofe, crescimento nuclear bidimensional, simetria cilíndrica.	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
R3	Ordem 2/3 → reação na fase limítrofe, crescimento nuclear tridimensional, simetria esférica.	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$
3.2 - Baseados nos mecanismos de difusão:		
D1	Difusão unidimensional → Simetria plana, lei parabólica.	α^2
D2	Difusão bidimensional → Simetria cilíndrica.	$(1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + c$
D3	Difusão tridimensional → Simetria esférica, equação de Jander.	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$
D4	Difusão tridimensional → Simetria esférica, equação de Gistling-Brounshtein.	$(1 - 2\alpha/3) - (1 - \alpha)$
3.3 – Baseados na “ordem de reação”:		
F1	1ª Ordem → nucleação caótica, único núcleo por partícula - Lei de decaimento unimolecular (Mampel).	$-\ln(1 - \alpha)$
F2	2ª Ordem.	$1/(1 - \alpha)$
F3	3ª Ordem.	$[1/(1 - \alpha)]^2$

Fonte: BARROS (2006)

Em geral, a velocidade de uma reação homogênea da forma: $A_{(s)} \rightarrow B_{(g)} + C_{(s)}$ é medida pela diminuição da concentração do reagente A ou pelo aumento da concentração de um dos produtos à temperatura constante. A equação de velocidade é dada pela Eq. 2.1:

$$V = Kf(C) \quad (2.1)$$

A velocidade específica, k , é função da temperatura, dada pela Eq. 2.2 de Arrhenius.

$$K = A e^{-E_a/RT} \quad (2.2)$$

Onde: R é a constante dos gases; A é o fator pré-exponencial e E_a é a energia de ativação.

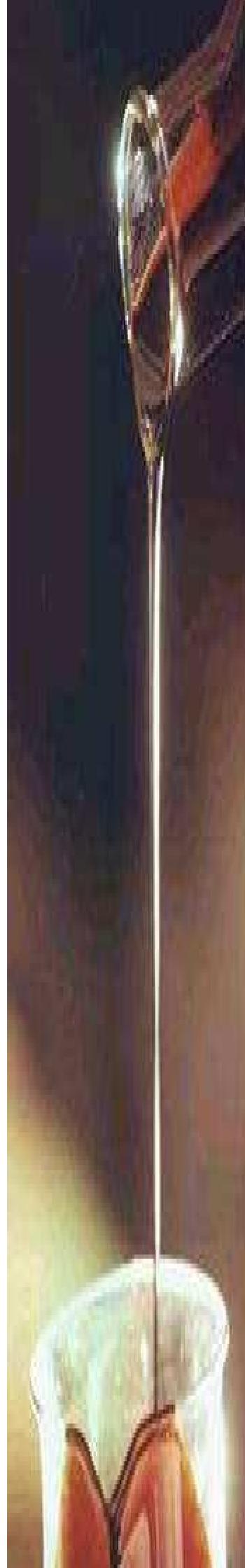
A equação cinética que descreve o modelo de uma reação de decomposição deve obedecer, pelo menos, a duas condições básicas:

- a) descrever a velocidade de reação de maneira menos complexa possível;
- b) descrever, da melhor maneira possível, o processo total dentro do intervalo da fração decomposta, α , entre 0 e 1.

A expressão cinética apropriada para a decomposição térmica é geralmente determinada plotando-se os dados experimentais nas equações e, conseqüentemente, verificando qual apresenta o melhor ajuste (MACHADO et. al., 2006).

Capítulo 3

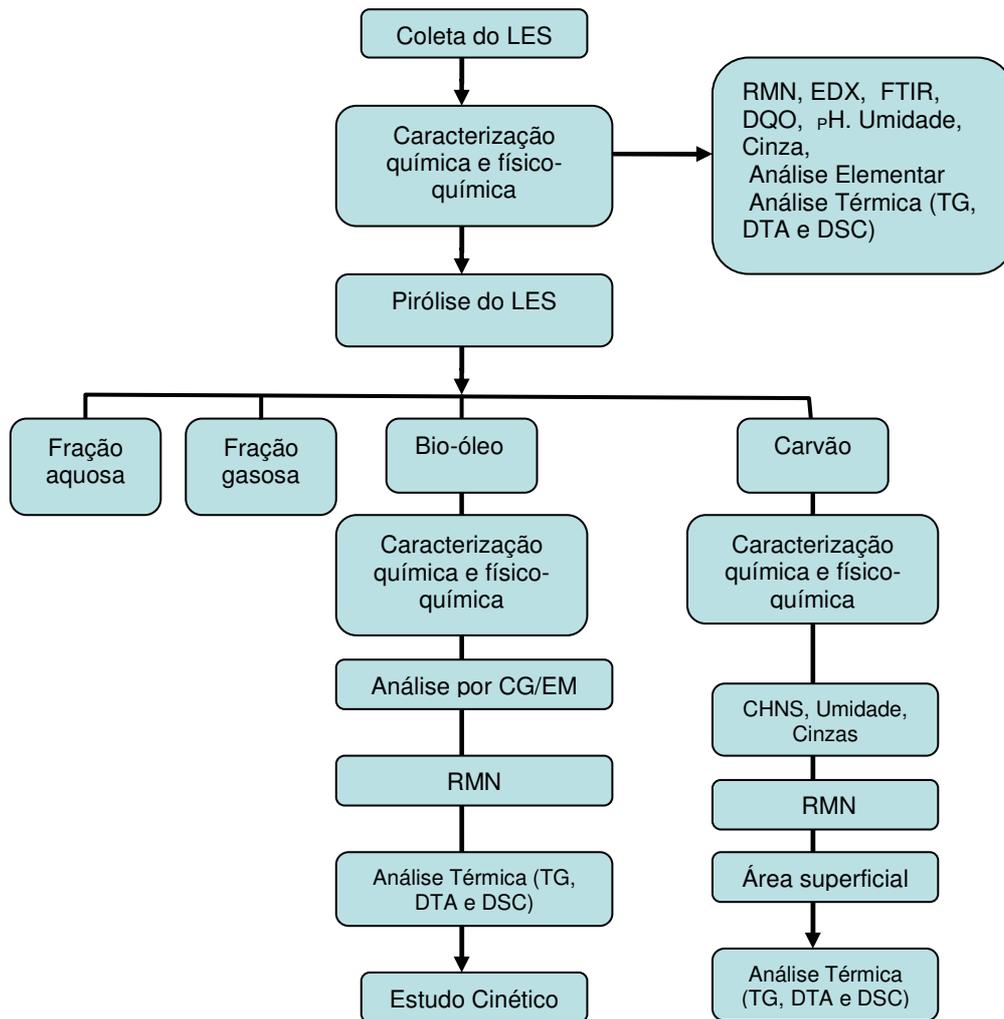
Materiais e Métodos



3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentadas as etapas realizadas para obtenção do bio-óleo e carvão oriundo do lodo de esgoto sanitário. A Figura 3.1 apresenta o Fluxograma esquemático das etapas principais do trabalho experimental.

Figura 3.1 – Fluxograma das etapas principais da experimentação



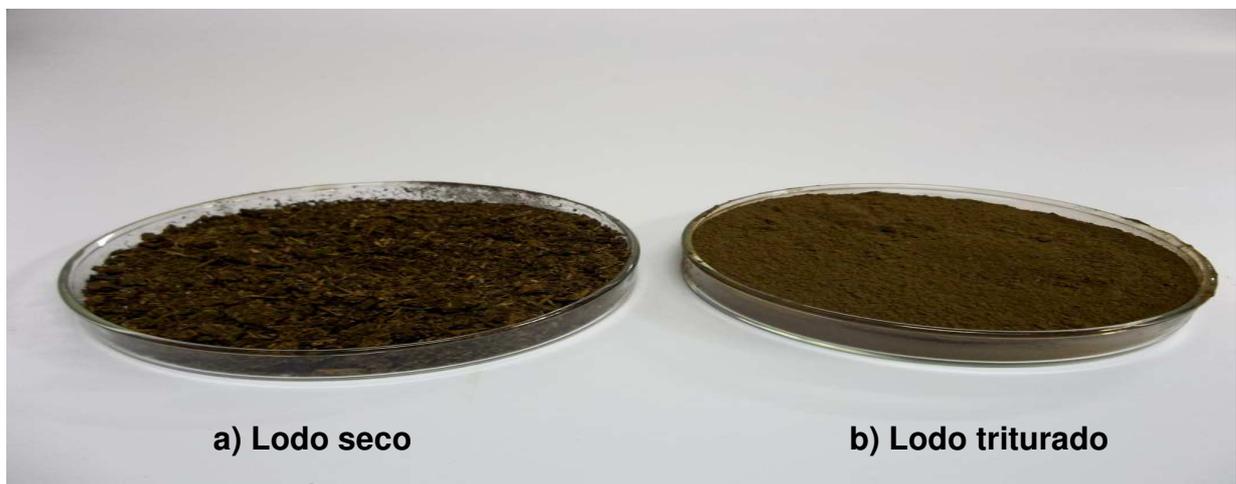
As etapas experimentais desta pesquisa foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais instalado na Universidade Federal de Campina Grande – UFCG e no Laboratório de Conversão Termoquímica – LABCOM, instalado na Universidade Federal Fluminense – UFF – RJ e o bio-óleo foi caracterizado no

Laboratório de Combustíveis e Materiais – LACOM, pertencente à Universidade Federal da Paraíba – UFPB.

3.1 Coleta e tratamento das biomassas do LES

A coleta das amostras de lodo foi realizada na Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos Sanitários (EXTRABES), localizada numa área pertencente à Companhia de Água e Esgotos da Paraíba (CAGEPA) de acordo com a norma técnica NBR 10007.

Figura 3.2 – Amostras do Lodo de Esgoto Sanitário em base seca e triturado



3.2 Caracterização do Lodo de Esgoto Sanitário

3.2.1 Caracterização físico-química

Todas as análises físico-químicas de caracterização do lodo de esgoto foram realizadas em base seca, sendo as amostras inicialmente trituradas mecanicamente e peneiradas em peneira com abertura de 0,59 mm (ABNT, 2008) para garantir a homogeneidade da amostra e facilitar os procedimentos analíticos.

Os parâmetros utilizados na caracterização do LES foram: pH, teor de umidade e cinza, conforme o método de ALPHA (1995).

3.2.2 Determinação do teor de umidade

Para a quantificação do teor de umidade das amostras de lodo, foi realizado pelo método ISO-589-1981. Sendo assim, 1g da amostra composta de lodo em quatro repetições foi adicionada a um cadinho de porcelana com peso constante pré-determinado e aquecido em estufa à temperatura de 110°C durante uma hora, sendo em sequência colocado em um dessecador por 15 minutos.

$$\text{Umidade(\%)} = \left(\frac{A - B}{C} \right) \cdot 100 \quad (3.1)$$

em que A é o peso do cadinho + amostra, B é o peso do cadinho + amostra após o aquecimento e C é o peso da amostra.

3.2.3 Deterioração do teor de cinza

A determinação do teor de cinzas do LES usado como matéria prima no processo de pirólise tem como objetivo quantificar a porcentagem em massa de material inorgânico presente nas amostras e indiretamente o teor de matéria orgânica.

Para a realização da análise foi utilizado o método ISO-1171-1976, no qual a amostra do LES com 4 repetições foi aquecida à temperatura de 815°C por 30 minutos, e após esfriar em dessecador foi pesada, sendo o procedimento repetido até que a amostra chegasse a peso constante (ROMEIRO et al., 2009). O teor de cinzas foi calculado segundo a Eq. 3.2:

$$\text{Cinza(\%)} = \left(\frac{A - B}{C} \right) \cdot 100 \quad (3.2)$$

em que A = peso do cadinho + cinzas, B = peso do cadinho vazio e C = peso da amostra inicial.

3.2.4 Análise elementar (CHNO)

A amostra de lodo foi submetida a um processo de análise do conteúdo de carbono, hidrogênio e nitrogênio, através de um Analisador Elementar CHNOS, Modelo EA 1110 CHNS-O, Marca CE Instruments.

3.2.5 Fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX)

Com o objetivo de identificar os compostos cristalinos presentes no LES, a amostra foi submetida à análise química de fluorescência de Raios X. O equipamento utilizado foi um espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva, modelo EDX-720, de radiação de Ródio, marca Shimadzu. O ensaio foi feito no laboratório de Engenharia de Materiais da UFCG.

3.2.6 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} foram obtidos em um Espectrômetro Perkin-Elmer modelo 1420, utilizando filme em janelas de NaCl (amostras líquidas) ou pastilhas KBr (amostras sólidas).

3.3 Obtenção e caracterização do bio-óleo

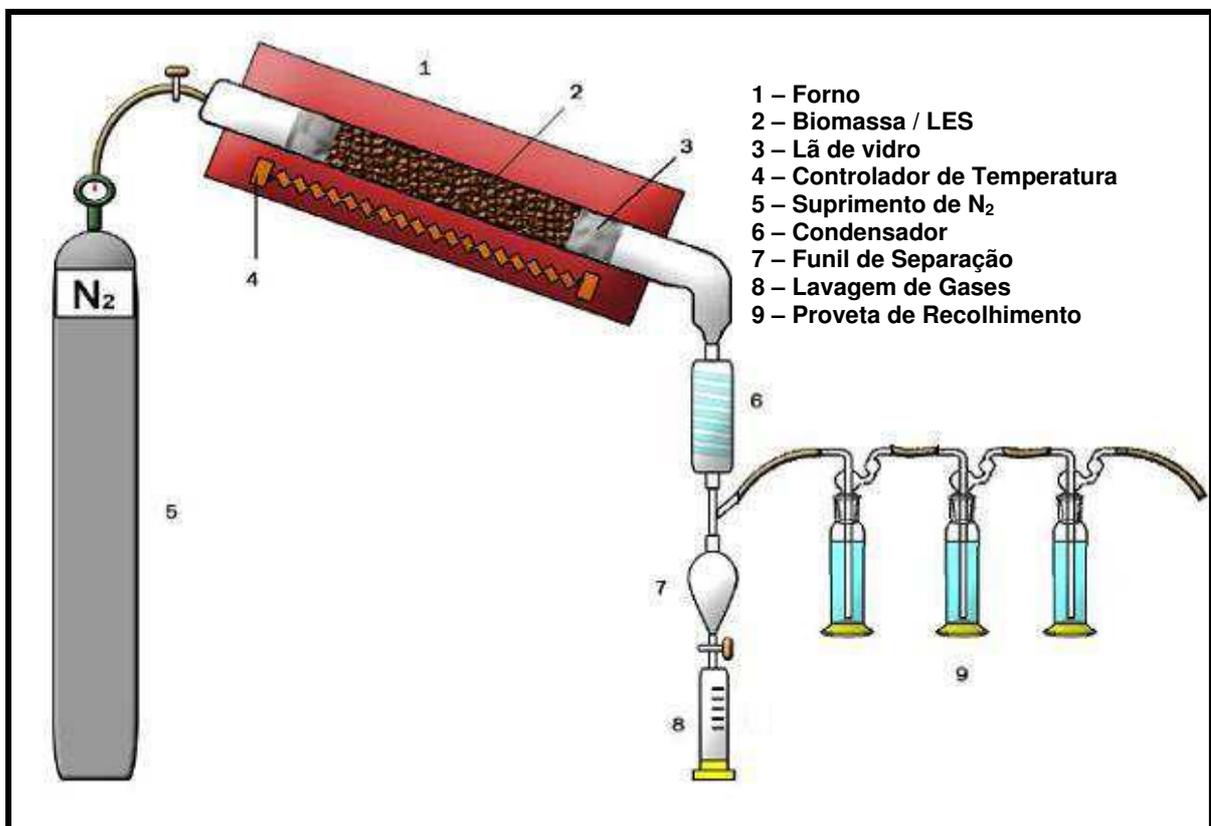
Neste estudo, foi proposto o desenvolvimento de uma metodologia denominada Conversão à baixa temperatura (CBT), a fim de associar as características físico-químicas do lodo oriundo da estabilização da matéria orgânica em processos de Conversão Térmica, com as variáveis envolvidas no processo, e a composição química dos bicomustíveis obtidos. As etapas que envolvem a metodologia proposta objetivam caracterizar o resíduo ou a biomassa empregada, considerando amostragens periódicas, as propriedades físico-químicas,⁹ e a composição química da fração líquida orgânica obtida.

3.3.1 Obtenção do bio-óleo

O bio-óleo foi obtido em um reator pertencente ao Laboratório de Conversão Termoquímica - LABCON, instalado na Universidade Federal Fluminense –UFF. A técnica utilizada para obtenção do bio-óleo é denominada conversão à baixa Temperatura – CBT.

Os experimentos de Conversão à Baixa Temperatura foram realizados em um reator de bancada consistindo de um forno de marca Heraeus R/O 100, um controlador de temperatura, suprimento de N₂, um leito fixo constituído de vidro tipo boro-silicato marca Pirex com juntas esmerilhadas, de dimensões 1,40 cm X 10 mm, um sistema de coleta de líquidos (condensação) formado por um condensador, um funil de decantação (500 mL) e frascos lavadores de gases. A Figura 3.3 apresenta o esquema do reator termoelétrico modo batelada operando à baixa temperatura utilizado no craqueamento do LES.

Figura 3.3 – Fluxograma do reator termoelétrico modelo batelada de Conversão à Baixa Temperatura utilizado para o craqueamento do LES



As conversões foram efetuadas com amostras de 500g do lodo de esgoto doméstico – LES, segundo a metodologia utilizada por Romeiro et al. (2009). A amostra foi introduzida no tubo cilíndrico de vidro e fixada na parte central deste com porções de lã de vidro, conforme a Figura 3.3. Em seguida o tubo foi colocado no interior do reator e acoplado ao sistema de condensação.

Para obtenção de atmosfera inerte, foi circulado nitrogênio, em temperatura ambiente, pelo tubo com um fluxo de $0,3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ por, no mínimo, 10 minutos. Após este tempo o aquecimento foi iniciado com uma taxa de $15^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até a temperatura programada de 380°C , mantendo-se assim até completar a conversão. No total a conversão foi concluída em aproximadamente 2 horas.

Após a obtenção do bio-óleo ocorreu a caracterização mediante análise elementar, físico-química, espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia no UV-Visível, ressonância magnética nuclear, termogravimetria, cinética, termodinâmica e também através da espectroscopia na região do infravermelho determinou-se a composição em hidrocarbonetos. Utilizando a espectroscopia no UV-Visível, obtiveram-se os compostos aromáticos e polares presentes no bio-óleo. A ressonância magnética nuclear foi usada para determinar a presença dos grupos funcionais derivados da degradação do LES.

3.3.2 Caracterização do bio-óleo

3.3.2.1 *Teste de solubilidade*

Para testar a solubilidade do bio-óleo, foram usados os seguintes solventes: hexano, benzeno, acetato de etila, diclorometano, etanol e metanol. Os testes foram feitos misturando-se óleo e solvente na proporção de 50% em tubo de ensaio. As misturas foram agitadas e deixadas em repouso durante 24 horas.

3.3.2.2 *Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)*

Os espectros de absorção na região do Infravermelho (na faixa de 4000 a 400 cm^{-1}) foram obtidos em um Espectrômetro Perkin-Elmer modelo 1420, utilizando filme em janelas de NaCl (amostras líquidas) ou pastilhas KBr (amostras sólidas).

3.3.2.3 Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN¹H)

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio, para avaliação estrutural, foram obtidos a 35 °C em aparelho Varian UNITY-Plus 300 (300MHz) de 7,05 Tesla, utilizando-se como referência interna, o tetrametilsilano (TMS).

3.3.2.4 Caracterização físico-química do bio-óleo

A caracterização físico-química do bio-óleo foi realizada por cromatografia gasosa (CG) (ASTM D6584), infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR), e os principais métodos ASTM (American Standard Testing Methods) recomendados na portaria N° 15 de 2006 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP) para o diesel mineral.

3.3.2.5 Cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG/EM)

As análises por CGM foram realizadas no Laboratório da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) em um aparelho da marca Shimadzu, modelo QP2010.

- *Viscosidade cinemática*

A viscosidade cinemática foi determinada utilizando um viscosímetro cinemático manual, marca Julabo, modelo ME 18V, na temperatura de 40°C, conforme ABNT NBR 10441. O tempo de escoamento do craqueado pelo viscosímetro foi anotado e a viscosidade foi determinada pela Eq. 3.3.

$$\eta = t.C \quad (3.3)$$

em que t= tempo de escoamento pelo viscosímetro em segundos, C=constante inerente às dimensões do viscosímetro utilizado. Tal procedimento foi feito em triplicata para todas as amostras.

A viscosidade define a qualidade de pulverização na injeção do combustível e está entre fatores que afetam a qualidade na combustão. O Brasil passou a adotar o limite de 3,0 a 6,0 mm²/s deste parâmetro. Os viscosímetros capilares de vidro tem sido largamente usados na determinação da viscosidade de vários fluidos. Neles, o peso da coluna do próprio fluido é a força que causa o escoamento no interior do capilar. O parâmetro viscoso determinado a partir da medida do tempo de escoamento é a viscosidade cinemática (ANP, 2008).

- *Ponto de fluidez (PF) e Ponto de névoa (PN)*

Ponto de fluidez é a menor temperatura na qual o óleo combustível flui quando sujeito a resfriamento sob condições determinadas de teste. Ele estabelece as condições de manuseio e estocagem do produto. Especificam-se limites variados para esta característica, dependendo das condições climáticas das regiões, de modo a facilitarem as condições de uso do produto (ANP, 2008).

O ponto de névoa é a temperatura em que o líquido, por refrigeração, começa a ficar turvo. Tanto o ponto de fluidez como o ponto de névoa do bio-óleo variam segundo a matéria prima que lhe deu origem. Estas propriedades são consideradas importantes no que diz respeito à temperatura ambiente onde o bio-óleo deva ser armazenado e utilizado. A determinação foi realizada conforme norma ASTM D 2500 e ASTM D 97, respectivamente, em um equipamento da marca TANAKA, modelo MPC-102L.

- *Estabilidade à Oxidação a 110°C – PetroOXY*

As análises foram realizadas no equipamento Petrotest 413, adicionando 5,0 mL da amostra à temperatura ambiente e pressurizada com atmosfera de oxigênio a 101,5 psi (aproximadamente 700 kPa). Após a adição da amostra elevou-se a temperatura até 110°C e uma pressão máxima que varia de acordo com a natureza da amostra.

3.4 Estudo termoanalítico do LES e do bio-óleo

3.4.1 Termogravimetria /Temogravimetria Derivada (TG/DTG)

As curvas termogravimétricas foram obtidas em uma termobalança, marca SHIMADZU, modelo TG/DTA-50, sob atmosfera de ar e nitrogênio, usando-se diferentes cadinhos (alumínio, alumina, platina), utilizando-se métodos isotérmico e não-isotérmico (dinâmico) de análise. O uso de diferentes cadinhos permitiu avaliar o efeito catalítico desses materiais na estabilidade térmica do bio-óleo. A quantidade de amostra foi em torno de $5,0 \pm 0,5$ mg, e o fluxo usado foi de 50 mL/min, sendo essas as mesmas condições utilizadas para os experimentos não-isotérmicos.

As curvas termogravimétricas não isotérmicas do bio-óleo foram obtidas para verificar o perfil do termo de composição destes produtos, utilizando-se razões de aquecimento de 5, 10, 15 e $20^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$ e uma faixa de temperatura entre 25-600 °C, com o objetivo também de se verificar, aproximadamente, a estabilidade e a oxidação desses produtos.

As temperaturas utilizadas nas curvas de decomposição térmica do bio-óleo através de TG isotérmica foram determinadas a partir do intervalo de decomposição térmica da primeira etapa mostrada pela curva TG não isotérmica destas amostras.

3.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC foram obtidas em uma termobalança, marca TA Instrumento, sob atmosfera de ar e nitrogênio, com fluxo de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, numa faixa de temperatura entre 25-600°C, com razão de aquecimento de 5, 10, 15 e $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, com o objetivo de verificar as transições endotérmicas e exotérmicas, referentes à decomposição térmica dos constituintes do bio-óleo. A quantidade de amostra foi em torno de $5,0 \pm 0,5$ mg.

3.4.3 Parâmetros termodinâmicos

O estudo cinético foi realizado para todas as etapas de decomposição térmica das amostras com o objetivo de propor uma ordem de estabilidade térmica para o LES e bio-óleo.

O estudo cinético foi realizado pelo método dinâmico, através de regressão linear, que corresponde à determinação do mecanismo de reação e dos parâmetros cinéticos: ordem de reação (n), energia de ativação (E_a) e fator pré-exponencial (A). Para isto utilizou-se razão de aquecimento de 10°C/min e intervalo de fração decomposta (α) de 0,10 a 0,90.

3.4.3.1 Método não isotérmico

O estudo cinético das etapas de termodecomposição compreende a escolha do mecanismo de reação e a determinação dos parâmetros cinéticos para as amostras do bio-óleo.

Os parâmetros cinéticos determinados foram: Ordem da Reação (n), Energia de Ativação (E_a) e Fator de Frequência (A), utilizando-se várias equações cinéticas aplicáveis a líquidos. Todos esses estudos foram realizados fazendo uso de programas computacionais.

3.4.3.2 Método isotérmico

A escolha do mecanismo de reação e a determinação dos parâmetros cinéticos, Energia de Ativação (E_a), Fator de Frequência (A) e Constante de velocidade (k) foram realizadas para as amostras do bio-óleo, de acordo com as temperaturas observadas no método dinâmico para as etapas de decomposição térmica das amostras, fazendo uso de programas computacionais (ZSAKÓ, 1996). Portanto o estudo cinético foi realizado com a finalidade de se obter mais informação sobre a estabilidade térmica do bio-óleo. Foram estudados os parâmetros cinéticos como energia de ativação (E_a), o fator pré-exponencial (A), a variação de entalpia (Δ[‡]H), entropia de ativação (Δ[‡]S), e a energia livre de Gibbs (Δ[‡]G) aplicando a equação de Coats-Redfern (1974).

Os parâmetros cinéticos como a energia de ativação e o fator pré-exponencial foram calculados usando a Eq. 3.4 de Coats-Redfern (1974).

$$\ln \left[\frac{g(\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left(\frac{AR}{\phi E_a} \right) - \frac{E_a}{RT} \quad (3.4)$$

em que T é a temperatura em Kelvin, A é o fator pré-exponencial, \emptyset é o fluxo de calor, E_a é a energia de ativação. R é constante universal dos gases.

A designação para o mecanismo térmico de decomposição está baseada na função de $g(\alpha)$ que depende do mecanismo da reação.

Esta análise será feita para as nove funções diferentes de $g(\alpha)$ que mostram o mecanismo de termo de composição para cada estágio. Os coeficientes de correlação para esta nove funções serão calculados a partir dos gráficos obtidos pelas funções de $g(\alpha)$ em função de $1/T$.

3.4.3.3 Parâmetros termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos entalpia de ativação, entropia de ativação e energia livre de ativação, das amostras foram determinados a partir dos dados cinéticos obtidos pela equação de Coats–Redfern (1974) para as curvas termogravimétricas não isotérmicas obtidas.

A entropia de ativação ($\Delta^\ddagger S$) foi determinada pela Eq. 3.5 (MILITKY, 1992).

$$A = \frac{KT_s}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \quad (3.5)$$

em que K é a constante de Boltzmann; h é a constante de Planck, e T_p é a temperatura máxima do pico da DTG .

A entropia de ativação foi obtida pela equação $E = \Delta H - RT_s$ e a energia de ativação de Gibbs foi calculada usando a equação 3.6 (GABAL, 2003)

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T_s \Delta S^\ddagger \quad (3.6)$$

3.5 Técnicas de caracterização do carvão

3.5.1 Caracterização do carvão pirolítico

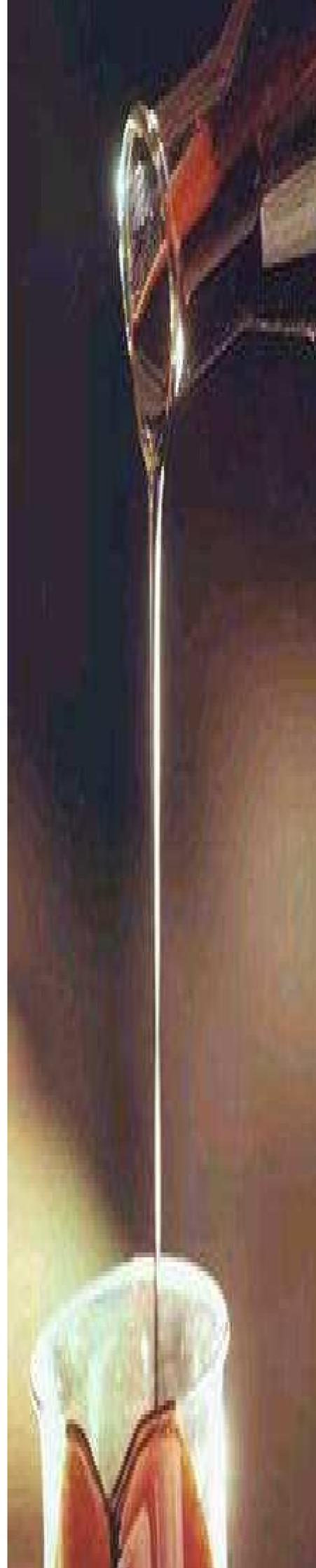
As técnicas utilizadas na caracterização físico-química do carvão ativado foram: umidade, cinzas, análise elementar, determinação da área superficial

espectroscopia de absorção no infravermelho, termogravimetria e calorimetria diferencial, algumas delas já descritas anteriormente.

3.5.1.1 - Determinação da área superficial

A área superficial deste material foi analisada em um equipamento de modelo ASAP 2020 V4.00 (V4.00 E) através de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77k. As amostras passaram por um tratamento térmico inicial a 200°C por 2 horas, em fluxo de nitrogênio, para remoção de possíveis gases adsorvidos nas amostras.

Capítulo 4
Resultados e Discussão



4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do Lodo de Esgoto Sanitário

4.1.1 Caracterização físico-química do LES

Na Tabela 4.1 estão apresentados os resultados das análises físico-químicas no LES usado no processo de craqueamento térmico (ALPHA,1995).

Tabela 4.1 – Caracterização físico-química do LES

Parâmetros	LES
Umidade (%)	80,0
pH	7,5
Cinzas (%)	56,0
Poder calorífico (MJ/Kg)	20,97

Os resultados do teor de umidade das amostras do LES foi de 80%, necessitando a secagem desta biomassa antes de ser submetido ao processo de conversão à baixa temperatura.

A análise do conteúdo de compostos inorgânicos presentes nas amostras do LES, obtida através do teor de cinzas foi de 56%, significando que no LES existem compostos que não volatilizam à 800°C, vindo a fazer parte, ao final da conversão à baixa temperatura, da fração sólida.

Por se tratar de amostra de composição bastante complexa, foram observadas as principais vibrações das moléculas presentes na biomassa do LES, correspondente a compostos inorgânicos, dentre outros, o SiO-H, compostos orgânicos, tais como, O-H de alifáticos e compostos carbonílicos.

O poder calorífico obtido do LES em estudo, foi de 20,97 MJ/Kg. Este resultado se assemelha ao valor encontrado por Pedroza (2010) que obteve para o lodo anaeróbio de estação de tratamento de esgoto de esgoto sanitário o valor de 21,07 MJ/Kg.

A análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio realizadas na amostra do LES está descrita na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Caracterização elemental do LES

C (%)	N (%)	H (%)	O (%)
18,84	2,41	3,53	75,22

Analisando os dados apresentados na Tabela 4.2 observa-se que o lodo de esgoto sanitário em estudo apresentou baixos teores de carbono, nitrogênio e hidrogênio. Isto demonstra que esta biomassa apresenta baixo teor de matéria Orgânica devido à origem do lodo advindo de tratamento primário em reator UASB.

O LES apresentou um teor de nitrogênio abaixo do encontrado (3,8%), como também por (3,9%) em lodo anaeróbico (LOPES, 2005 ; MIKI et. al , 2004). O teor de oxigênio foi obtido por diferença de 100%, menos o somatório das porcentagens (CNH).

4.1.2 Análises espectroscópicas

Os resultados obtidos das análises instrumentais por Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier do LES servem apenas para observar o perfil da amostra da biomassa em estudo. O espectro de Infravermelho pode ser observado na Figura 4.1 com as principais vibrações das moléculas presentes na biomassa do LES, sem tratamento prévio. Na Tabela 4.3 os sinais estão relacionados com as vibrações características de alguns grupos funcionais.

Figura 4.1 – Espectros de FTIR do LES

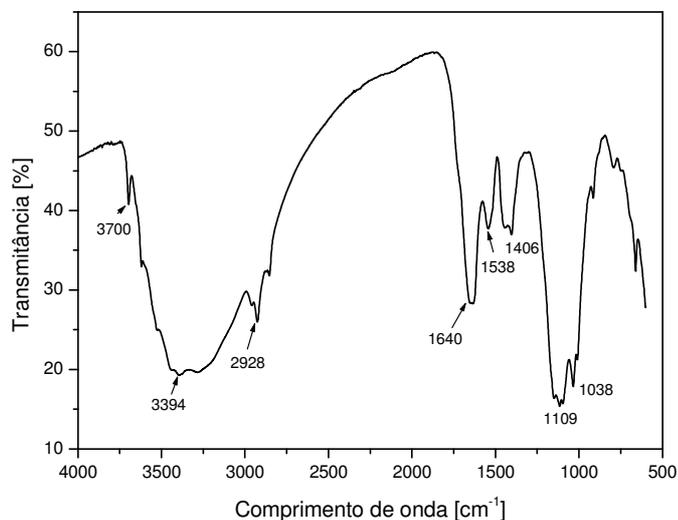


Tabela 4.3 – Principais bandas de absorções no espectro de FTIR do LES e as vibrações características da região

Regiões (cm ⁻¹)	Atribuições
3700 f	Deformação axial da ligação SiO-H
3394 F	Deformação Axial da ligação O-H de alifáticos
2928 m	Deformação axial de ligação C-H
1643 F	Deformação angular de OCO
1429	Deformação axial do OCO
1028	Deformação axial de SiO

Na identificação por espectrometria do infravermelho (FT-IR) dos grupos funcionais presentes no LES observaram-se bandas de absorção entre 3413 e 2929 cm⁻¹ referentes à deformação axial da ligação OH de dímeros de ácidos carboxílicos, 2929 cm⁻¹ está a banda de absorção referente à deformação axial da ligação C-H do grupamento CH₃ e CH₂, em 1429 cm⁻¹ podem ser observadas bandas correspondentes à deformação axial da ligação C=O de dímeros de ácidos carboxílicos. Em 1028 cm⁻¹ é encontrada uma banda de absorção relativa à deformação axial da ligação Si-O de silicatos. Bandas com intensidades em torno de 2300 cm⁻¹ podem estar associadas com vibração de estiramentos do grupo nitrila comuns neste tipo de biomassa (GASCÓ, et.al, 2007; COATS – REDFERN,1964).

Resultado semelhante foi encontrado por Leal (2010) em estudo com lodo doméstico anaeróbio, proveniente de reator UASB, em que constatou a presença de bandas de absorção entre 3300 e 2600 cm⁻¹ referente à deformação axial da ligação OH de dímeros de ácidos carboxílicos, que se encontra conjugada à banda correspondente à deformação axial da ligação N- H de aminas secundárias em 3500 cm⁻¹.

4.1.3 Composição química da fração inorgânica do LES por (EDX)

Na Tabela 4.4 estão apresentados os dados referentes à composição química da fração inorgânica da amostra do LES, obtida pela análise de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX).

Tabela 4.4 – Composição química da fração inorgânica do LES por (EDX)

Compostos	Concentração decompostos inorgânicos no LES (% em peso)
SiO ₂	33,729
Al ₂ O ₃	15,690
SO ₃	14,774
Fe ₂ O ₃	13,703
CaO	10,791
P ₂ O ₅	6,239
K ₂ O	2,387
TiO ₂	1,418
BaO	0,599
ZnO	0,392
MnO	0,122
CuO	0,098
Cr ₂ O ₃	0,044
MoO ₃	0,013

Conforme os dados da análise EDX observou-se que o LES em sua composição química inorgânica apresenta percentuais significativos de SiO₂ 33,7%. O LES apresentou 15,7% de Al₂O₃ e 13,7% de Fe₂O₃, justificando o alto teor de oxigênio encontrado na análise elemental 75,1%. Conforme Barros (2006), a presença de silício no LES contribui para a formação de sítios inorgânicos.

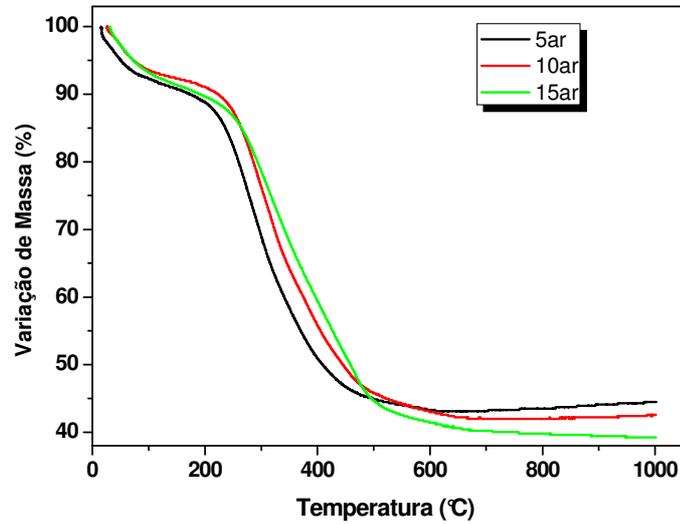
Fonts et al. (2010), também identificaram em amostra de lodo doméstico digerido anaeróbio, a presença de minerais (caulinita, magnetita, muscovita, albita, quartzo e dolomita).

Leal (2010) corrobora afirmando que a alta concentração de ferro pode estar relacionada às características dos solos onde o lodo foi gerado, que conferem às águas naturais um alto teor deste metal e, conseqüentemente, às águas residuárias geradas a partir do uso das mesmas.

4.2 Termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG)

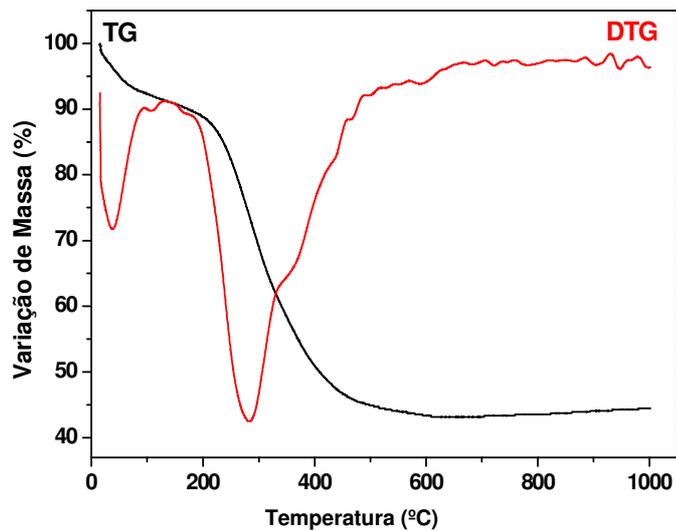
Para verificar a dependência do perfil termogravimétrico do LES em função da atmosfera, as amostras foram aquecidas até 1000°C, em diferentes atmosferas, sendo estas ar (oxidante) e nitrogênio (inerte), com o objetivo de verificar a ocorrência de mudanças decorrentes das diferentes atmosferas. Foi observado em atmosfera de ar sintético um deslocamento da curva para maiores razões de aquecimento, conforme apresenta a Figura 4.2.

Figura 4.2 – Curvas TG do LES nas diferentes razões de aquecimento (5/10/15°C. min⁻¹) em atmosfera de ar sintético

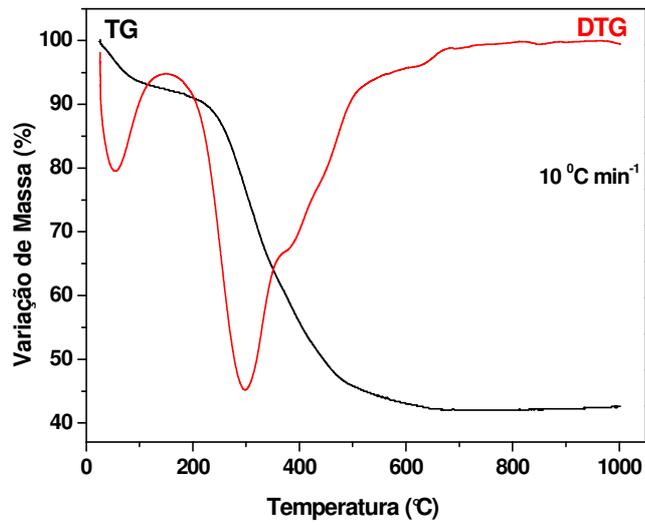


O perfil das curvas TG ilustradas na Figura 4.3 apresenta o comportamento do LES analisado em diferentes condições experimentais.

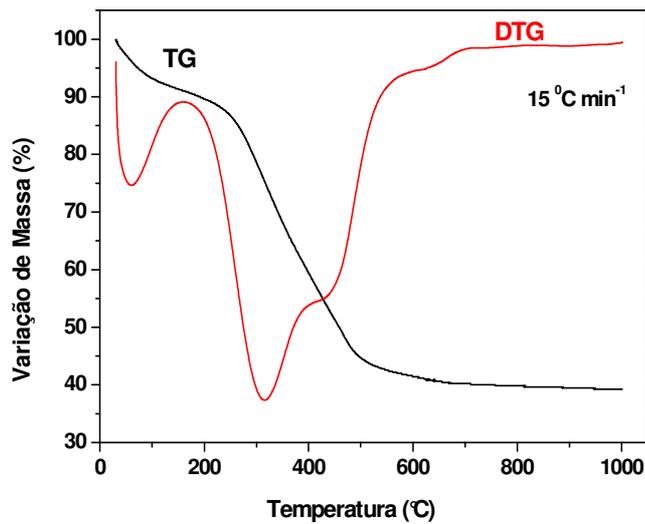
Figura 4.3 – Curvas de TG do LES nas razões de aquecimento 5°C. min⁻¹(a), 10°C. min⁻¹(b) e 15°C. min⁻¹(c) em atmosfera de ar sintético



(a)



(b)



(c)

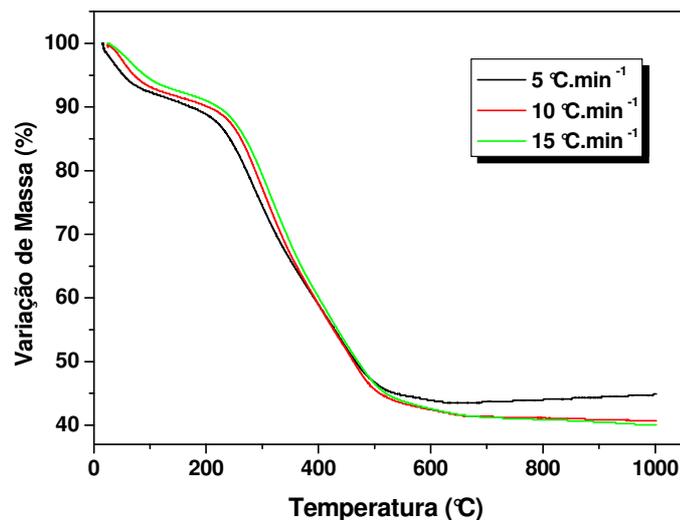
As curvas TG do LES obtidas a partir do lodo de esgoto sanitário (LES) na Figura 4.3, apresentou uma estabilidade térmica em torno de 38°C com quatro etapas de decomposição, não sendo completada sua decomposição, restando o resíduo em torno de 40% sendo atribuído a material inorgânico que não se decompôs abaixo de 1000°C , provavelmente este resíduo seja óxidos metálicos presentes no LES.

Tabela 4.5 – Dados da perda de massa obtidos na curva de TG do LES sob diferentes razões de aquecimento ($5/10/15^{\circ}\text{C. min}^{-1}$) em atmosfera de ar sintético

$^{\circ}\text{C}/\text{min}$	Etapa	$T_{\text{inicial}}(^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{pico}}(^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{final}}(^{\circ}\text{C})$	Perda de Massa (%)	TC (%)
5	1 ^a	16	174	253	9,0	44,8
	2 ^a	177	334	268	28,5	
	3 ^a	334	457	373	14,9	
	4 ^a	457	779	525	2,8	
10	1 ^a	26,4	157	54	7,6	56,9
	2 ^a	157	364	317	30,5	
	3 ^a	364	520	297	2,0	
	4 ^a	520	668	590	3,0	
15	1 ^a	25,8	164	66,2	8,0	50,5
	2 ^a	164	381	298	28,1	
	3 ^a	381	450	402	10,2	
	4 ^a	450	881	490	12,2	

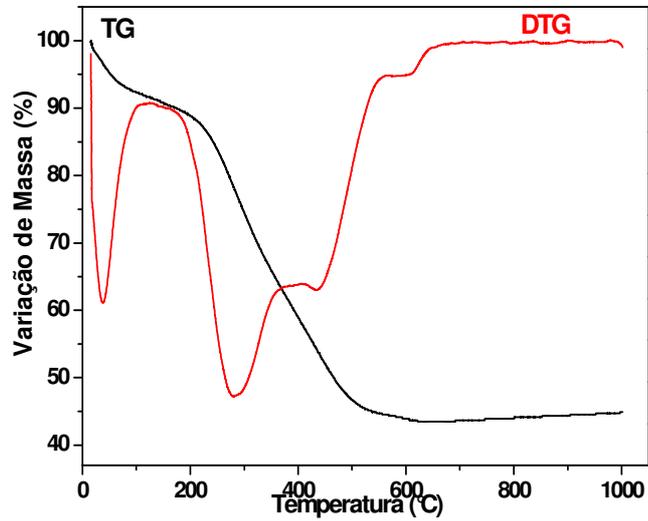
Nas análises em atmosfera de nitrogênio foi observado um deslocamento nas curvas semelhante ao apresentado em atmosfera de ar sintético para maiores razões de aquecimento como apresenta a Figura 4.4.

Figura 4.4 – Curva TG do LES sob diferentes razões de aquecimento ($5/10/15^{\circ}\text{C. min}^{-1}$) em atmosfera de nitrogênio

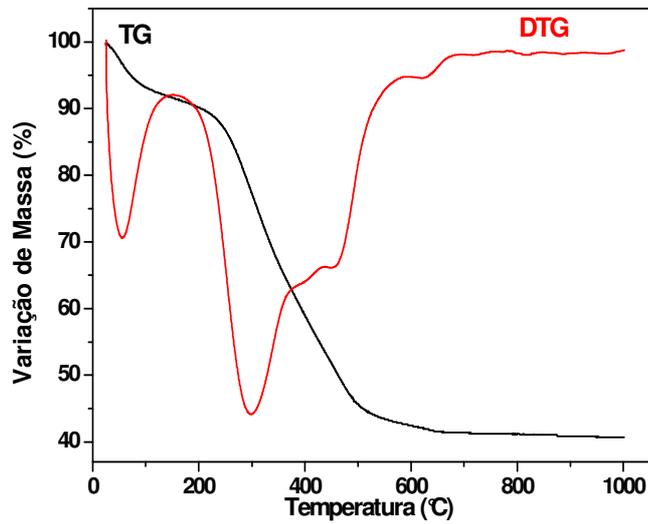


O perfil das curvas TG ilustradas na Figura 4.5 (a), (b) e (c), apresentam o comportamento do LES analisado em diferentes condições experimentais.

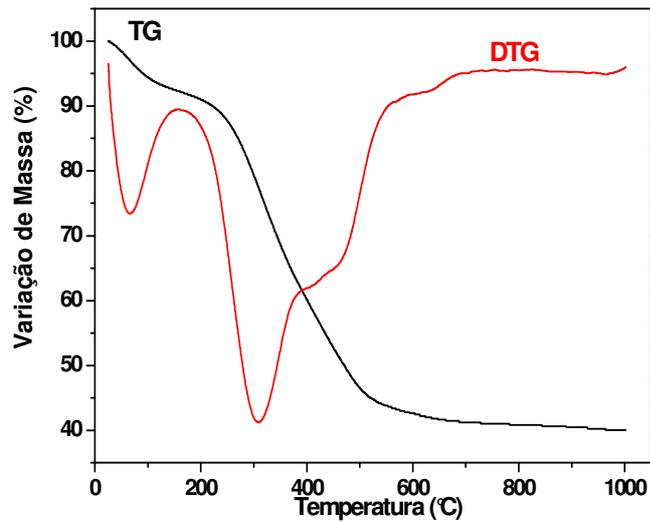
Figuras 4.5 · Curvas de TG do LES nas razões de aquecimento $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (a), $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (b) e $15^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (c) em atmosfera de nitrogênio



(a)



(b)



(c)

Tabela 4.6 – Dados da perda de massa obtidos na curva de TG do LES sob diferentes razões de aquecimento (5/10/15°C min⁻¹) em atmosfera de nitrogênio

°C/min	Etapa	T _{inicial} (°C)	T _{final} (°C)	T _{pico} (°C)	Δm (%)	TC (%)
5	1 ^a	27	126	54	8,8	43,5
	2 ^a	161	400	280	27,6	
	3 ^a	415	621	476	18,7	
	4 ^a	622	725	654	1,4	
10	1 ^a	26	151	55	8,2	41,3
	2 ^a	151	387	298	30,9	
	3 ^a	387	592	449	18,4	
	4 ^a	593	688	621	1,2	
15	1 ^a	31	165	57,17	8,9	40,2
	2 ^a	165	400	295	31,6	
	3 ^a	400	604	450	17,9	
	4 ^a	604	750	632	1,4	

A perda de massa apresentada no primeiro evento foi atribuída à vaporização da água, volatilização e/ ou combustão dos compostos orgânicos presentes no LES que se decompõem em torno de 200°C.

A segunda etapa de decomposição foi o mais representativo em relação à etapa de decomposição da amostra do LES. Esse aumento, de acordo com o

espectro do Infravermelho, sugere a presença de grupos carbonilados ligados à metais. O terceiro e quarto eventos estão associados a transformação e reestruturação da fração inorgânica presente na amostra do LES devido ao processo de decomposição ou oxidação dos compostos inorgânicos presentes no LES.

O LES na sua composição apresenta alta concentração de compostos inorgânicos (aproximadamente 43,5%) que é confirmada através da análise elementar que mostrou uma pequena quantidade de compostos orgânicos.

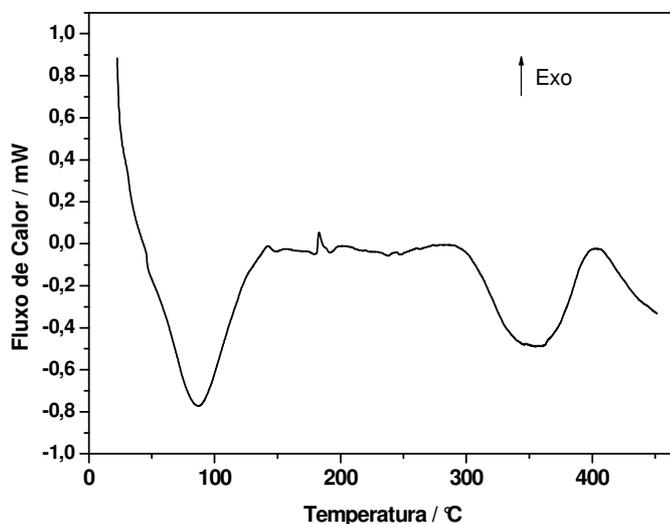
A segunda etapa de decomposição foi a mais representativa em relação à etapa de decomposição da amostra do LES.

Em comparação entre as atmosferas pode-se observar que seus perfis termogravimétricos apresentaram semelhança nas etapas de decomposição, na estabilidade térmica e no resíduo da amostra.

4.2.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) do LES foram realizadas com o objetivo de verificar as transições entálpicas ocorridas durante o processo de decomposição da amostra até 500°C em atmosfera de nitrogênio, cujos resultados estão apresentados na Figura 4.6.

Figura 4.6 – Curva DSC do LES obtida em razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ atmosfera de nitrogênio



Os resultados de DSC mostrados na Figura 4.6, indica dois eventos endotérmicos para o LES. O primeiro ocorreu na temperatura de 86°C com entalpia de 326,28 J.g⁻¹, referente à perda de umidade da existente na amostra, e o segundo, transição entálpica de 46,63 J.g⁻¹ na temperatura de 355°C, que pode ser atribuído à decomposição do LES orgânico que, provavelmente, pode ser atribuído lipídios e proteínas.

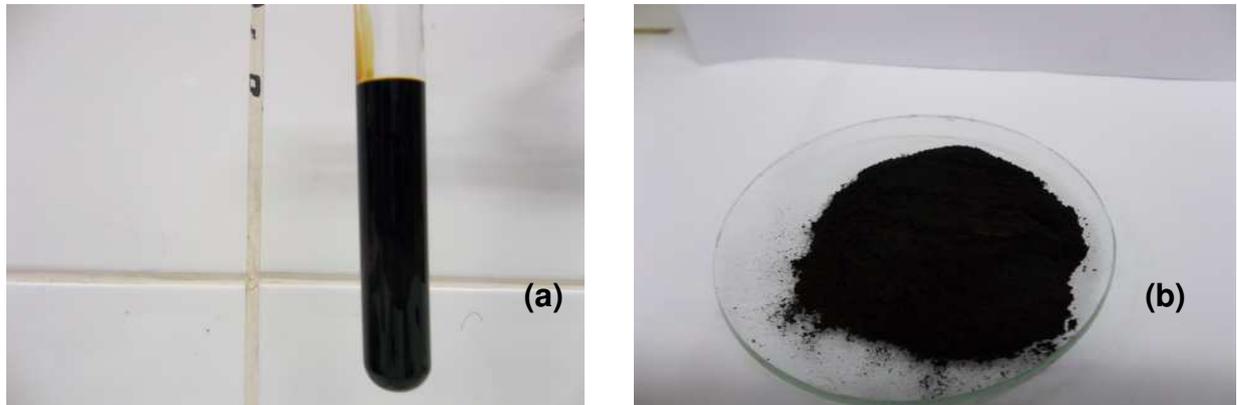
4.3 Produtos obtidos através do processo de Conversão à Baixa Temperatura (CBT)

Após a conversão térmica foram obtidas quatro frações: orgânica (óleo de pirólise), aquosa, sólida (carvão) e gasosa. Devido à obtenção de altos rendimentos da fração sólida, este processo de Conversão à Baixa Temperatura pode ser classificado como pirólise lenta. Segundo Silva (2010), para uma otimização do processo de CBT pode-se aumentar a taxa de aquecimento, mantendo a temperatura do processo, diminuindo assim o tempo de conversão e o tempo de permanência do lodo no reator, deixando o processo de CBT próximo dos processos de pirólise rápida, otimizando o rendimento do óleo de pirólise produzido.

O rendimento de óleo, água e gás variam dependendo da composição da matéria prima. Os gases gerados antes de ser atingida a temperatura de 380°C são CO, CO₂ e CH₄, resultantes de reações de degradação do LES

A pirólise foi realizada em quatro bateladas, a primeira em base úmida e as demais em base seca. Os produtos obtidos estão apresentados na Figura 4.7.

Figura 4.7 – Bio-óleo (a) e carvão (b) obtidos através da Conversão à Baixa Temperatura do LES



Os resultados dos produtos obtidos estão apresentados na Tabela 4.7

Tabela 4.7 – Rendimento médio dos produtos obtidos da pirólise do LES em base úmida e seca.

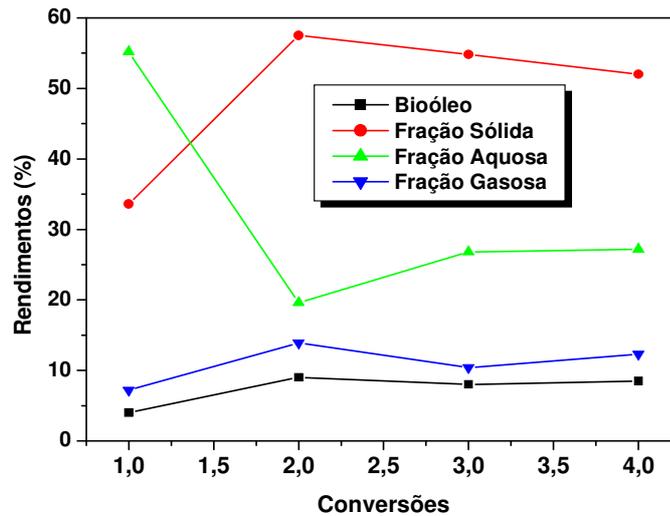
Base	Fração	Rendimento (%)
Úmida	Carvão	33,6
	Bio-óleo	3,8
	Gás	7,6
	Água de pirólise	55,2
Seca	Carvão	57
	Bio-óleo	9
	Gás	14,22
	Água de pirólise	19,55

Conforme os dados apresentados na Tabela 4.7, observa-se que o processo de Conversão à Baixa Temperatura pelo qual foi submetido o LES está mais próximo de ser classificado como uma pirólise lenta, com obtenção de 33,6 e 57% de fração sólida na convenção em base úmida e em base seca, respectivamente.

Os rendimentos para a produção de bio-óleo (3,8 e 9%) foram considerados baixos, principalmente, quando comparados a outras biomassas que já foram utilizadas pelo grupo e os rendimentos de carvão são, geralmente, altos. A água obtida no craqueamento do LES em base úmida foi de 55,2% enquanto o obtido em base seca representou 19,55%. Resultados semelhantes obtidos por Pedroza (2011), em pesquisas realizadas com craqueamento de lodo anaeróbico apontaram 10,1% de bio-óleo; 60% de carvão; 10,2% de água e 19,7% de gás.

Estudos realizados por Karayildirim et al. (2006), com lodo demonstraram rendimentos superiores para fração do bio-óleo, representados pelos seguintes percentuais: 13,2% de bio-óleo; 39,9% de carvão; 26% de fração aquosa e o 20,9% de gás, como apresenta a Figura 4.8.

Figura 4.8 – Rendimento dos produtos obtidos através do processo CBT do LES.



Esse dado demonstra a importância de secagem da biomassa antes de ser submetida ao processo de pirólise. A Figura 4.9 apresenta a separação do bio-óleo da água de pirólise e a Figura 4.10, o carvão obtido após o processo de CBT do LES.

Figura 4.9 – Separação do bio-óleo da fração aquosa



Fonte: Pesquisa direta (2012)

Figura 4.10 – Carvão após o processo de pirólise do LES



Fonte: Pesquisa direta (2012)

4.4 Caracterização físico-química

4.4.1 Teste de solubilidade

O teste de solubilidade do bio-óleo de craqueamento do LES foi realizado para verificar a interação do bio-óleo com os solventes, e também determinar se o mesmo tem caráter polar e/ou apolar, uma vez que o estudo da polaridade é importante na caracterização de combustíveis. Os resultados obtidos do teste de solubilidade estão demonstrados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Solubilidade do bio-óleo

Solvente	Solubilidade
Hexano	Parcialmente solúvel
Benzeno	Solúvel
Clorofórmio	Solúvel
Diclorometano	Solúvel
Etanol	Solúvel
Metanol	Solúvel
Acetato de etila	Solúvel

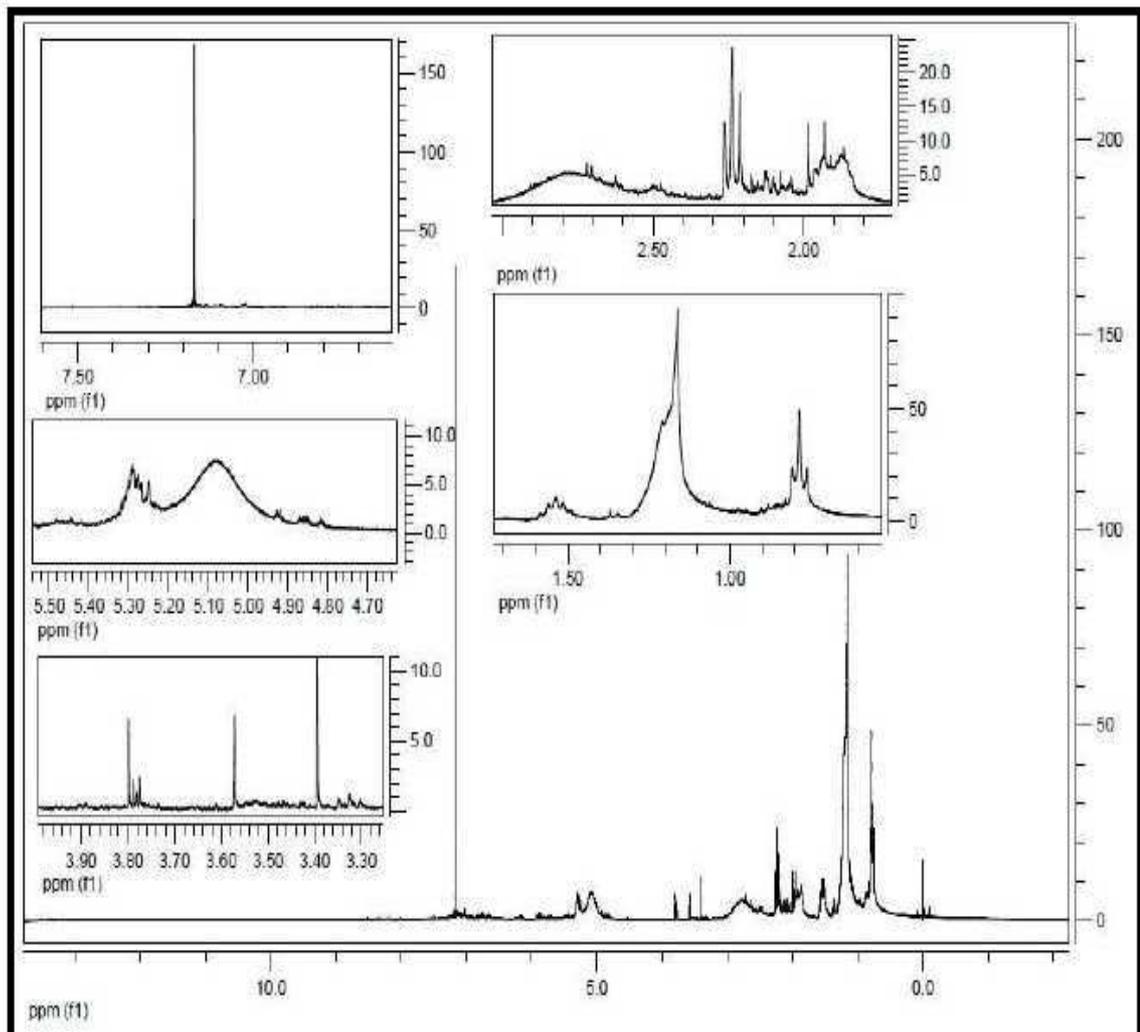
De acordo com os dados apresentados na Tabela 4.8, o bio-óleo obtido do craqueamento do LES mostrou-se solúvel nos solventes diclorometano, clorofórmio, acetato de etila, benzeno e parcialmente solúvel em hexano. A análise da

solubilidade indica para o bio-óleo do craqueamento do LES um caráter mais polar que apolar.

4.4.2 Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H)

O bio-óleo obtido do craqueamento do LES é uma mistura complexa que contém várias substâncias, incluindo compostos oxigenados, nitrogenados e hidrocarbonetos. O espectro de RMN ^1H do bio-óleo do craqueamento do LES mostrado na Figura 4.11 foi obtido através da diluição da amostra com clorofórmio deuterado.

Figura 4.11 – Espectro de RMN ^1H do bio-óleo



Como o óleo de pirólise é uma mistura complexa de várias substâncias de diversas funções, a identificação também é feita pelas faixas de deslocamentos químicos característicos de grupos.

Os sinais com deslocamentos químicos em aproximadamente 0,9 ppm podem corresponder a hidrogênios do grupo $\text{CH}_3\text{-CR}_3$; os sinais entre 1,0-1,5 ppm a hidrogênios do grupo R-O-H de álcoois (0,5-5,0 ppm), N-H de aminas (0,5-7,0 ppm) ou S-H de mercaptanas alifáticas (1,0-2,0 ppm). Os sinais com deslocamentos químicos entre 5,2-5,4 podem corresponder a hidrogênios dos grupos Ar-OH de fenóis (4,0-7,0ppm), H-NR_2 de aminas (0,5-7,0ppm) e R-CONH_2 de amidas (5,0-8,0 ppm).

Os sinais com deslocamento entre 7,1-7,4 ppm correspondem a hidrogênios do grupo H-Ar . Para melhor elucidação da composição química e para realização da análise por CG-EM, o óleo de pirólise obtido da CBT do lodo foi submetido a fragmentações, por extração ácido-base e por cromatografia em coluna.

Embora exista sobreposição de sinais, o espectro de RMN ^1H fornece uma medida direta da distribuição dos Hidrogênios em diferentes ambientes químicos. Assim é possível selecionar algumas faixas de deslocamento químico: 6,3-9,3 ppm – aromáticos totais, 5,0-5,8 – olefínicos e 0,5-4,5 – alifáticos totais.

Pode-se observar que há uma maior distribuição na região dos hidrocarbonetos alifáticos. Como a fração é uma mistura de várias substâncias, a identificação de cada hidrogênio não é possível, contudo é possível selecionar algumas faixas de deslocamento químico característicos, conforme apresenta a Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Regiões espectrais, segundo os deslocamentos químicos para os núcleos de ^1H .

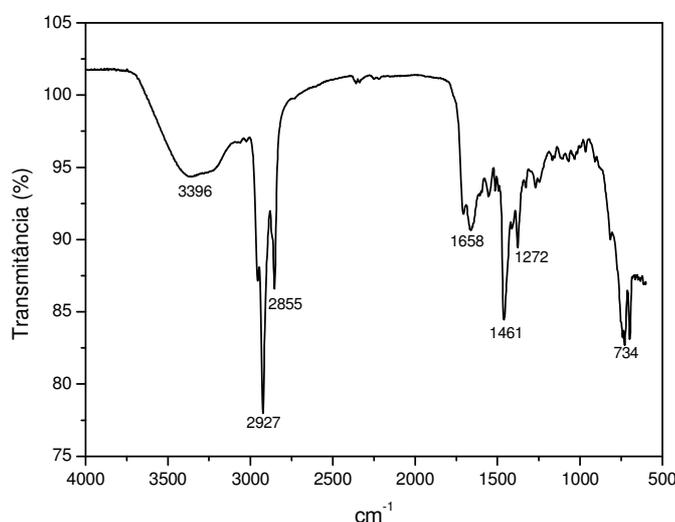
Espécie	δ (ppm)
Aromáticos totais	6,3 – 9,3
Alifáticos totais	0,5 – 4,3

4.4.3 Espectrometria de FTIR

Os resultados obtidos das análises instrumentais por Espectroscopia na região do Infravermelho e FTIR do bio-óleo oriundo do craqueamento do LES

servem para observar o perfil da amostra do bio-óleo em estudo. Por se tratar de amostra de composição bastante complexa, essas técnicas não servem para elucidação estrutural dos componentes do bio-óleo de craqueamento. Na Tabela 4.10 os sinais estão relacionados com as vibrações características de alguns grupos funcionais. O espectro de Infravermelho pode ser observado na Figura 4.12 com as principais vibrações das moléculas presentes no bio-óleo do LES, sem tratamento prévio.

Figura 4.12 – Espectros de FTIR do bio-óleo



As principais bandas de absorções no espectro de FTIR e as vibrações características da região estão demonstradas na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 – Principais absorções de bandas no espectro FTIR e as vibrações características da região

Regiões (cm ⁻¹)	Atribuições
3396	Deformação axial da ligação –OH
2927-2855	Deformação Axial da ligação C-H de alifáticos
1658	Deformação axial de ligação C=O
1461-1272	Deformação angular de CH ₂ e CH ₃
1272	Deformação axial do C = O
734	Deformação axial de C-X

Analisando os resultados obtidos e apresentados na Tabela 4.10, observa-se que o bio-óleo de craqueamento do LES é formado por uma mistura complexa de substâncias de várias funções, com presença do grupo C=O de grupo carbonílico,

do grupo – NH (aminas, amidas, entre outros), e substâncias envolvendo ligações de hidrogênios, uma vez que foram observadas as principais deformações características de vários grupos funcionais. Estes resultados são compatíveis com os testes de solubilidade.

A presença de compostos aromáticos muitas vezes é obscurecida, pois a banda referente à deformação axial de C-H de aromáticos em 3000 cm^{-1} pode ser sobreposta pela banda larga da deformação axial da ligação – OH.

4.4.4 Cromatografia com espectrometria de massa (CG/MS) do bio-óleo

Para melhor elucidação da sua composição química o bio-óleo foi submetido à análise por CG-EM, os cromatogramas foram analisados e os compostos identificados pelas bibliotecas NIST147 e NIST27, considerando uma similaridade superior a 90%. Os resultados serão apresentados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 – Substâncias identificadas no bio-óleo por Cromatografia com Espectrometria de massa – CG/EM no bio-óleo

Pico	%	Fórmula molecular	T.R.* (min)
1	12,95	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	3,667
2	7,91	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	4,96
3	9,26	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	10,524
4	3,69	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$	11,698
5	5,41	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$	13,90
6	4,18	$\text{C}_{16}\text{H}_{24}$	14,025
7	6,26	$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{N}$	15,141
8	7,09	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}$	15,180
9	9,35	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}$	17,207
10	10,75	$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$	21,117
11	12,46	$\text{C}_{29}\text{H}_{52}\text{S}$	23,342
12	10,67	$\text{C}_{29}\text{H}_{52}\text{S}$	23,617

T.R.* Tempo de Retenção

No total foram identificadas 12 substâncias, entre elas hidrocarbonetos alifáticos (C10 a C26), hidrocarbonetos aromáticos (C9-C11), substâncias da classe dos esteróides (C24-C29) e compostos oxigenados (C6-C24).

Foi realizada uma análise relativa da concentração a partir das alturas dos sinais, e pode-se dizer que esta fração é composta em sua maioria por hidrocarbonetos (30,45%), sendo que destes aproximadamente 59% são alifáticos e 11% são aromáticos. Contém ainda 25% de esteróides e 5% de compostos oxigenados.

Estudo realizado por Pedroza (2011), com pirólise de bio-óleo do LES apresentou resultados superiores, ou seja, 55% de hidrocarbonetos alifáticos e 27% de compostos alifáticos oxigenados.

Conforme Santos (2007) esses compostos podem ter sido formados a partir de reações de descarboxilação e descarbonilação dos ácidos graxos presentes no lodo. Na descarboxilação são formados alcanos e dióxidos de carbono, e na descarbonilação são formados alcenos, água e monóxido de carbono.

A presença de hidrocarbonetos alifáticos no bio-óleo mostra-se interessante na sua aplicação como combustível, enquanto os demais compostos apontam para a possibilidade de uso como insumo na indústria química (FONTS, 2009).

4.5 Caracterização do bio-óleo

Após a Conversão Termoquímica do Lodo de Esgoto Sanitário os produtos obtidos através da Conversão à Baixa Temperatura em atmosfera inerte com taxa de aquecimento de $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ da temperatura ambiente até a temperatura de 380°C , permanecendo até completar a conversão em aproximadamente 2 horas, foram caracterizados as frações do bio-óleo e do Carvão e obtido os seguintes resultados:

4.5.1 Análise físico-química e elementar

As análises Físico-químicas e elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre foram realizadas na amostra do bio-óleo de pirólise e os resultados obtidos estão descritos na Tabela 4.12

Tabela 4.12 – Análises físico-químicas e elemental CHNS do bio-óleo

Propriedades Físico-Químicas	Unidades	Bio-óleo de pirólise	Diesel de petróleo	Método de ensaio
pH	-	7,1		potenciométrico
Viscosidade cinemática a 40°C	cSt (mm ² /s)	15,6 mm ² /s	2,5-5,5	ASTM D445
Ponto de Nevoa	°C	Não detectado	-	ASTM D6371
Ponto de Fluidez C	°C	4,0°C	10 000	ASTM D4809
H	%massa	71		
H	%massa	8,1		
N	%massa	5,6		
S	%massa	0		
Estabilidade à Oxidação a 110°C – PetroOXY, h:min:s		15,6		ABNT NBR 10441

O pH do bio-óleo obtido neste estudo situou-se em torno de 7,1. Fonts et.al. (2009) obtiveram bio-óleos de lodos de esgotos com pH em torno de 8.

Dominguez et al. (2005), que estudaram a pirólise do lodo de esgoto úmido em altas temperaturas para a obtenção de hidrogênio, determinaram que o pH da fase aquosa do alcatrão foi de 9 e do bio-óleo próximo da neutralidade.

Segundo os autores, o pH de bio-óleo obtido a partir de lodo de esgoto é significativamente diferente do pH característico de bio-óleo produzido a partir de biomassas lignocelulósicas (pH entre 2 e 3), provavelmente, devido à presença de compostos contendo nitrogênio nos óleos pirólíticos de lodo residual.

O valor da viscosidade do bio-óleo obtido neste estudo foi 15,6 mm².s⁻¹. Este resultado se aproxima dos valores encontrados por Fonts et al. (2009), de 17cSt, entretanto, é superior aos encontrados por Pedroza (2011) que corresponde a 2,5 e 3,1cSt.

Conforme o autor supracitado, os baixos valores de viscosidade das amostras de bio-óleo podem estar associados à presença de água no líquido, como também ao curto de período de tempo entre a coleta e a análise do bio-óleo.

De acordo com Figueiredo (2011), o tempo de armazenamento interfere substancialmente no valor da viscosidade do bio-óleo, sendo explicado através das reações químicas ocorridas entre os constituintes do líquido, durante o armazenamento dando origem a moléculas mais complexas.

No que se refere aos dados obtidos através da análise elementar (CHN) do bio-óleo, o mesmo apresentou maior teor de carbono, representado pelo percentual de 71%. Pedroza (2011) afirma que este teor influencia no poder calorífico do bio-óleo.

4.6 Determinação do poder calorífico superior e inferior do bio-óleo

A análise físico-química do poder calorífico superior (PCS) e inferior (PCI) é fundamental para determinar a qualidade do combustível. Esta determinação está relacionada ao teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio da amostra. Logo, um bio-óleo proveniente de uma biomassa com um alto conteúdo de carbono tende a possuir um alto poder calorífico.

O poder calorífico superior e inferior do bio-óleo foram determinados e os resultados são apresentados na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 – Resultados do poder calorífico superior e inferior do bio-óleo

Bio-óleo de pirólise	PCS (MJ/Kg)	PCI (MJ/Kg)
	15,71	16,3

Os resultados apresentados foram as médias obtidas em triplicatas. O PCS e PCI de um combustível são expressos pela quantidade de calor produzido na combustão por unidade de massa deste material.

O poder calorífico obtido variou entre 15,71 e 16,3 MJ/Kg, estando os dados obtidos de acordo com os resultados encontrados na literatura.

Pedroza (2010) obteve através da pirólise de lodo proveniente de tratamento anaeróbio em reator UASB os seguintes valores: 16,91 e 17,85 MJ/Kg.

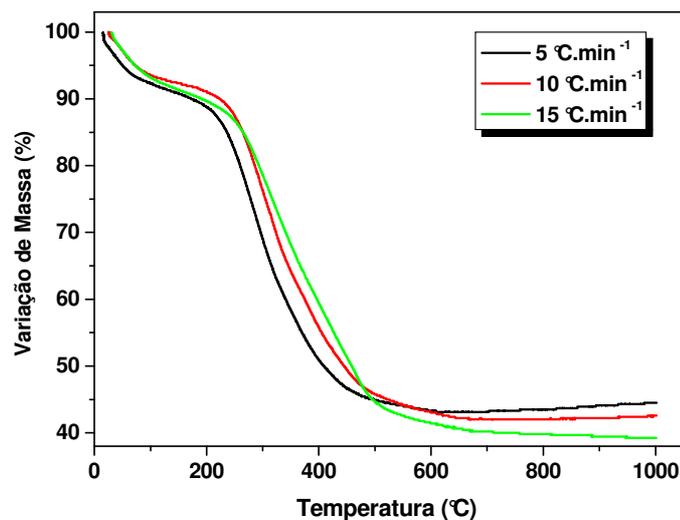
Dominguez *et al.* (2006), para o bio-óleo resultante de lodo aeróbio proveniente de sistemas de lodos ativados, obtiveram 36,42 MJ/Kg.

Vieira *et al.* (2009), em estudo de pirólise de lodo de indústria petroquímica, obtiveram bio-óleo com poder calorífico de 40,30 MJ/Kg. Conforme os autores o lodo petroquímico é rico em hidrocarboneto que enriquece o bio-óleo com esses compostos, elevando assim o poder calorífico.

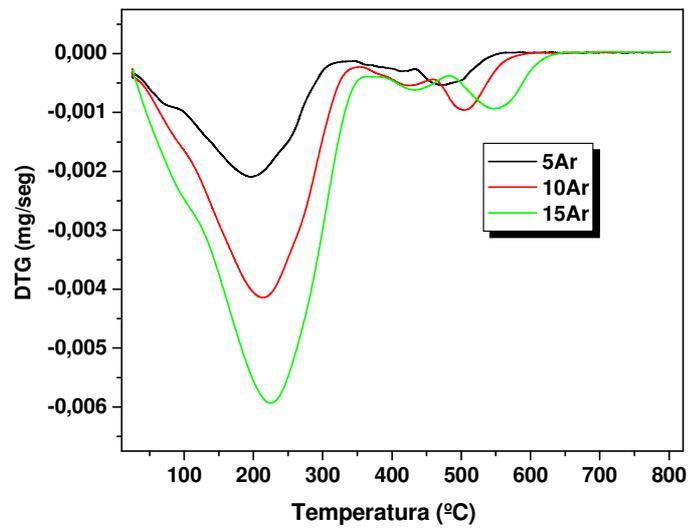
4.7 Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG/DTA)

O bio-óleo foi submetido à avaliação termogravimétrica para analisar a dependência do perfil termogravimétrico em função da atmosfera, sendo aquecido da temperatura ambiente até 800°C, usando-se ar (oxidante) e nitrogênio (inerte), com o objetivo de verificar as possíveis mudanças, decorrentes de ambas as atmosferas. Observou-se que em atmosfera de ar sintético ocorreu um deslocamento da curva para maiores razões de aquecimento, semelhante ao encontrado na biomassa do LES, como apresenta a Figura 4.13.

Figura 4.13 – Curvas TG do bio-óleo (a) e Curvas DTG (b) em diferentes razões de aquecimento (5/10/15°C. min⁻¹) em atmosfera de ar sintético.



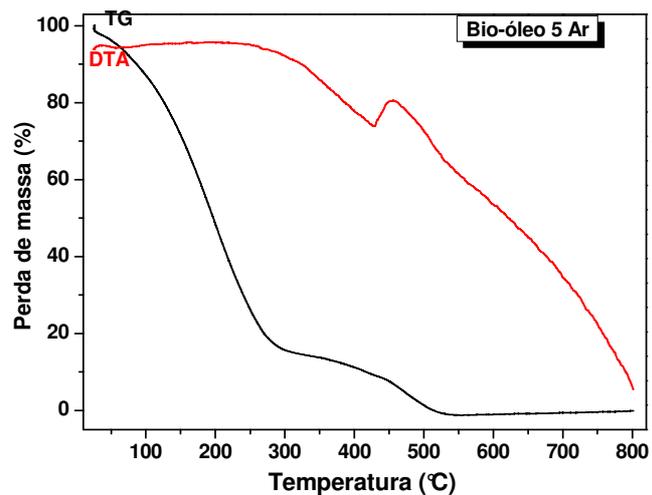
(a)



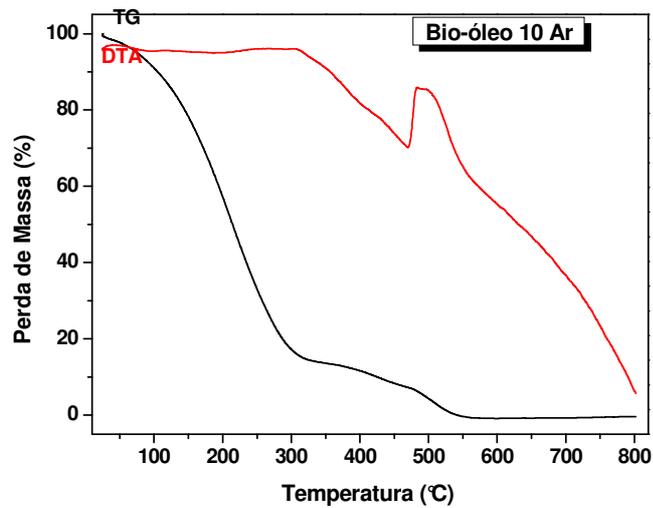
(b)

As Curvas de TG/DTA do bio-óleo nas razões de aquecimento $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (a), $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (b) e $15^{\circ}\text{C. min}^{-1}$ (c) em atmosfera de ar sintético, estão apresentadas na Figura 4.14.

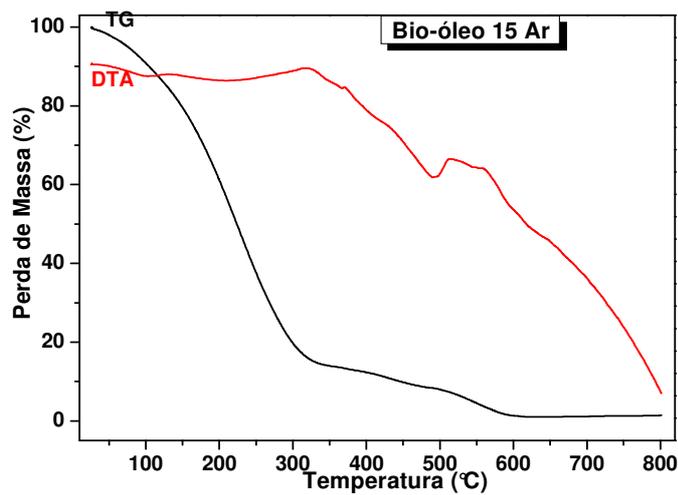
Figura 4.14 – Curvas de TG/DTA do bio-óleo nas razões de aquecimento $5^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ (a), $10^{\circ}\text{C. min}^{-1}$ (b) e $15^{\circ}\text{C. min}^{-1}$ (c) em atmosfera de ar sintético



(a)



(b)

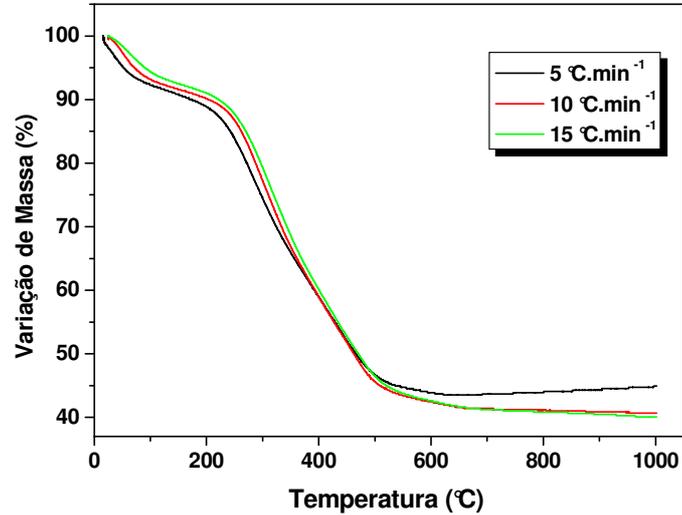


(c)

As curvas TG obtidas da decomposição térmica do bio-óleo apresentadas na Figura 4.14, indicam uma estabilidade térmica em torno de 15°C com três etapas de decomposição.

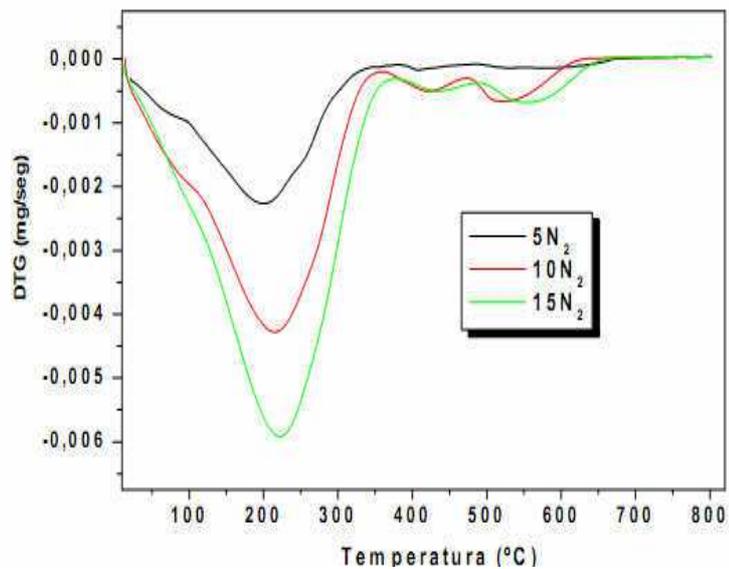
Na análise em atmosfera de N₂ foi observado um comportamento semelhante ao de ar sintético, ou seja, um deslocamento para maiores razões de aquecimento como mostra a Figura 4.15.

Figura 4.15 – Curva TG do bio-óleo sob diferentes razões de aquecimento (5/10/15°C.min⁻¹) em atmosfera de nitrogênio



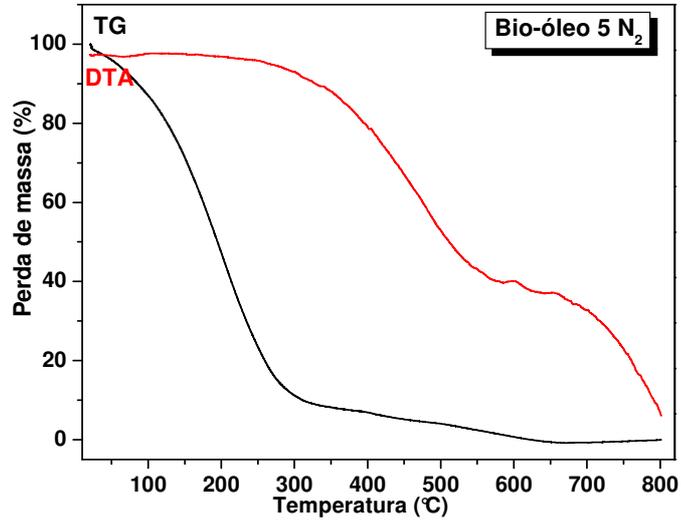
A Figura 4.16, através das curvas TG apresenta o comportamento do bio-óleo em diferentes condições experimentais.

Figura 4.16 – Curvas DTG do bio-óleo sob diferentes razões de aquecimento (5/10/15°C.min⁻¹) em atmosfera de nitrogênio

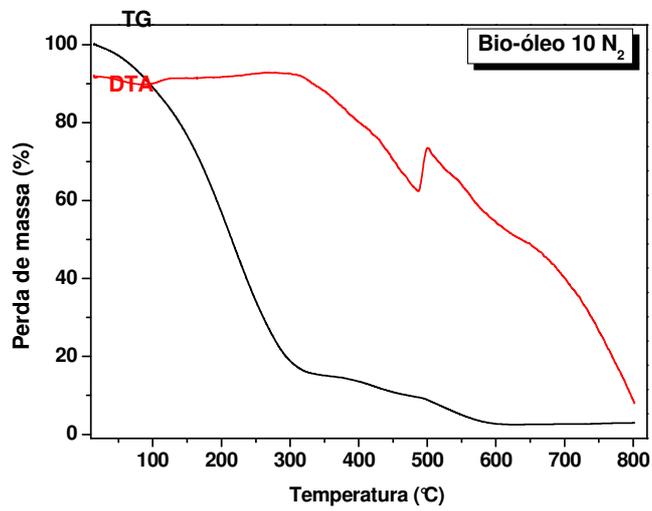


As Curvas de TG/DTA do bio-óleo nas razões 5°C. min⁻¹(a), 10°C. min⁻¹(b) e 15°C. min⁻¹(c) em atmosfera de nitrogênio, estão apresentadas na Figura 4,17.

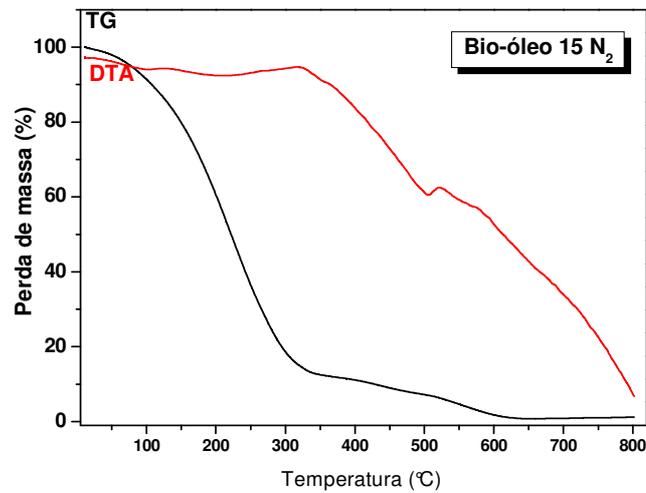
Figura 4.17 – Curvas de TG/DTA do bio-óleo nas razões $5^{\circ}\text{C. min}^{-1}$ (a), $10^{\circ}\text{C. min}^{-1}$ (b) e $15^{\circ}\text{C. min}^{-1}$ (c) em atmosfera de nitrogênio



(a)



(b)



(c)

Tabela 4.14 – Dados da perda de massa obtidos na curva de TG e DTA do bio-óleo sob diferentes razões de aquecimento (5/10/15°C.min⁻¹) em atmosfera de ar sintético

°C/min	Etapa	T _{inicial} (°C)	T _{final} (°C)	T _{pico} (°C)	Δm (%)	DTA	
						T _p (°C)	Transição
5	1 ^a	26	312	179	84	187	EXO
	2 ^a	312	461	420	9,0	156	EXO
	3 ^o	461	587	494	7,0		
10	1 ^a	26	334	199	85	270	EXO
	2 ^a	334	460	404	7,0	483	EXO
	3 ^a	460	637	510	8,5		
15	1 ^a	29	326	204	84	270	EXO
	2 ^a	326	461	410	7,0	483	EXO
	3 ^a	461	616	540	9,0		

Comparando as curvas em atmosfera inerte e oxidante, a primeira curva ocorre com três perdas de massa enquanto a segunda com quatro. A Figura 4.18 apresenta que o comportamento térmico das duas curvas é semelhante até aproximadamente 300°C.

Corroborando, Silva (2010) afirma que a destilação do bio-óleo provavelmente acontece até 300°C, e acima desta temperatura ocorre à pirólise.

A perda de massa apresentada no primeiro evento foi o mais representativo durante a decomposição térmica e pode ser 'atribuída à vaporização da água;

volatilização e/ou combustão dos compostos orgânicos formados na reação de descarboxilação e descarbonilação.

Durante a conversão termoquímica através do LES, ocorreu inicialmente a dessorção das substâncias orgânicas agregadas no material para a fase gasosa.

Segundo Vieira (2004), ocorrem reações radicalares de descarboxilação, desidrogenação e de craqueamento em fase gasosa, devido ao fato que durante essas reações são formadas várias substâncias. Neste sentido, Santos (2007) afirma que durante a conversão termoquímica são formados alcanos e dióxido de carbono, e na descarbonilação são formados alcenos, água e monóxido de carbono. Desta forma, os hidrocarbonetos alifáticos encontrados no bio-óleo foram formados a partir de reações de descarboxilação e descarbonilação dos ácidos graxos presentes no LES.

A segunda etapa de decomposição ocorreu na faixa de temperatura de 350 a 673°C com perda de massa em torno 9%, o que pode ser atribuído à decomposição de compostos fenólicos e carbonílicos de acordo com dados de Chen *et al.* (2003).

A terceira etapa de decomposição térmica ocorreu na faixa de temperatura de 386 a 487°C com temperatura de pico em torno de 430°C, com perda de massa de apenas 7%. O processo em atmosfera de N₂ é apenas térmico e em ar é oxidativo, pois o ar promove a liberação de CO₂. Os dados da perda de massa obtidos na curva de TG e DTA do bio-óleo sob diferentes razões de aquecimento (5/10/15°C.min⁻¹) em atmosfera de nitrogênio, estão apresentados na Tabela 4.15.

Tabela 4.15 – Dados da perda de massa obtidos na curva de TG e DTA do bio-óleo sob diferentes razões de aquecimento (5/10/15°C min⁻¹) em atmosfera de nitrogênio

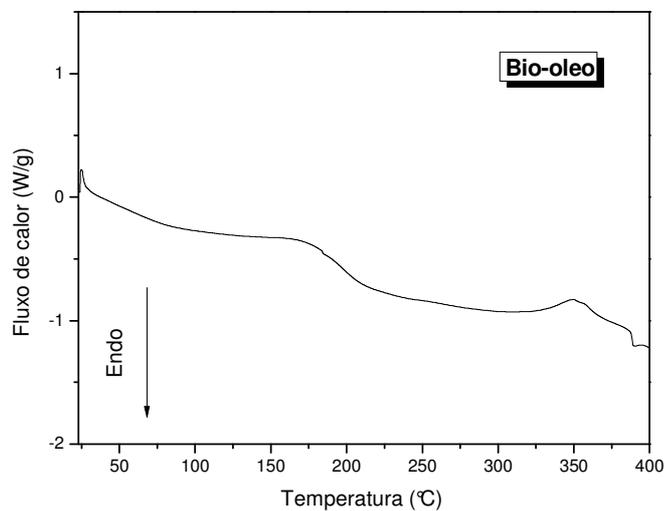
°C/min	Etapa	T _{inicial} (°C)	T _{final} (°C)	T _{pico} (°C)	Δm (%)	DTA	
						T _p (°C)	Transição
5	1 ^a	21	321	182	90	106	EXO
	2 ^a	321	512	492	7,0	601	EXO
	3 ^a	512	659	576	4,5		
10	1 ^a	17	342	196	85	277	EXO
	2 ^a	342	493	416	7,0	500	EXO
	3 ^a	493	605	532	8,0		
15	1 ^a	13	324	200	85	316	EXO
	2 ^a	324	433	325	6,0	521	EXO
	3 ^a	433	624	636	9,0		

Em comparação entre as atmosferas pode-se observar que seus perfis termogravimétricos apresentaram semelhança, nas etapas de decomposição, na estabilidade térmica e no resíduo da amostra. Na curva de DTA, observam-se duas bandas exotérmicas que podem ser atribuídas à decomposição dos compostos orgânicos constituintes do bio-óleo. Esta diferença do DTA entre 5,10 e 15°C min⁻¹ se deve ao fato de que em razões de aquecimentos maiores, esta diferença de temperatura aumentam também.

4.7.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de Calorimetria Exploratória (DSC) do bio-óleo foram realizadas com o objetivo de verificar as transições entálpicas ocorridas durante o processo de decomposição da amostra até 500°C em atmosfera de nitrogênio, cujos resultados estão apresentados na Figura 4.18.

Figura 4.18 – Curva DSC do bio-óleo com razão de aquecimento de 10°C/min⁻¹ em atmosfera de ar



Os resultados de DSC apresentados na Figura 4.18 apresentam o bio-óleo em dois eventos endotérmicos, o primeiro ocorrido na temperatura de 158°C com entalpia de 12,15w/g, referente à perda de umidade da existente na amostra, e a segunda transição entálpica de 8,63w/g na temperatura de 353°C, que pode ser atribuída à decomposição do bio-óleo. Fontes (2011) observou em bio-óleo de pirólise de madeira a predominância de processos exotérmicos, sendo a primeira transição, entre 156 e 314°C e a segunda entre 388 e 456°C. Conforme Barros

(2006) essa liberação de energia pode estar associada a reações intermoleculares, ou seja, uma reorganização da estrutura molecular dos compostos orgânicos que compõem a matéria orgânica da amostra analisada.

4.8 Estudo cinético da decomposição térmica do bio-óleo

4.8.1 Determinação dos parâmetros cinéticos

Os parâmetros cinéticos determinados pelo método não isotérmico propostos por COATS e REDFERN (1964), MADHSUDANAN *et al.* (1993); HOROWITZ e METZGER (1963) e VAN KREVELEN *et al.* (1951) para o bio-óleo foram: ordem de reação(n), energia de ativação aparente (E_a) e fator pré-exponencial (A). A determinação dos parâmetros cinéticos para a amostra do bio-óleo em estudo foi realizada utilizando-se a fração decomposta (α) de 0,10 a 0,90, e estão apresentados nas Tabelas de 4.8 a 4.16.

Os dados foram obtidos a partir de curvas termogravimétricas não isotérmicas a três diferentes taxas de aquecimento. Para se obter maior confiabilidade na elucidação dos parâmetros cinéticos não – isotérmicos da amostra do bio-óleo foram utilizadas três diferentes razões de aquecimento (5, 10 e 15°C.min⁻¹), levando em consideração que o segundo estágio de decomposição térmica da amostra como o mais significativo. Os dados cinéticos obtidos através dos métodos estudados estão apresentados nas Tabelas 4.16 e 4.17.

Tabela 4.16 – Parâmetros cinéticos do bio-óleo nas diferentes razões de aquecimento em atmosfera de ar sintético

ϕ	Parâmetros	Métodos			
		KCR	KMD	KVR	KHM
5°C	n	1,11	1,03	1,01	0,91
	E_a (KJ/mol)	31,60	33,03	35,07	36,05
	A(s-1)	$3,83 \times 10^6$	$2,54 \times 10^6$	$3,61 \times 10^7$	$1,90 \times 10^7$
	r	0,999	0,999	0,999	0,997
	sd	0,00	0,00	0,01	0,02
10°C.min ⁻¹	n	0,99	1,07	1,32	1,17
	E_a (KJ/mol)	30,04	31,21	37,46	38,65
	A(s-1)	$3,87 \times 10^7$	$4,76 \times 10^7$	$5,14 \times 10^8$	$1,19 \times 10^8$
	r	0,9986	0,9982	0,9977	0,9986
	sd	0,01	0,02	0,03	0,03
15°Cmin ⁻¹	n	1,40	1,53	0,76	0,85
	E_a (KJ/mol)	33,43	31,66	37,46	36,24
	A(s-1)	$1,45 \times 10^9$	$1,61 \times 10^9$	$1,26 \times 10^9$	$1,50 \times 10^9$
	r	0,9990	0,9989	0,9760	0,9733
	sd	0,01	0,03	0,06	0,08

ϕ =razão de aquecimento; E_a = energia de ativação; A= fator pré-exponencial;r=coeficiente de correlação linear; sd=desvio padrão

Tabela 4.17 – Parâmetros cinéticos do bio-óleo nas diferentes razões de aquecimento em atmosfera de nitrogênio

ϕ	Parametros	Métodos			
		KCR	KMD	KVR	KHM
5°C	n	1,03	1,11	1,37	1,22
	E _a (KJ/mol)	34,00	35,00	38,00	41,00
	A(s ⁻¹)	2,35x10 ⁴	2,02x10 ⁴	3,59x10 ⁶	2,19x10 ⁶
	r	0,9989	0,9990	0,9988	0,9989
	sd	0,01	0,01	0,01	0,03
10°Cmin ⁻¹	n	1,18	1,19	1,25	1,32
	E _a (KJ/mol)	31,93	32,35	39,25	42,89
	A(s ⁻¹)	1,47x10 ⁹	6,25x10 ⁹	6,90x10 ⁹	1,74x10 ⁹
	r	0,9966	0,9998	1,0000	0,9976
	sd	0,02	0,01	0,00	0,03
15°Cmin ⁻¹	n	1,70	1,64	0,84	0,96
	E _a (KJ/mol)	35,59	34,71	39,96	38,25
	A(s ⁻¹)	1,99x10 ¹⁴	1,85x10 ¹³	1,13x10 ¹³	1,74x10 ¹³
	r	0,9952	0,9998	0,9991	0,9986
	sd	0,03	0,20	0,03	0,02

ϕ =razão de aquecimento; E_a= energia de ativação; A= fator pré-exponencial; r = coeficiente de correlação linear; sd=desvio padrão

Analisando as Tabelas 4.16 e 4.17, percebe-se que os parâmetros cinéticos obtidos pelos os métodos utilizados neste trabalho apresentaram sempre valores de coeficientes de correlação bastante próximos ou igual a 1,0. Observa-se também que os parâmetros cinéticos obtidos pelos métodos integrais propostos por COATS e REDFERN (1964), MADHSUDANAN et al. (1993) apresentaram valores próximos entre si.

O mesmo fato aconteceu com os parâmetros obtidos pelos métodos de aproximação segundo os métodos de HOROWITZ e METZGER (1963) e VAN KREVELEN et al. (1951). Entretanto, os valores obtidos pelos métodos integrais sempre foram menores que aqueles obtidos por métodos aproximados. Estes dois fatos estão relacionados com os diferentes tipos de tratamento matemático pelo qual as equações de cada método são submetidas para serem resolvidas. Dessa forma,

o comportamento esperado para a magnitude da energia de ativação é que a mesma diminua com o aumento da taxa de aquecimento.

4.9 Parâmetros termodinâmicos de ativação

Os parâmetros termodinâmicos de ativação obtidos pela decomposição térmica da amostra do bio-óleo foram determinados a partir da energia de ativação obtida pelo método não-isotérmico, proposto por Coats e Redfern à razão de aquecimento de 5/10/15°Cmin⁻¹. Na Tabela 4.18 são apresentados os parâmetros termodinâmicos obtidos para a amostra do bio-óleo estudada neste trabalho, considerando o segundo evento de decomposição como o mais representativo das curvas TG não isotérmicas.

Tabela 4.18 – Parâmetros termodinâmico de ativação para o comportamento térmico do bio-óleo oriundo da pirólise do LES

Amostra	ϕ	T_p	$\Delta H^\ddagger/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger/\text{J mol K}^{-1}$	$\Delta G^\ddagger/\text{kJ mol}^{-1}$
Bio-óleo	5°C	420	-3,90	-135	63,90
	10°C	404	-4,02	-244	119,20
	15°C	410	-4,09	-232	115,39

ΔH =variação de entalpia ; ΔS =variação de entropia; ΔG =variação da energia livre.

De acordo com os valores apresentados na Tabela 4.18, pode-se observar que os valores do bio-óleo apresentaram baixa variação de entropia de ativação. Os valores negativos da entropia de ativação indicam que a decomposição no estado ativado possui uma estrutura mais ordenada que antes da decomposição térmica da amostra e que as reações no estado ativado são mais lentas do que o esperado (LOPES, 2005).

Análise térmica e cinética do bio-óleo em estudo mostrou valores negativos para o ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger e valores positivos para o ΔG^\ddagger . Conseqüentemente, todos os parâmetros termodinâmicos indicam que o processo de decomposição do bio-óleo trata-se de um processo espontâneo.

4. 10 – Caracterização do carvão de pirólise

4.10.1 Caracterização físico-química

Os valores obtidos dos parâmetros umidade do material volátil, cinzas, carbono fixo e análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio presentes no carvão da Conversão Termoquímica do Lodo de Esgoto Sanitário estão apresentados na Tabela 4.19.

Tabela 4.19 – Parâmetros físico-químicos e análise elementar do carvão

Parâmetros Analíticos	(%)	Pedroza (2011)	Hossain et al.; (2009)	Pokorna et al.; (2009)
Umidade	7,9	9,2	1,0	-
Cinzas	70,1	68,7	81,8	-
Material volátil	16,8	18,1	15,3	-
Carbono fixo	4,2	4,0	1,9	-
C	28,00	-	16,20	24,50
H	3,30	-	0,54	12,10
N	3,70	-	1,84	19,80
S	4,30	-	-	-
O	60,70	-	-	-

O carvão obtido como subproduto do processo de conversão à baixa temperatura apresentou teor de umidade igual a 7,9%, cinza 70,1 % e material volátil 16,8%, resultados semelhante aos encontrados por Pedroza (2011) que também obteve o carvão pirolítico de lodo anaeróbio. O alto valor para o teor de cinza encontrado 70,1% é associado à presença de grande quantidade de sílica presente no lodo de estação de tratamento de esgoto sanitário. O uso do carvão de pirólise depende da biomassa de origem e de suas características físico-químicas.

4.10.2 – Determinação do poder calorífico superior e inferior do carvão

A análise do poder calorífico superior (PCS) e inferior (PCI) é fundamental para determinar a qualidade do combustível, logo o valor do PCS e PCI do carvão foi determinado e os resultados são apresentados na Tabela 4.20.

Tabela 4.20 - Resultados do poder calorífico superior e inferior do carvão

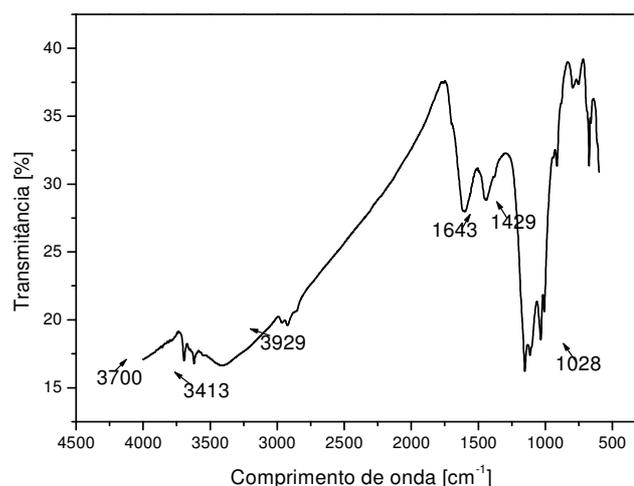
Carvão de pirólise	PCS	PCI
	(MJ/Kg)	(MJ/Kg)
	9,8	8,3

Os resultados encontrados para o PCS e PCI do carvão de pirólise do LES foram 9,8 e 8,3 MJ/Kg. Tais valores se assemelham com os encontrados por Silva (2010). O carvão de pirólise apresenta um valor de PCS menor que do lodo porque no processo de CBT parte da matéria orgânica foi transformada em óleo. Segundo a autora, para o carvão obtido no processo do lodo de esgoto sanitário ser classificado como combustível alternativo o PCS deve ser superior a 7MJ/Kg. O valor encontrado para o carvão está dentro da faixa considerável como fonte energética.

4.10.3 Espectroscopia vibracional na região de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do carvão de pirólise

O espectro de infravermelho do carvão obtido no processo de pirólise através da técnica CBT do lodo de esgoto sanitário é apresentado na Figura 4.19.

Figura 4.19 – Espectro de FTIR do carvão



As principais bandas de absorções no espectro de FTIR e as vibrações características da região estão demonstradas na Tabela 4.21.

Tabela 4.21 – Principais bandas de absorções no espectro de infravermelho do carvão e as vibrações características da região

Regiões (cm ⁻¹)	Atribuições
3700 f	Deformação axial da ligação SiO-H
3413 F	Deformação Axial da ligação O-H de alifáticos
2929 m	Deformação axial de ligação C-H
1643 F	Deformação angular de OCO
1429	Deformação axial do OCO
1028	Deformação axial de SiO

Diante dos dados apresentados na Tabela 4.21, percebe-se, a princípio que não aparece o pico a $\approx 1700 \text{ cm}^{-1}$ que é característico do estiramento C=O em ácidos carboxílicos (PUZIY *et al.*, 2007), o que contraria o resultado obtido pelo método de Boehm. Certamente, a ausência do pico se deve à pequena quantidade de grupos carboxílicos, conforme detectado pelo método da titulação e à baixa sensibilidade da técnica FTIR para detectar poucos grupos. Aparece uma banda centrada em 1588 cm^{-1} , que é atribuída à combinação de vibração de estiramento de anel aromático e de grupos C=O conjugados (PUZIY *et al.*, 2005; GUO; ROCKSTRAW, 2007).

Os picos a 1380 e 1117 cm^{-1} , referentes às vibrações de deformação O-H e do estiramento C-O, confirmam a presença de grupos fenólicos (PUZIY *et al.*, 2007). O espectro mostra também uma banda larga entre $1309 - 911 \text{ cm}^{-1}$, com picos em 1117 e 1044 . Nesta região a absorção é devida ao estiramento C-O em fenólicos e também aos grupos com fósforo (P). O ombro a 1044 cm^{-1} é atribuído á grupos com fósforo. Também o pico a 676 cm^{-1} , deve-se à ligação C - P (PUZIY *et al.*, 2005).

4.10.4 – Caracterização textural do carvão

A Tabela 4.22, apresenta os resultados da caracterização da estrutura porosa do carvão sem ativação.

Tabela 4.22 – Área superficial específica do carvão por BET (área total), Langmuir (área total), volume de poros e diâmetro médio de poros.

Amostra	Área Superficial específica S_{BET} (m ² .g ⁻¹)	Área Superficial S_{LANG} (m ² .g ⁻¹)	Volume de poros (cm ³ .g ⁻¹)	Diâmetro médio de poros (Å)
Carvão	0,695	0,748	0,001	97,243

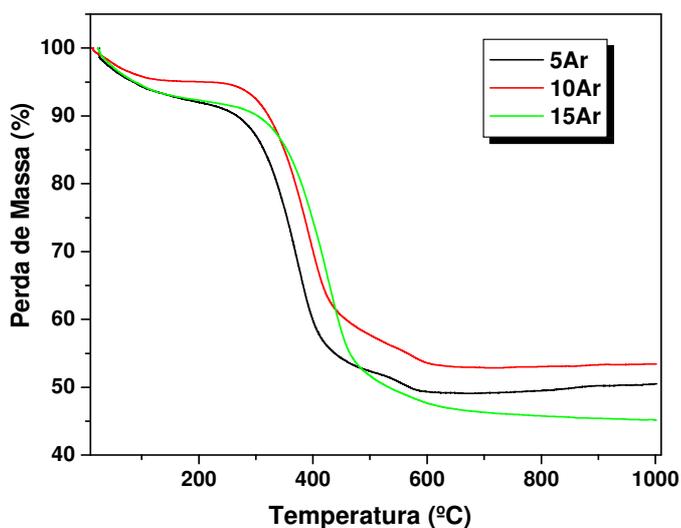
observa-se que este material possui baixa área superficial, não sendo considerado potencialmente bom suporte catalítico, tanto pela metodologia de Langmuir, $S_{LANG} 0,748 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ como por BET, $S_{BET} = 0,695 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Resultados semelhantes foram obtidos por Fernandes (2011) e Gonçalves (2008), mostrando que este material apresenta baixa área superficial, em torno de $0,67 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Esta pequena área pode ser atribuída à temperatura de conversão do processo, tempo de residência do LES no reator e substâncias adsorvidas, ocluindo os poros e levando à perda de área.

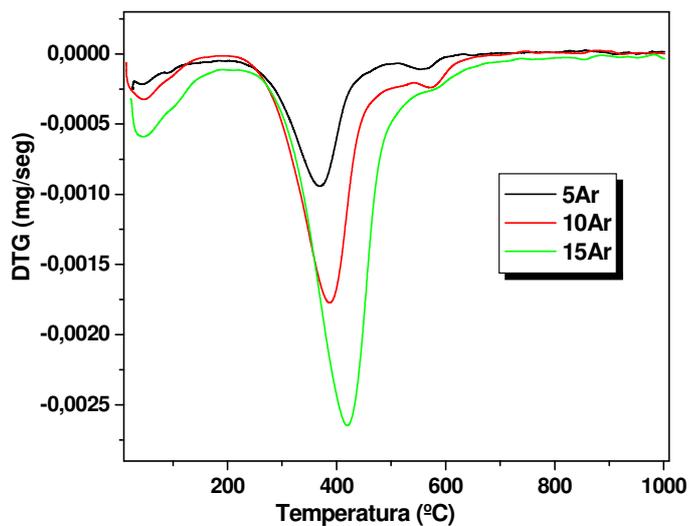
4.10.5 – Termogravimetria (TG) e Derivada da Termogravimetria (DTG)

O carvão foi submetido a uma avaliação termogravimétrica para avaliar a dependência do perfil termogravimétrico em função da atmosfera. O carvão foi aquecido da temperatura ambiente até 800°C , nas atmosferas de ar (oxidante) e nitrogênio (inerte), com o objetivo de verificar a ocorrência de mudanças decorrentes das diferentes atmosferas. Foi observado que em atmosfera de ar sintético ocorre um deslocamento da curva para maiores razões de aquecimento como apresenta a Figura 4.20.

Figura 4.20 – Curva TG (a) e DTG (b) do carvão de pirólise em diferentes razões de aquecimento ($5/10/15^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)



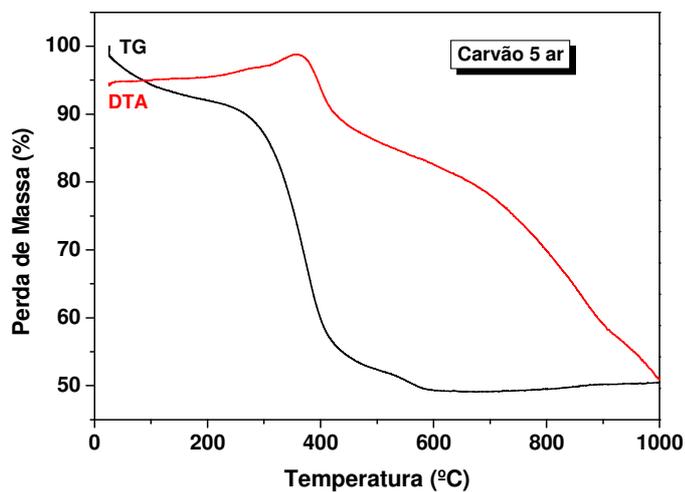
(a)



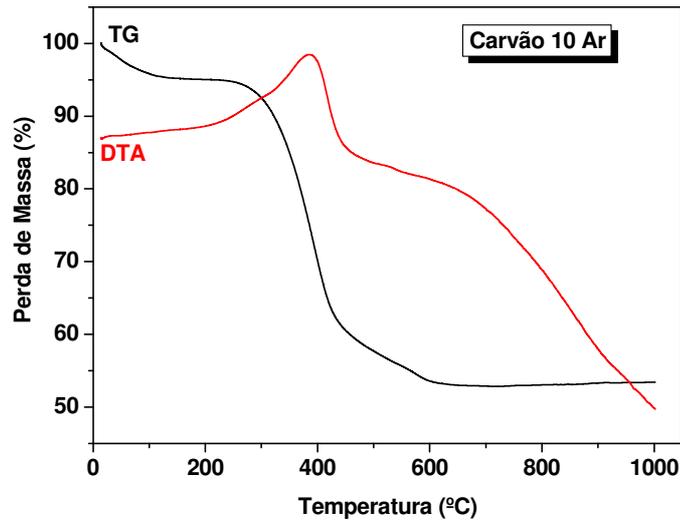
(b)

As curvas TG/DTA para o carvão de pirólise estão apresentadas nas Figuras 4.21 (a), (b) e (c).

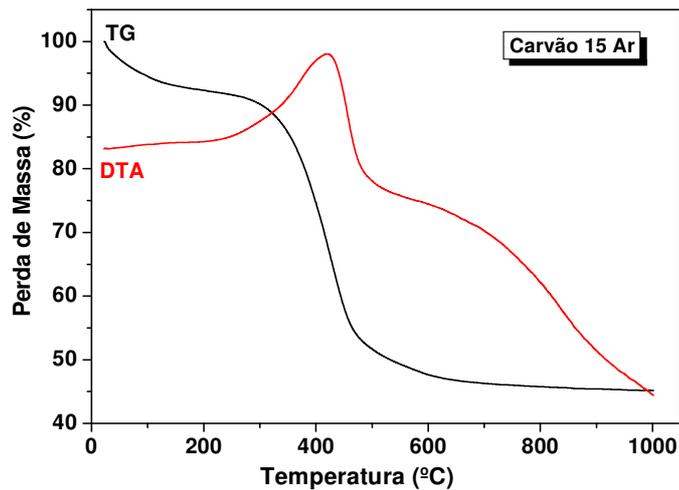
Figura 4.21 – Curvas TG/DTA (a, b e c) do carvão de pirólise obtido através da Conversão Térmica à Baixa Temperatura do LES em diferentes razões (5/10/15°C. min⁻¹) em atmosfera de ar sintético.



(a)



(b)

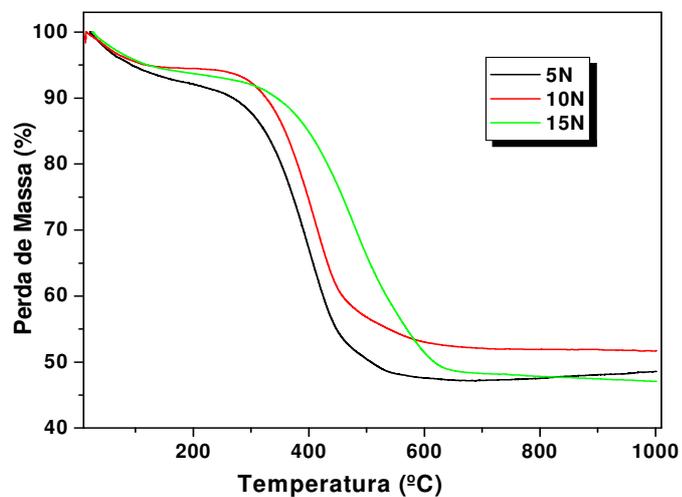


(c)

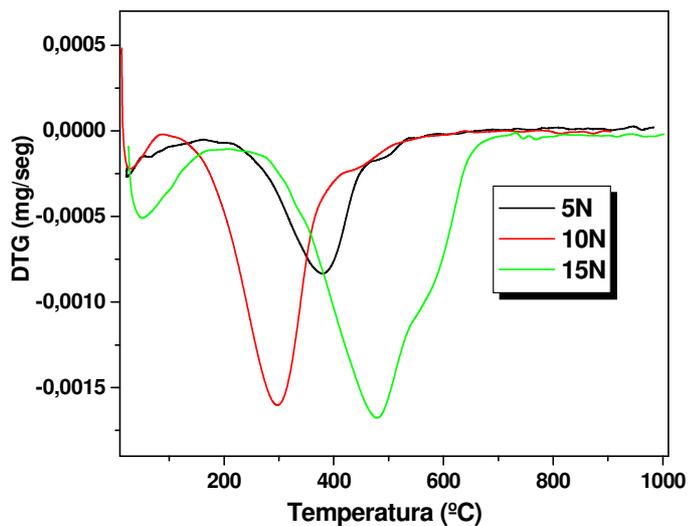
A Figura 4.21 apresenta eventos de perda de massa com estabilidade térmica em torno de 23°C com três etapas de decomposição, não sendo completa, restando o resíduo em torno de 47,2% sendo atribuído a material inorgânico que não se decompõe abaixo de 1000°C, atribuído ao alto teor de sílica presente no carvão do LES advindo no afluente das estações de tratamento de esgoto sanitário.

Nas análises em atmosfera de N₂ foi observado um deslocamento nas curvas semelhante ao apresentado em atmosfera de ar sintético para maiores razões de aquecimento como apresenta a Figura 4.22.

Figura 4.22 – Curva TG (a) e DTG (b) do carvão de pirólise em diferentes razões de aquecimento (5/10/15°C/ min⁻¹) em atmosfera de nitrogênio



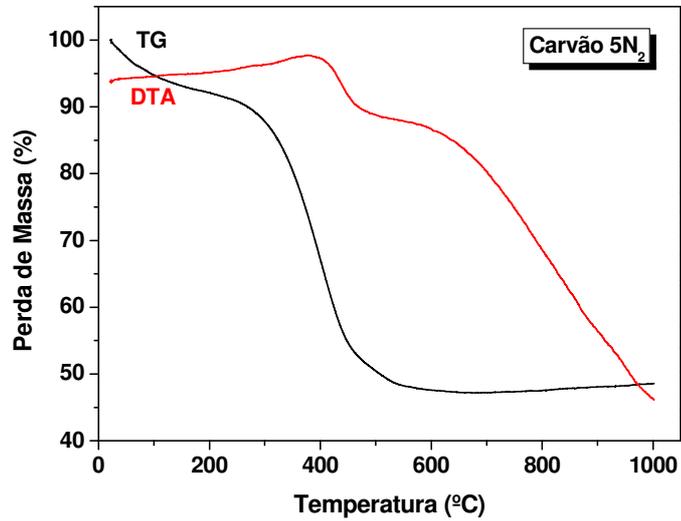
(a)



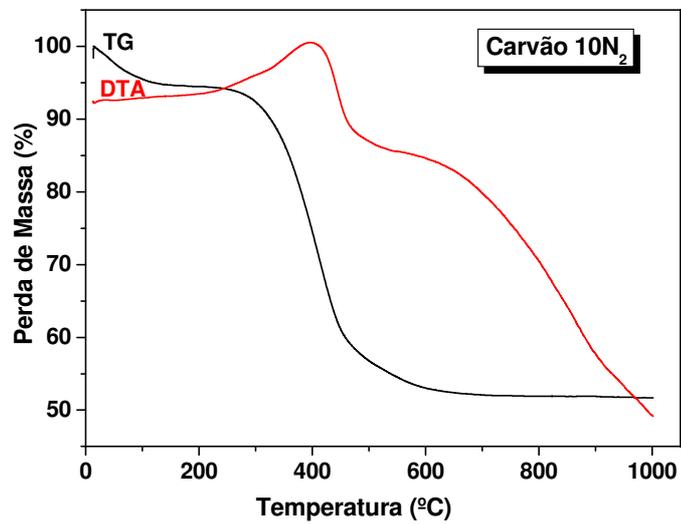
(b)

O perfil das curvas TG ilustradas na Figura 4.23 (a), (b) e (c), mostram o comportamento do carvão analisado em diferentes condições experimentais.

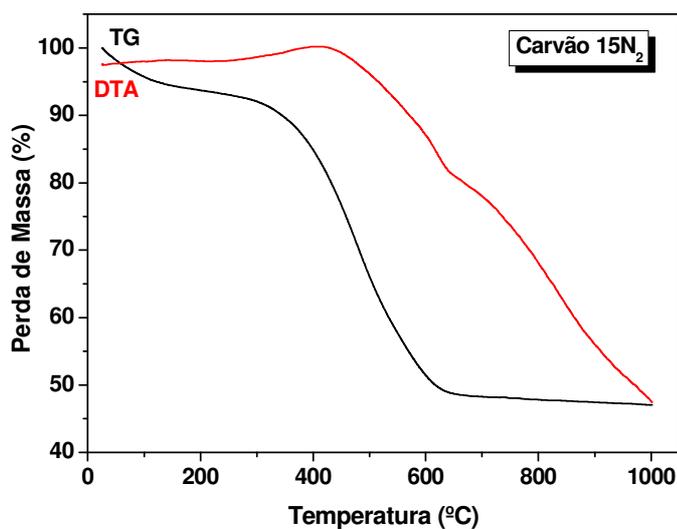
Figura 4.23 – Curvas TG/DTA do carvão de pirólise em diferentes razões de aquecimentos (5/10/15°C min⁻¹) em atmosfera de nitrogênio



(a)



(b)



(c)

Os dados da perda de massa obtidos na curva de TG e DTA do carvão de pirólise com diferentes razões de aquecimento ($5/10/15^{\circ}\text{C min}^{-1}$) em atmosfera de ar sintético estão apresentados na Tabela 4.23.

Tabela 4.23 – Dados da perda de massa obtidos na curva de TG e DTA do carvão de pirólise com diferentes razões de aquecimento ($5/10/15^{\circ}\text{C. min}^{-1}$) em atmosfera de ar sintético

°C/min	Etapa	T_{inicial} (°C)	T_{final} (°C)	T_{pico} (°C)	Δm (%)	TC (%)	DTA	
							T_p (°C)	Transição
5	1 ^a	28	135	53,0	5,0	52,9	353	EXO
	2 ^a	229	484	360	38,6			
	3 ^a	484	651	541	3,6			
10	1 ^a	24,7	144	57,6	3,9	54,2	385	EXO
	2 ^a	242	542	378	38,9			
	3 ^a	543	750	583	3,0			
15	1 ^a	32	62	136	5,3	49,5	420	EXO
	2 ^a	270	408	561	42,2			
	3 ^a	561	770	596	3,0			

A perda de massa apresentada no primeiro evento foi atribuído à vaporização da água volatilização e/ou combustão dos compostos orgânicos presentes no carvão remanescente do processo de conversão (aproximadamente 8% de umidade).

A segunda etapa de decomposição foi o mais representativo em relação à etapa de decomposição da amostra do carvão. Esse aumento, de acordo com o espectro do IV, sugere a presença de grupos carbonilados ligados a metais. O terceiro evento pode ser atribuído à decomposição de fenólicos.

Na curva de DTA, observa-se uma banda exotérmica que podem ser atribuída a decomposição do material orgânico. Esta diferença do DTA entre 5,10 e 15°C min⁻¹ se deve ao fato de que em razões de aquecimentos maiores, esta diferença de temperatura aumenta também.

Observa-se uma pequena perda de massa a partir de 400°C, que se estende até aproximadamente 300°C, uma perda podendo ser atribuída à degradação dos grupos carboxílicos.

Os dados da perda de massa obtidos na curva de TG e DTA do carvão de pirólise com diferentes razões de aquecimentos (5/10/15°C min⁻¹) em atmosfera de nitrogênio, estão apresentados na Tabela 4.24.

Tabela 4.24 – Dados da perda de massa obtidos na curva de TG e DTA do carvão de pirólise com diferentes razões de aquecimentos (5/10/15°C. min⁻¹) em atmosfera de nitrogênio

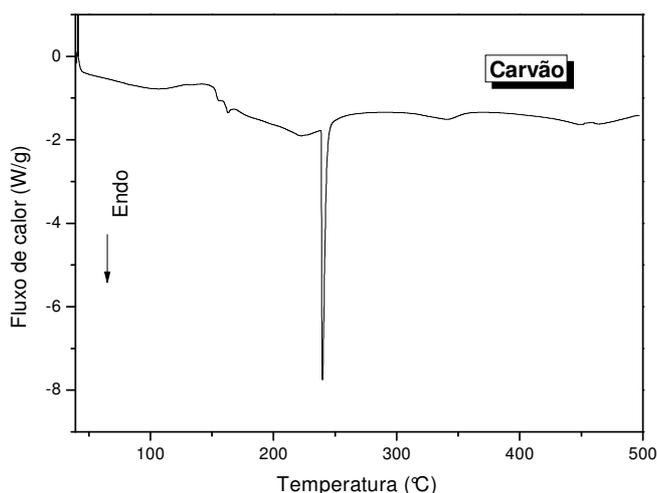
°C/min	Etapa	T _{inicial} (°C)	T _{final} (°C)	T _{pico} (°C)	Δm (%)	TC (%)	DTA	
							T _p (°C)	Transição
5	1 ^a	24	126	50	6,0	48,8	376	EXO
	2 ^a	192	486	380	41,2			
	3 ^a	486	640	515	4,0			
10	1 ^a	23	149	57,5	5,0	52,0	395	EXO
	2 ^a	211	506	391	38,6			
	3 ^a	506	714	555	4,4			
15	1 ^a	27	153	60	5,4	50,6	409	EXO
	2 ^a	258	570	448	37			
	3 ^a	569	787	594	7,0			

Em comparação entre as atmosferas pode-se observar que seus perfis termogravimétricos apresentaram semelhança nas etapas de decomposição, na estabilidade térmica e no resíduo da amostra.

4.10.6 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises de Calorimetria Exploratória (DSC) do carvão de pirólise do Lodo de Esgoto Sanitário foram realizadas com o objetivo de verificar as transições entálpicas ocorridas durante o processo de decomposição da amostra até 500°C em atmosfera de nitrogênio, cujos resultados estão apresentados na Figura 4.24.

Figura 4.24 – Curva DSC do carvão com razão de aquecimento de 10°C/min⁻¹ atmosfera de nitrogênio



Os resultados de DSC apresentados na Figura 4.24, indicam que o carvão de pirólise do LES apresentou um evento endotérmico que ocorreu na temperatura de 239°C com entalpia de 7,6w/g, referente à perda de umidade da existente nos poros do carvão e de grupos funcionais ácidos .

Segundo Maroto-Valer et al. (2004), o primeiro evento correspondendo a dessorção térmica de materiais fisicamente adsorvidos, como vapor d'água, hidrocarbonetos e resíduos de agente ativante, e a segunda transição entálpica de 46, 63 J g⁻¹ na temperatura de 355°C, que pode ser atribuída à decomposição do carvão orgânico, que provavelmente pode ser atribuída a grupos carboxílicos e fenólicos presentes no carvão e confirmado pelo infravermelho.

Capítulo 5

Conclusões



5 CONCLUSÕES

O Lodo de Esgoto Sanitário (LES) necessita de secagem antes de ser aplicado ao processo de conversão à baixa temperatura (CBT) por possuir um alto teor de umidade (52%), o que pode interferir nos resultados do craqueamento. No entanto, o lodo é um resíduo da atividade urbana e sua destinação necessita de cuidados especiais e caracterização detalhada.

Como todo resíduo sólido, o lodo gera custos na destinação final para a estação de tratamento de esgoto (ETE). A vantagem de aplicar o processo de CBT é que pode ser realizada na própria ETE. O processo de CBT gera três produtos com potencial energético, óleo de pirólise, carvão pirolítico e gás de pirólise; e estes podem ser utilizados pela ETE na produção de energia.

O óleo de pirólise possui características que inviabilizam o uso direto como um combustível renovável, alternativo aos derivados do petróleo. No entanto, apresenta outras características químicas tais como a ausência de enxofre e poder calorífico. O biocombustível produzido a partir do LES a 360°C não apresentou boa qualidade porque a esta temperatura não foi fornecida energia suficiente para promover o craqueamento secundário das moléculas, resultando em muito compostos oxigenados. Tal fato acarretou um aumento na viscosidade.

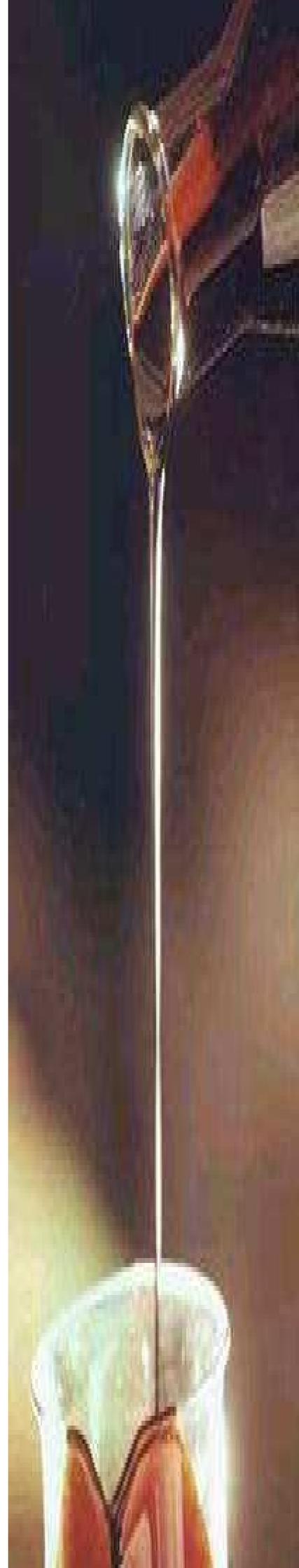
Embora algumas propriedades do bio-óleo produzido através do processo CBT do LES ainda estejam fora das especificações da ANP, ao se pensar em auto-suficiências de comunidades isoladas como principal objetivo do trabalho, tal diferença não é significativa e o produto obtido pode ser utilizado em geradores de energia e máquinas agrícolas sem danos aos motores. Pode-se pensar ainda em misturas com etanol e biodiesel.

Os resultados obtidos do estudo termogravimétrico (TG/DTA) nas três razões de aquecimento 5, 10 e 15°C min⁻¹, mostraram uma estabilidade térmica de 30°C *sobre duas atmosferas (ar sintético e N₂).

Pela análise térmica do óleo de pirólise do lodo pode-se observar que este óleo pode ser craqueado, deixando uma quantidade de resíduo de apenas 0,84% e 1,39%, na atmosfera oxidante e inerte, respectivamente.

Os parâmetros termodinâmicos indicaram que o processo de decomposição do bio-óleo trata-se de um processo não espontâneo.

Sugestões Para futuros Trabalhos



SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Alterar os parâmetros (taxas de aquecimento e tempo de residência do lodo no reator) para aumentar o rendimento do óleo produzido;
- Investigar um sistema de aquecimento mais eficiente, que leve o óleo a temperaturas superiores a 380°C, objetivando obter bio-óleo de melhor qualidade;
- Ativar o carvão de lodo de esgoto de esgoto sanitário empregando técnicas variadas como ativação química com ácido e sais.

Referências



REFERÊNCIAS

ADAM, J.; BLAZSÓ, M.; MÉSZÁROS, E. Pyrolysis of biomass in the presence of A1-MCM-41 type catalysts. **Fuel**, v. 84, n.12-13, p. 1494-1502, 2006

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO – ANP, 2008.

ALPHA, AWWA, WPCF – **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater** 18 ed. Washington, 1995.

ÁLVAREZ, P.; BLANCO, C.; GRANDA, M., The adsorption of chromium (VI) from industrial wastewater by acid and base-activated lignocellulosic residues, **Journal of Hazardous Materials**, 2006.

ANDRADE, T. C. de. Q.; SANTANA, G. C. Biodiesel: oportunidades e desafios. **Revista Bahia Agrícola**, v. 8, n. 1, p. 24-27, 2006.

ANDREOLI, C. V.; FERREIRA, A. C.; JÜRGENSEN, D. Produção e Características dos Biossolos. In: **Uso e Manejo do Lodo de Esgoto na Agricultura**. C. V. Andreoli (org.). PROSAB. Rio de Janeiro, 2007.

ANDREOLI, C. V.; VON SPERLING, M. FERNANDES, F. **Lodo de esgotos: tratamento e disposição final**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG: Companhia de Saneamento do Paraná, 2001.

ARAÚJO, C. R.; MOTHÉ FILHO, H.M.; MOTHÉ, C.C. **Proceedings of the 28th conference of the North American Thermal Analysis Society**. USA, 2000.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Resíduos Sólidos – Classificação – NBR 10.004**. Rio de Janeiro: 1987. 63f.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. NBR (2008).

ASTM D5291, Standard Test Methods for Instrumental Determination of C, H and N in Petroleum Products and Lubricants, **ASTM International**, West Conshohocken, PA, 2007.

ASTM E203, Standard Test Method for Water Using Volumetric Karl Fischer Titration, **ASTM International**, West Conshohocken, PA, 2008.

ASTM D445, Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity), **ASTM International**, West Conshohocken, PA, 2006.

ASTM D4052, Standard Test Method for Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter, **ASTM International**, West Conshohocken, PA, 2002.

AYGÜN, A.; YENISOY-KARAKAS, S.; DUMAN, I., Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and

adsorption properties, Microporous and mesoporous Materials, 66: 189, 2003. In: CAMBUIN, K. B. **Carvão de endocarpo de coco da Baía ativado quimicamente com H₃PO₄ e fisicamente com vapor d'água**: Produção, caracterização e aplicações. Tese de Doutorado em Química. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa-PB, 2009

CAMBUIN, K. B. **Carvão de endocarpo de coco da Baía ativado quimicamente com H₃PO₄ e fisicamente com vapor d'água**: Produção, caracterização e aplicações. Tese de Doutorado em Química. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa-PB, 2009.

BANDOSZ, T. J., Effect of pore structure and surface chemistry of virgin activated carbons on removal of hydrogen sulfide, **Carbon**, 37: 483, 1999.

BAQUERO, M. C.; GIRALDO, L.; MORENO, J. C.; SUÁREZ-GARCÍA, F.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J.M.D., Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 70: 779, 2003.

BARROS, A. J.M. **Estudo da formação de complexos pelo processo de biossorção**. Tese de Doutorado. Universidade Federal da Paraíba – João Pessoa-PB, 2006.

BRASIL. **Lei Nº 11097- 13 janeiro de 2005** . Disponível em:<<http://www.google.com.br>> Acesso em: 20. Nov. 2012.

BAYER, E.; KUTUBUDDIN, M. Low Temperature Conversion of Sludge and Waste to Oil, eds. **Thomekoziensky** K.J. and Loll U., p. 314-318, EF Verlag, Berlin, 1987.

BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL – BEN. **Resultados preliminares ano Base 2006**. Ministério de Minas e energia. Empresa de Pesquisa energética – Rio de Janeiro: EPE, 2007.

BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL – BEM. **Resultados Preliminares do ano base 2006**. Ministério de Minas e energia. Empresa de Pesquisa energética – Rio de Janeiro: EPE, 2007.

BRAMMER, E. A.; BREM, G. A novel thermogravimetric vortex reactor for the determination of the primary decomposition rate of biomass . **Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion**. Ed. By A. V. Bridgwater, D. G.B. Boock, ISBN 1- 872691-97-8 pp. 1115-1124, 2007.

BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical engineering Journal**, v. 92, n. 2-3, p. 87-102, 2003.

BRIDGWATER, A.V. **Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook**, v. 3, CPL Press, Newbury, UK, 2005.

BOOCOOCK D. G.B., KONAR, S. K, MACKAY A., CHEUNG P.T.C., LIU, J. "Fuels and chemicals from sewage-sludge. 2. The production os alkanes and alkenes by pyrolysis of triglycerides over activated alumina". **Fuel** 71: (11), 1291-1297. 1992.

BROW, R. C. Biomassa refineries based on hybrid termochemical-biological processing. In: **KAMM, B. GRUBER, P. R. KAMM, M. Biorefineries – industrial processes and produtcts.** v. 1. Willey-vch verlag GmbH & Co. KgaA, Weiteim, Germany, 2006.

CHEN, G.; ANDRIES, J.; SPLIETHOFF, H. Catalytic pyrolysis of biomass for hydrogen rich fuel gas production. **Energy Conversion and Management**, 44, p. 2289-2296, 2003.

CHIARAMONTI, D.; OASMAA, A. SOLANTAUSTA, Y. Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass. Renewable and Sustainable **Energy Reviews**, 11, n.6.p. 1056-1086, 2007.

COATS, A. W.; REDFERN, P. **Nature**, 1964.

CORTEZ, L.A. B.: LORA, E.E. S.; GOMES, E. O. (org.) **Biomassa para energia.** Campina: Unicamp, 2009, p. 333-351.

DIEBOLD J.P. A review of the chemical and physical mechanisms of the storage stability of fast pyrolysis bio-oi. (2000). Disponível em: <http://webdev.its.iastate.edu/webnews/data/site_biorenew_reading/19/web-newsfilefield_file/ReviewOfMechanisms.pdf> . Acessado em 03.10.2011.

DEMIRBAS, A.; ARIN, G. An overview of biomass pyrolysis. **Energy Sources**, 2009.

DOMINGUEZ, A. ; MENENDEZ, J.A. INGUANZO, M.; PIS, J. J. Investigation into the characterisitic of oil produced from microware pyrolysis of sewage sludge. **Fuel Processo Technol**, p, 889 -1020, 2005.

DOMINGUEZ, A. ; MENENDEZ, J.A.; PIS, P.P. Hydrogen rich fuel gas production from the pyrolysis of west sewage sludge at higt temperature. **Journal of analytical and Applied Pyrolysis**, 77, p.127-132, 2006.

DO, D.D.; DO, H.D., GCMC-surface area of carbonaceous materials with N2 and Ar adsorption as an alternative to the classical BET method, **Carbon**, **43: 2112, 2005**. In: CAMBUIN, K. B. **Carvão de endocarpo de coco da Baía ativado quimicamente com H₃PO₄ e fisicamente com vapor d'água: Produção, caracterização e aplicações.** Tese de Doutorado. Pós-Graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa-PB, 2009.

DOSHI, V. A.; VULTHALURU, H. B. BASTOW, T. Investigations into the control of odour na viscosity of biomass oil derived fron pyrolysis of sewage sludge. **Fuel Preocessing Techonology**, p. 866-885, 2003.

ERHAN, S. Z. **Industrial Uses of Vegetable Oils.** AOCS: Illinois, 2005.

FERNANDES, J. S. **Catalisadores de paládio suportado em carvão ativado para produção de biocombustíveis**. Dissertação de Mestrado em Química. Programa de Pós-Graduação – Universidade Federal da Paraíba, 2011.

FIGUEIREDO, A. L. Pirólise termoquímica de pós de coco seco em um reator de cilindro rotativo para produção de bio-óleo. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte – Natal, 2011. In: PEDROZA, M. M. **Bio-óleo e biogás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo**. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN. Natal-RN, 2011.

FONTES, L. A. O. **Desenvolvimento de uma unidade pirolítica com reator de cilindro rotativo**: obtenção de bio-óleo. Tese de Doutorado em Ciências e Engenharia de Petróleo. Universidade Federal do Rio Grande do Norte - Natal, 2011.

FONTS, J.; KUOPPOLA, E.; OASMAA, A. Physicochemical properties of product liquid from pyrolysis of sewage sludge. **Energy & Fuel**, 23, p.4121-4128, 2009.

FONTS, L. AZUARA, M. G.E.A. MURILLO, M. B. Study of the pyrolysis liquids obtained from different sewage sludge. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, 85, p. 184-191, 2009.

FULLANA, A. CONTRERAS, J. A. STRIEBICH, R.C.; SIDHU; SUKH S. Multidimensional GC/ms analysis of pyrolytic oils. **J.Anal. Appl. Pyrolysis** 74 (2005) 315-326p.

GARN, P. D. **Thermochimica Acta**, 2003.

GASCÓ, G.; CUETO, M. J.; MÉNDEZ, M. J. A. **J. Anal. Appl. Pyrolysis** 80 (2007) 496–501.

GIRGIS, B. S.; EL-HENDAWY, A. A, Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid, **Microporous and Mesoporous Materials**, 52: 105, 2002.

GOLDSTEIN, I.S. Organic Chemicals from Biomass. **CRC Press** 1. ed., p. 30-150, 1980.

GONÇALVES, M. **Preparação de carvão ativado e impregnação com ferro ou cromo para aplicações em processos de descontaminação ambiental**. Tese de Doutorado em Agroquímica. Minas Gerais, 2008.

GRATUITO, M. K. B.; PANYATHANMAPORN, T.; CHUMNANKLANG, R. A.; SIRINUNTAWITTAYA, N.; DUTTA, A., Production of activated carbon from coconut Shell: Optimization using response surface methodology, *Bioresource Technology*, 2007. In: CAMBUIN, K. B. **Carvão de endocarpo de coco da Baía ativado quimicamente com H₃PO₄ e fisicamente com vapor d'água**: Produção, caracterização e aplicações. Tese de Doutorado. em Química. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa-PB, 2009.

GUO, Y.; ROCKSTRAW, D. A., Activated carbons prepared from rice hull by one step phosphoric acid activation, *Microporous and Mesoporous Materials*, 100: 12, 2007. In: CAMBUIN, K. B. **Carvão de endocarpo de coco da Baía ativado quimicamente com H₃PO₄ e fisicamente com vapor d'água: Produção, caracterização e aplicações**. Tese de Doutorado em Química. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa-PB, 2009.

GUO, J.; LUA, A. C., Effect of surface chemistry on gas-phase adsorption by activated carbon prepared from oil-palm stone with pre-impregnation, **Separation and Purification Technology**, 18: 47, 2000.

HERMMINGER, V.; HOHME, G. **Clorimetry-Fundamentals and Practice**. Verlag-Chemie, Basel 1984.

HANNA M. F.; BIORESOUR, M. A. **Technol**, p.70, 1999.

HUBER, G. W. IBORRA,S.; CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering. **Chemical Reviews**, v. 1006, n.9, 2006. p. 4044 -4098.

HOLANDA, A. **Cadernos de altos estudos: Biodiesel e inclusão social**. Brasília: Câmara dos Deputados, Coordenação de publicação, 2004.

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**, v. 63, p. 209-222, 2001.

KALYUZHNYI, S.; VEEKEN, A. & HAMELERS, B. Two-particle model of anaerobic solid state fermentation. **Water Science Technology**, 2000; v. 41, n.3. p. 43-50.

KIM, Y.; PARKER, W.; BIORESOUR. **Technol**. 2008, p. 99, 1409.

LEUCH, L. M.; BANDOSZ, T. J., The role of water and surface acidity on the reactive adsorption of ammonia on modified activated carbons, **Carbon**, 45: 568, 2007.

LIMA, M. da C. S. **Alternativa de tratamento biológico de resíduos líquidos de elevada carga poluidora**. Dissertação de Mestrado em Desenvolvimento e meio Ambiente – UFPB/UEPB/PRODEMA, Campina Grande, 2002.

LOPES, W. S. **Biodigestão Anaeróbia de Resíduos Sólidos**. 2000. 66f. Dissertação de Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente – UFPB/UEPB/PRODEMA, Campina Grande, 2000.

LUENGO, A. L.; FELFLI, F. E.E.; BEZZON, G. (org) Pirólise e torrefação de biomassa (2000). In: CORTEZ, L.A. B.: LORA, E.E. S.; GOMES, E. O. (org.) **Biomassa para energia**. Campina: Unicamp, 2009, p. 333-351.

LUTZ, H.; ROMEIRO, G.A.; DAMASCENO, R.N.; KUTUBUDDIN, M.; BAYER, E. Low temperature conversion of some brazilian municipal and industrial sludges. **Bioresource Technology**, v. 74, p. 103-107, 2000.

MACHADO, L. D. B. Caderno Didático sobre Clorimetria Exploratória diferencial aplicada ao Estudo de Polímeros. **Congresso Brasileiro de Polímeros** (ABPol, Ba/Br, 2003).

MAROTO-VALER, M.; DRANCA, I.; LUPASCU, T., Effect of adsorbate polarity on thermodesorption profiles from oxidized and metal-impregnated activated carbons, **Carbon**, 42: 2655, 2004.

MEESRI C.; MOGHTADERI B. Lack of synergetic effects in the pyrolytic characteristics of woody biomass / coal blends under low and high heating rate regimes. **Biomass and Bioenergy**, v. 23, p. 55-66, 2002.

MENEDEZ, J.A. ; INGUANZO, M. DOMINGUEZ, A.; PIS, P.P. Microwave pyrolysis of sewage sludge: analysis of the gas fraction. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 71, p. 657-667, 2005.

MENEGHETTI, S. M. P. **Dissertação de mestrado**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1996.

MESA, J. M. ROCHA, J. D. Pirólise rápida em leito fluidizado: uma opção de transformar biomassa em energia limpa. **Revista Analytica**, n. 4. p. 32-36, 2003.

METCALF; EDDY, INC. **Wastewater engineering – treatment, disposal and reuse**. New York, McGraw-Hill, 2002.

MIKI, M. K; ANDRIGUETI, E. J; SOBRINHO, P. A. Tratamento da fase sólida em estações de tratamento de esgotos. In: TSUTIYA, M. T.; COMPARINI, J. B.; JORDÃO, E. P. **Tratamento de esgotos domésticos**. Rio de Janeiro: ABES, 2004.

MOCELIN, C. **Obtenção de óleo combustível a partir de lodo de esgoto sanitário oriundo de reatores de anaeróbios (RALFs)**. Trabalho de diplomação, Curitiba, 2002.

MOCELIN, C. ASSIS, L.M. TELES, C. R. LANÇAS, F. M. Óleo combustível obtido de lodo de esgoto sanitário. **I Simpósio Latino Americano sobre Biossólidos** – São Paulo, 2003.

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.; PITTMAN, C.U.; STEELE, P.H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil – A critical Review. **Energy & Fuels**, v. 20, p. 848-889, 2006.

MORENO-CASTILLA, C., Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, **Carbon**, 42: 83, 2004.

MOTHÉ, C.G.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de materiais**. São Paulo: Editora, 2010.

NASCIMENTO, M. S. **Tratamento conjugado de resíduos sólidos e líquidos**. Relatório de PIBIC/CNPq/UEPB, 2001.

OASMAA, A.; MEIER, D. Norms and Standard for Fast Pyrolysis Liquids. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 73, p. 323-334, 2005.

OYA, A.; IU, W.G., Deodorization performance of charcoal particles loaded with orthophosphoric acid against ammonia and trimethylamine, **Carbon**, 40: 1391, 2002.

PARK, H. J. DONG, J. I. JEON, J. Conversion of the pyrolitic vapor of radiata pine over zeolites. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 13, n.2, p. 182-189, 2007.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Tecbio: Fortaleza-CE, 2003.

PEDROZA, M. M. **Bio-óleo e biogás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo**. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN. Natal-RN, 2011.

PAKULA, M.; WALEZYK, M.; BINIAK, S.; SWIATKOWSKI, A., Electrochemical and FTIR studies of the mutual influence of lead (II) or iron (III) and phenol on their adsorption from aqueous acid solution by modified activated carbon, **Chemosphere**, 69: 209, 2007.

PUZIY, A. M.; PODDUBNAYA, O. I.; ALONSO, A. M., Surface chemistry of phosphorous-containing carbons of lignocellulosic origin, **Carbon**, 43: 2857, 2005. In: CAMBUIN, K. B. **Carvão de endocarpo de coco da Baía ativado quimicamente com H₃PO₄ e fisicamente com vapor d'água: Produção, caracterização e aplicações**. Tese de Doutorado. Pós-Graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa-PB, 2009.

PUZIY, A. M.; PODDUBNAYA, O. I.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; CASTRO-MUNIZ, A.; SUÁREZ-GARCÍA, F.; TASCÓN, J. N. D., Oxygen and phosphorus enriched carbons from lignocellulosic material, **Carbon**, 45: 1941, 2007.

QUIRINO, R. L. Dissertação de mestrado. Universidade de Brasília-DF, 2006.

RADHIKA, M.; PALANIVELU, K., Adsorptive removal of chlorophenols from aqueous solution by low cost adsorbent—Kinetics and isotherm analysis, **Journal of Hazardous Materials**, B138, 116, 2006.

REMÍGIO, A. F. N. **Estudo do processo de tratamento aeróbio conjugado de resíduos sólidos orgânicos**. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Civil) – UFPB, Campina Grande, 2001.

ROCHA, J.D. ; ROCHA, M.P.G. D. (org.) **Uso da biomassa para produção de energia na indústria brasileira**. Campinas – SP: Unicamp, 2005.

ROMEIRO, G.A.; VIEIRA, G.E.G.; SELLA, S.M.; DAMASCENO, R.N.; PEREIRA, R.G. Low temperature conversion (LTC) – An alternative method to treat sludge generated in an industrial wastewater treatment station – Batch and continuous process comparison, **Bioresource Technology**, v. 100, p. 1544–1547, 2009.

SANTOS, A. L. F. **Produção de bio-óleo a partir do craqueamento térmico de gorduras residuais derivados de biomassa animal e vegetal**. Dissertação de mestrado. Universidade de Brasília-DF, 2007.

SCHWAB, A. W.; DYKSTRA, G. J.; SELKE, E.; SORENSON, S. C.; PRYDE, E. H. J. Am. **Oil Chem. Soc.** 1988, 65, 1781.

SHEN, L. ZHANG, D. Low-temperature pyrolysis of sewage sludge and putrescible garbage for fuel oil production. **Fuel**, 2003 -1-7p.

SJOSTROM, E.; ALLEN, R. Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping, and Papermaking, **Springer**, Berlin, New York, 1999.

SILVA, R. V. S., **Estudo e tratamento catalítico do óleo de pirólise de lodo de esgoto**. Dissertação de Mestrado em Química Orgânica – Universidade Federal Fluminense (UFF), 2010, 162f.

SOLTES, E.J., T.J. ELDER: Pyrolysis, Organic from Biomass. C:R:C: **Press, Boca Raton**, Florida, p. 63, 1983.

SUAREZ, P. A. Z. E. **Energia para o Mercosul**: Prêmio MERCOSUL de Ciência e Tecnologia, UNESCO, RECYT, MCT, 2007.

VAN HAANDEL, A. C. **Tratamento Anaeróbio de Esgotos**: Manual para Regiões de clima quente. Campina Grande: Departamento de Engenharia Civil – Universidade Federal da Paraíba – UFPB, 2004.

VAN VOORNEBURG, F.; VAN VEEN, H. J. Treatment and disposal of municipal sludge in the Netherlands. **Journal of the Institution of Water and**, 2006.

VIEIRA, G. E. G. Fontes alternativas de Energia – Processo aperfeiçoado de Conversão Térmica. Tese de Doutorado. Universidade Federal Fluminense, 2004. process comparison. **Bioresource Technology**, 100, p. 1544-1547, 2009.

VIEIRA, G. E. G.; ROMEIRO, G. A.; SELLA, S. M.; DAMASCENO, R. N.; PEREIRA, R. G. Low temperatures conversion (LTC) – Na alternative method to treat sludge generated in na industrial wasterwater treatmente station – Batch anda continuous process comparison. **Bioresource Technology**, 100, p. 1544-1547, 2009.

VIGLIANO, R. **Brasil Energia**, v. 1. ano 3, jul. 2003, p. 274, 54.

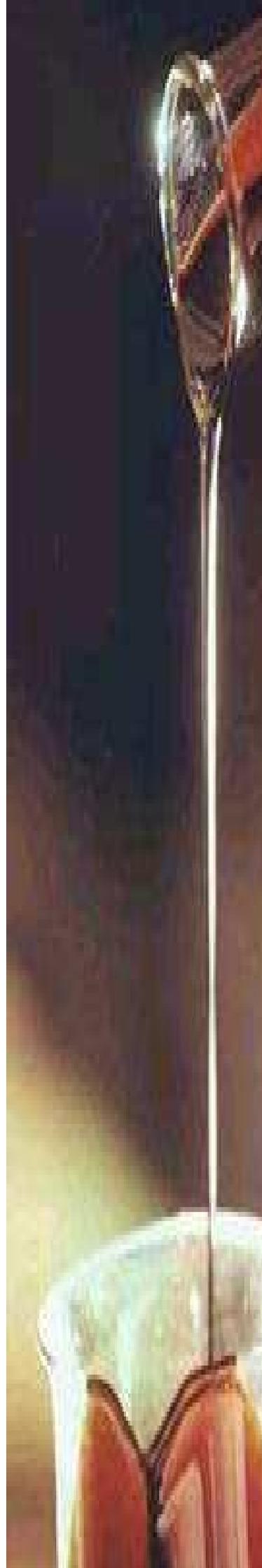
WEBBER, M. D.; SHAMES, A. **Land utilization of sewage**: a discussion paper. Expert Commitee on soil and water management. Toronto, 2008.

YOSHIDA, M. I. **Cinética e mecanismo de reação de decomposição térmica no estado sólido**: Influências e variações estruturais no ligante sobre os parâmetros cinéticos, Tese de Doutorado, ICEx-UFMG, Belo Horizonte, 2003.

ZANZI, R. SJÖSTRÖM, K. BJÖRNBOM, E. **Biomass e Bioenergy**. São Paulo, 2002.

ZSAKÓ, J. Kinetic analysis of thermogravimetric data. **Journal of Physical Chemistry**, 72 (7) (1996).

Anexo



ANEXO – Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005**CÂMARA DOS DEPUTADOS**

Centro de Documentação e Informação

Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nºs 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências.

O PRESIDENTE DA REPÚBLICA

Faço saber que o Congresso Nacional decreta e eu sanciono a seguinte Lei:

Art. 1º. O art. 1º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, passa a vigorar acrescido do inciso XII, com a seguinte redação:

"Art. 1º

XII - incrementar, em bases econômicas, sociais e ambientais, a participação dos biocombustíveis na matriz energética nacional." (NR)

Art. 2º Fica introduzido o biodiesel na matriz energética brasileira, sendo fixado em 5% (cinco por cento), em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional.

§ 1º O prazo para aplicação do disposto no caput deste artigo é de 8 (oito) anos após a publicação desta Lei, sendo de 3 (três) anos o período, após essa publicação, para se utilizar um percentual mínimo obrigatório intermediário de 2% (dois por cento), em volume.

§ 2º Os prazos para atendimento do percentual mínimo obrigatório de que trata este artigo podem ser reduzidos em razão de resolução do Conselho Nacional de Política Energética - CNPE, observados os seguintes critérios:

I - a disponibilidade de oferta de matéria-prima e a capacidade industrial para produção de biodiesel;

II - a participação da agricultura familiar na oferta de matérias- primas;

III - a redução das desigualdades regionais;

IV - o desempenho dos motores com a utilização do combustível;

V - as políticas industriais e de inovação tecnológica.

§ 3º Caberá à Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP definir os limites de variação admissíveis para efeito de medição e aferição dos percentuais de que trata este artigo.

§ 4º O biodiesel necessário ao atendimento dos percentuais mencionados no caput deste artigo terá que ser processado, preferencialmente, a partir de matérias-primas produzidas por agricultor familiar, inclusive as resultantes de atividade extrativista. (Parágrafo acrescido pela Lei nº 11.116, de 18/5/2005).

Art. 3º O inciso IV do art. 2º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, passa a vigorar com a seguinte redação:

"Art. 2º

 IV - estabelecer diretrizes para programas específicos, como os de uso do gás natural, do carvão, da energia termonuclear, dos biocombustíveis, da energia solar, da energia eólica e da energia proveniente de outras fontes alternativas;
"(NR)

Art. 4º O art. 6º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, passa a vigorar acrescido dos incisos XXIV e XXV, com a seguinte redação:

"Art. 6º

 XXIV - Biocombustível: combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil;
 XXV - Biodiesel: biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil." (NR)

Art. 5º O Capítulo IV e o caput do art. 7º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, passam a vigorar com a seguinte redação:

"CAPÍTULO IV
 DA AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E
 BIOCOMBUSTÍVEIS

Art. 7º Fica instituída a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP, entidade integrante da Administração Federal Indireta, submetida ao regime autárquico especial, como órgão regulador da indústria do petróleo, gás natural, seus derivados e biocombustíveis, vinculada ao Ministério de Minas e Energia.
 " (NR)

Art. 6º O art. 8º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, passa a vigorar com a seguinte redação:

"Art. 8º A ANP terá como finalidade promover a regulação, a contratação e a fiscalização das atividades econômicas integrantes da indústria do petróleo, do gás natural e dos biocombustíveis, cabendo-lhe:
 I - implementar, em sua esfera de atribuições, a política nacional de petróleo, gás natural e biocombustíveis, contida na política energética nacional, nos termos do Capítulo I desta Lei, com ênfase na garantia do suprimento de derivados de petróleo, gás natural e seus derivados, e de biocombustíveis, em todo o território nacional, e na proteção dos

interesses dos consumidores quanto a preço, qualidade e oferta dos produtos;

.....
 VII - fiscalizar diretamente, ou mediante convênios com órgãos dos Estados e do Distrito Federal, as atividades integrantes da indústria do petróleo, do gás natural e dos biocombustíveis, bem como aplicar as sanções administrativas e pecuniárias previstas em lei, regulamento ou contrato;

.....
 IX - fazer cumprir as boas práticas de conservação e uso racional do petróleo, gás natural, seus derivados e biocombustíveis e de preservação do meio ambiente;

.....
 XI - organizar e manter o acervo das informações e dados técnicos relativos às atividades reguladas da indústria do petróleo, do gás natural e dos biocombustíveis;

.....
 XVI - regular e autorizar as atividades relacionadas à produção, importação, exportação, armazenagem, estocagem, distribuição, revenda e comercialização de biodiesel, fiscalizando-as diretamente ou mediante convênios com outros órgãos da União, Estados, Distrito Federal ou Municípios;

XVII - exigir dos agentes regulados o envio de informações relativas às operações de produção, importação, exportação, refino, beneficiamento, tratamento, processamento, transporte, transferência, armazenagem, estocagem, distribuição, revenda, destinação e comercialização de produtos sujeitos à sua regulação;

XVIII - especificar a qualidade dos derivados de petróleo, gás natural e seus derivados e dos biocombustíveis." (NR)

Art. 7º A alínea d do inciso I e a alínea f do inciso II do art. 49 da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, passam a vigorar com a seguinte redação:

"Art. 49.

I -

.....
 d) 25% (vinte e cinco por cento) ao Ministério da Ciência e Tecnologia, para financiar programas de amparo à pesquisa científica e ao desenvolvimento tecnológico aplicados à indústria do petróleo, do gás natural e dos biocombustíveis;

II -

.....
 f) 25% (vinte e cinco por cento) ao Ministério da Ciência e Tecnologia, para financiar programas de amparo à pesquisa científica e ao desenvolvimento tecnológico aplicados à indústria do petróleo, do gás natural e dos biocombustíveis.

..... " (NR)

Art. 8º O § 1º do art. 1º da Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, passa a vigorar com a seguinte redação:

"Art. 1º

§ 1º O abastecimento nacional de combustíveis é considerado de utilidade pública e abrange as seguintes atividades:

I - produção, importação, exportação, refino, beneficiamento, tratamento, processamento, transporte, transferência, armazenagem, estocagem, distribuição, revenda, comercialização, avaliação de conformidade e certificação do petróleo, gás natural e seus derivados;

II - produção, importação, exportação, armazenagem, estocagem, distribuição, revenda, comercialização, avaliação de conformidade e certificação do biodiesel;

III - comercialização, distribuição, revenda e controle de qualidade de álcool etílico combustível.

....." (NR)

Art. 9º Os incisos II, VI, VII, XI e XVIII do art. 3º da Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, passam a vigorar com a seguinte redação:

"Art. 3º

II - importar, exportar ou comercializar petróleo, gás natural, seus derivados e biocombustíveis em quantidade ou especificação diversa da autorizada, bem como dar ao produto destinação não permitida ou diversa da autorizada, na forma prevista na legislação aplicável: Multa - de R\$ 20.000,00 (vinte mil reais) a R\$ 5.000.000,00 (cinco milhões de reais);

VI - não apresentar, na forma e no prazo estabelecidos na legislação aplicável ou, na sua ausência, no prazo de 48 (quarenta e oito) horas, os documentos comprobatórios de produção, importação, exportação, refino, beneficiamento, tratamento, processamento, transporte, transferência, armazenagem, estocagem, distribuição, revenda, destinação e comercialização de petróleo, gás natural, seus derivados e biocombustíveis: Multa - de R\$ 20.000,00 (vinte mil reais) a R\$ 1.000.000,00 (um milhão de reais);

VII - prestar declarações ou informações inverídicas, falsificar, adulterar, inutilizar, simular ou alterar registros e escrituração de livros e outros documentos exigidos na legislação aplicável, para o fim de receber indevidamente valores a título de benefício fiscal ou tributário, subsídio, ressarcimento de frete, despesas de transferência, estocagem e comercialização: Multa - de R\$ 500.000,00 (quinhentos mil reais) a R\$ 5.000.000,00 (cinco milhões de reais);

XI - importar, exportar e comercializar petróleo, gás natural, seus derivados e biocombustíveis fora de especificações técnicas, com vícios de qualidade ou quantidade, inclusive aqueles decorrentes da disparidade com as indicações constantes do recipiente, da embalagem ou rotulagem, que os tornem impróprios ou inadequados ao consumo a que se destinam ou lhes diminuam o valor: Multa - de R\$ 20.000,00 (vinte mil reais) a R\$ 5.000.000,00 (cinco milhões de reais);

XVIII - não dispor de equipamentos necessários à verificação da qualidade, quantidade estocada e comercializada dos produtos derivados de petróleo, do gás natural e seus derivados, e dos biocombustíveis: Multa - de R\$ 5.000,00 (cinco mil reais) a R\$ 50.000,00 (cinquenta mil reais)." (NR)

Art. 10. O art. 3º da Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, passa a vigorar acrescido do seguinte inciso XIX:

"Art. 3º

XIX - não enviar, na forma e no prazo estabelecidos na legislação aplicável, as informações mensais sobre suas atividades: Multa - de R\$ 20.000,00 (vinte mil reais) a R\$ 1.000.000,00 (um milhão de reais)." (NR)

Art. 11. O art. 5º da Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, passa a vigorar com a seguinte redação:

"Art. 5º Sem prejuízo da aplicação de outras sanções administrativas, a fiscalização poderá, como medida cautelar:

I - interditar, total ou parcialmente, as instalações e equipamentos utilizados se ocorrer exercício de atividade relativa à indústria do petróleo, gás natural, seus derivados e biocombustíveis sem a autorização exigida na legislação aplicável;

II - interditar, total ou parcialmente, as instalações e equipamentos utilizados diretamente no exercício da atividade se o titular, depois de outorgada a autorização, concessão ou registro, por qualquer razão deixar de atender a alguma das condições requeridas para a outorga, pelo tempo em que perdurarem os motivos que deram ensejo à interdição;

III - interditar, total ou parcialmente, nos casos previstos nos incisos II, VI, VII, VIII, IX, XI e XIII do art. 3º desta Lei, as instalações e equipamentos utilizados diretamente no exercício da atividade outorgada;

IV - apreender bens e produtos, nos casos previstos nos incisos I, II, VI, VII, VIII, IX, XI e XIII do art. 3º desta Lei.

....." (NR)

Art. 12. O art. 11 da Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, passa a vigorar acrescido do seguinte inciso V:

"Art. 11. A penalidade de perdimento de produtos apreendidos na forma do art. 5º, inciso IV, desta Lei, será aplicada quando:

V - o produto apreendido não tiver comprovação de origem por meio de nota fiscal.

....."
(NR)

Art. 13. O caput do art. 18 da Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, passa a vigorar com a seguinte redação:

"Art. 18. Os fornecedores e transportadores de petróleo, gás natural, seus derivados e biocombustíveis respondem solidariamente pelos vícios de qualidade ou quantidade, inclusive aqueles decorrentes da disparidade com as indicações constantes do recipiente, da embalagem ou rotulagem, que os tornem impróprios ou inadequados ao consumo a que se destinam ou lhes diminuam o valor.

....."
(NR)

Art. 14. O art. 19 da Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, passa a vigorar com a seguinte redação:

"Art. 19. Para os efeitos do disposto nesta Lei, poderá ser exigida a documentação comprobatória de produção, importação, exportação, refino, beneficiamento, tratamento, processamento, transporte, transferência, armazenagem, estocagem, distribuição, revenda, destinação e comercialização dos produtos sujeitos à regulação pela ANP." (NR)

Art. 15. O art. 4º da Lei nº 10.636, de 30 de dezembro de 2002, passa a vigorar acrescido do seguinte inciso VII:

"Art. 4º
.....
VII - o fomento a projetos voltados à produção de biocombustíveis, com foco na redução dos poluentes relacionados com a indústria de petróleo, gás natural e seus derivados.
....." (NR)

Art. 16. (VETADO)

Art. 17. (VETADO)

Art. 18. Esta Lei entra em vigor na data de sua publicação.

Brasília, 13 de janeiro de 2005; 184º da Independência e 117º da República.

LUIZ INÁCIO LULA DA SILVA
Luiz Paulo Teles Ferreira Barreto
Dilma Vana Rousseff