

**Micropirólise rápida do lodo de esgoto anaeróbio da ETE Mangueira
(Recife - PE)****Fast micropyrolysis of anaerobic sewage sludge from WWTP Mangueira
(Recife - PE)**

DOI:10.34115/basrv4n3-003

Recebimento dos originais: 09/04/2020

Aceitação para publicação: 04/05/2020

Shyrlane Torres Soares VerasDoutora em Engenharia Civil pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) e em Microbiologia pela *Universidad Autónoma de Madrid* (UAM)

Instituição atual: Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Laboratório de Saneamento Ambiental, Avenida Acadêmico Hélio Ramos, s/n, Cidade Universitária. CEP 50740-530, Recife-PE, Brasil.

E-mail: shyrlane.veras@gmail.com

Ingridd Ayslane Torres de Araújo Ribeiro

Doutoranda em Bioquímica e Fisiologia pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)

Instituição atual: Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Bioquímica, Laboratório de Produtos Naturais, Avenida da Engenharia, s/n, Cidade Universitária. CEP: 50670-420, Recife - PE, Brasil.

E-mail: ingridd.torres@hotmail.com

José Geraldo de Andrade Pacheco Filho

Doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) e Professor Titular na Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)

Instituição atual: Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química, Laboratório de Tecnologias Limpas, Rua Artur de Sá, s/n, Cidade Universitária. CEP50740-521, Recife-PE, Brasil.

E-mail: geraldo.ufpe@gmail.com

RESUMO

Existem várias técnicas para o aproveitamento do lodo de esgoto, embora nem todas permitam um uso adequado deste resíduo e/ou apresentem limitações. Como o lodo de esgoto possui grande quantidade de matéria orgânica em sua composição, ele pode ser utilizado como fonte de energia ou como matéria-prima na obtenção de novos produtos. O foco deste estudo foi analisar os principais compostos obtidos com a micropirólise rápida do lodo de esgoto anaeróbio proveniente da ETE Mangueira (Recife-PE, Brasil), comparando-os com os produtos pirolíticos reportados na literatura bem como suas possíveis aplicações. Os testes foram feitos em duplicata em um micropirolisador acoplado a um cromatógrafo GC-MS a 450°C, 600°C e 750°C. Compostos como hidrocarbonetos, álcoois, cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos, nitrilas, fenóis, aromáticos nitrogenados e, em menor quantidade, amidas, ésteres, éteres e aminas foram identificados. Estes compostos podem ser destinados para a produção de biocombustíveis, como é o caso dos hidrocarbonetos, álcoois, ácidos carboxílicos, éteres e ésteres; ou podem ser removidos e aplicados na fabricação de novos

produtos, como fármacos, solventes e resinas, por exemplo. Portanto, o uso do lodo de esgoto como biomassa no processo de pirólise pode ser uma alternativa em potencial tanto para a questão da destinação final desse resíduo como para obtenção de compostos com valor comercial.

Palavras-chave: py-GC/MS; lodo de esgoto; aproveitamento de resíduos; biocombustíveis; compostos com valor agregado.

ABSTRACT

There are several techniques for using sewage sludge, although not all of them allow an adequate use of this waste and / or have limitations. As the sewage sludge has a large amount of organic matter in its composition, it can be used as an energy source or as a raw material in obtaining new products. The focus of this study was to analyze the main compounds obtained with the rapid micropyrolysis of anaerobic sewage sludge from ETE Mangueira (Recife-PE, Brazil), comparing them with the pyrolytic products reported in the literature as well as their possible applications. The tests were performed in duplicate on a micropyrolyzer coupled to a GC-MS chromatograph at 450 ° C, 600 ° C and 750 ° C. Compounds such as hydrocarbons, alcohols, ketones, aldehydes, carboxylic acids, nitriles, phenols, nitrogenous aromatics and, to a lesser extent, amides, esters, ethers and amines were identified. These compounds can be used for the production of biofuels, such as hydrocarbons, alcohols, carboxylic acids, ethers and esters; or they can be removed and applied in the manufacture of new products, such as drugs, solvents and resins, for example. Therefore, the use of sewage sludge as biomass in the pyrolysis process can be a potential alternative both for the question of the final destination of this waste and to obtain compounds with commercial value.

Keywords: py-GC / MS; sewage sludge; use of waste; biofuels; compounds with added value.

1. INTRODUÇÃO

Entre as alternativas emergentes para o aproveitamento de resíduos orgânicos, a pirólise tem atraído atenção por fornecer a possibilidade de otimizar as condições do processo visando a obtenção de produtos desejados (DOMÍNGUEZ et al., 2008; ZHANG et al., 2020). A pirólise do lodo de esgoto fornece uma mistura de compostos que normalmente são identificados através da cromatografia gasosa associada à espectroscopia de massa (GC/MS). Contudo, existem outros métodos para identificação e quantificação dos compostos, como apresentado e discutido por Staš et al. (2020). Como o lodo é constituído principalmente de materiais orgânicos não-digeridos (ex. celulose), compostos inorgânicos e constituintes microbiológicos (proteínas, carboidratos, lipídeos e ácidos nucleicos), sua degradação térmica permite a obtenção de produtos como: hidrocarbonetos (alifáticos e aromáticos), compostos fenólicos, ácidos carboxílicos, nitrilas, aminas, cetonas, álcoois, aldeídos, ésteres e éteres (SÁNCHEZ et al., 2009; TSAI et al., 2009).

A pirólise é um processo endotérmico e, ao utilizar a biomassa juntamente com a energia inicial requerida, fornece três frações de produtos: gasosa, líquida e sólida. Zhang et al. (2011) mostraram que a parte gasosa é composta principalmente por: H_2 , CO , CO_2 , CH_4 e, em menor quantidade, hidrocarbonetos leves (C_2-C_3), os quais são destinados a produção de calor e geração de energia. De acordo com Sánchez et al. (2009), esses gases também podem ser aplicados na produção de energia para o próprio processo ou para promover a secagem de matérias-primas. A produção de hidrogênio é destacada em alguns estudos assim como sua produção associada ao monóxido de carbono na forma de gás de síntese. Estes mesmos autores ressaltam a utilização da energia proveniente do hidrogênio em substituição à dos combustíveis fósseis, visto que o mesmo apresenta energia em torno de 2,75 vezes maior que a dos hidrocarbonetos (TYAGI; LO, 2013).

A fração líquida é representada pelo bio-óleo, que por sua vez apresenta uma mistura complexa de compostos. Ele pode ser facilmente armazenado, transportado e empregado como combustível líquido ou diesel e aplicado em diversos fins como: fornos, caldeiras e motores para produção de calor e energia (POKORNA et al., 2009). Além disso, o produto líquido pode ser destinado para produção de (i) adesivos; (ii) resinas; (iii) açúcares anidro, como o levoglucosan, que é utilizado na fabricação de fármacos (STAŠ et al., 2020); (iv) surfactantes; (v) polímeros biodegradáveis; (vi) em substituição ao fenol petroquímico ou (vii) fracionado para dar origem a novos produtos químicos (fertilizantes, ácidos, etc.) (BU et al., 2012). E, dentre os tipos de pirólise existentes, a pirólise rápida geralmente é utilizada quando o objetivo é a obtenção de produtos líquidos (STAŠ et al., 2020).

A fração sólida obtida pelo processo de pirólise apresenta grande quantidade de metais, incluindo os metais pesados (AGRAFIOTI et al., 2013) e compostos inorgânicos. Como ela é rica em carbono, alguns trabalhos encontrados na literatura citam sua aplicação como adsorvente e materiais de construção. Segundo Chen et al. (2013), as propriedades das cinzas resultantes dos processos térmicos com lodo de esgoto são semelhantes as do cimento.

Desta forma, pesquisas vêm sendo desenvolvidas no intuito de aproveitar o máximo possível os compostos obtidos na pirólise tanto de lodo de esgoto como de outros resíduos orgânicos para utilizá-los como matéria-prima compensando os gastos com o tratamento e destinação final (CAO et al., 2010; ZUO et al., 2013). Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi analisar os produtos pirolíticos obtidos com a micropirólise rápida do lodo de esgoto anaeróbio em três temperaturas distintas e compará-los com os reportados pela literatura, destacando sua importância para possíveis usos industriais.

2. MATERIAIS E MÉTODOS**2.1. LODO ANAERÓBIO**

A amostra de lodo foi coletada do leito de secagem da Estação de Tratamento de Efluentes da Mangueira (ETE Mangueira, Recife-PE), que trata esgotos predominantemente domésticos com o uso de reator anaeróbio de fluxo ascendente. Para os testes pirolíticos, foi utilizada uma amostra de lodo de esgoto anaeróbio com partículas em torno de 0,125 mm de diâmetro, 4 % de umidade e 96 % de sólidos, sendo 43 % de material volátil (ASTM D2216-98, 2005). Os percentuais de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S) da amostra estão apresentados na Tabela 1 e foram determinados através da análise elementar em um analisador automático CE Instruments – Modelo EA110.

Tabela 1. Percentual de C, N, H e S na amostra de lodo de esgoto

	% N	% C	% H	% S
Amostra de lodo de esgoto	2,46	20,86	3,25	2,50

2.2. EXPERIMENTOS PIROLÍTICOS

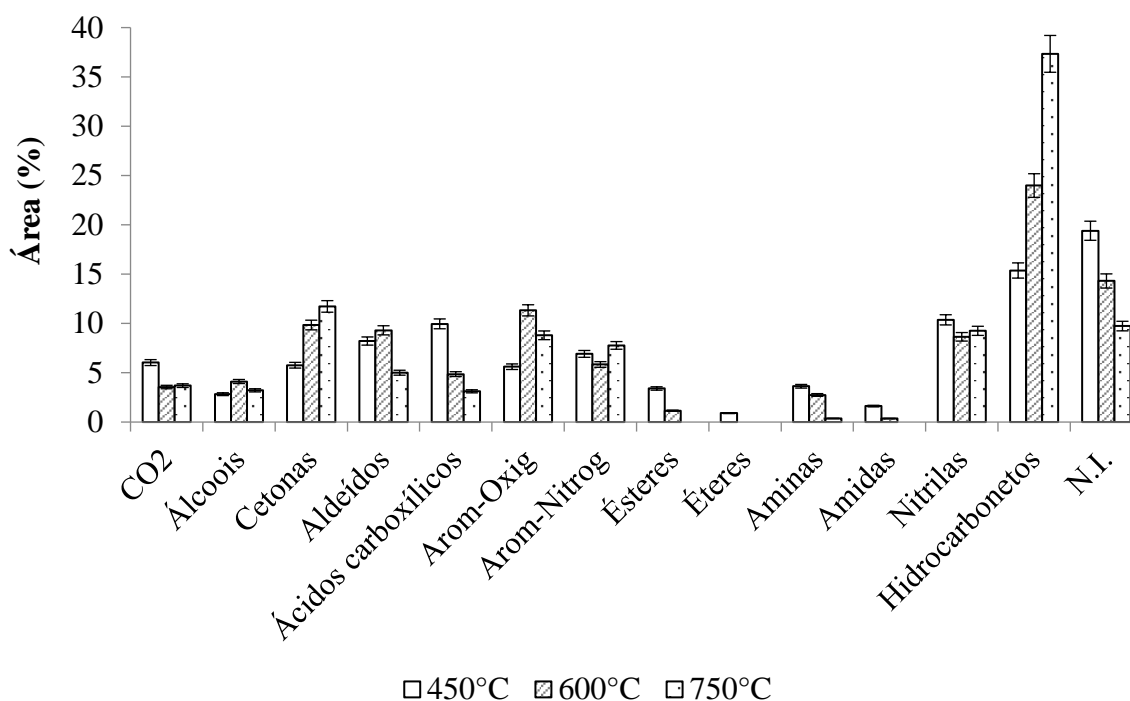
A micropirólise rápida da amostra foi realizada em um micropirolisador CDS Pyroprobe 5200, acoplado a um cromatógrafo a gás com espectrômetro de massa Shimadzu GC/MS QP 2010 Plus, usando o hélio (1 mL min^{-1}) como gás de arraste, coluna DB-5MS com espessura de $0,25\ \mu\text{m}$, 30 m de comprimento e diâmetro de $0,25\ \text{mm}$; a qual foi submetida a uma temperatura inicial de $40\ ^\circ\text{C}$ por 5 min, seguido de uma rampa de aquecimento sob uma taxa de $5\ ^\circ\text{C min}^{-1}$ até atingir $300\ ^\circ\text{C}$, permanecendo nestas condições por 30 min. A fonte de íons foi mantida a $230\ ^\circ\text{C}$ e a interface a $250\ ^\circ\text{C}$, sendo a análise realizada no modo scan, adquirindo massas no intervalo de 25-533 m/z. A pirólise foi realizada nas temperaturas de $450\ ^\circ\text{C}$, $600\ ^\circ\text{C}$ e $750\ ^\circ\text{C}$, em uma taxa de aquecimento teórica de $10\ ^\circ\text{C ms}^{-1}$ e um tempo total de aquecimento de 40 s. A interface do pirolisador foi aquecida a $110\ ^\circ\text{C}$ por 1 min, para secar a biomassa, aumentando-se para $325\ ^\circ\text{C}$ por 4 min. A linha de transferência foi mantida a $325\ ^\circ\text{C}$. Os produtos de reação foram identificados com ajuda da biblioteca de compostos NIST de espectros de massa. As análises foram feitas em duplicata e foram considerados apenas os picos com área percentual igual ou superior a 0,5 %.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A micropirólise rápida da amostra de lodo nas três temperaturas testadas gerou compostos como hidrocarbonetos ($\text{C}_5 - \text{C}_{27}$), cetonas, aldeídos, álcoois, ácidos carboxílicos,

aromáticos oxigenados e nitrogenados, aminas, nitrilas e, em menor quantidade, éteres, ésteres e amidas. Estes resultados estão em conformidade com alguns estudos reportados (CAO et al., 2010; POKORNA et al., 2009; SÁNCHEZ et al., 2009). A Figura 1 mostra a distribuição dos produtos, classificados de acordo com sua função orgânica, a 450, 600 e 750 °C.

Figura 1. Distribuição dos produtos da micropirólise rápida de lodo de esgoto anaeróbio a 450 °C, 600 °C e 750 °C.



Sendo: Arom-Oxig = compostos aromáticos oxigenados, Arom-Nitrog = compostos aromáticos nitrogenados e N.I. = Não identificado.

3.1. COMPOSTOS NITROGENADOS

Entre os compostos inclusos neste grupo, estão as amidas (0 – 1,6%), aminas (0,4 – 3,6%), nitrilas (8,6 – 10,4%) e aromáticos (5,8 – 7,8%), sendo estes dois últimos produzidos em maior quantidade durante as pirólises nas três temperaturas analisadas (Figura 1). A produção destes compostos é atribuída aos aminoácidos, principais constituintes das proteínas (CAO et al., 2010; ZUO et al., 2013) e, eles geralmente são responsáveis pela produção de gases HCN e NH₃ durante o processo (ZHANG et al., 2013). Os principais compostos nitrogenados identificados bem como seus tempos de retenção médios e as áreas percentuais obtidas com a micropirólise rápida nas três temperaturas testadas (450, 600 e 750 °C) estão

apresentados na Tabela 2. Nesta tabela, também estão citados trabalhos onde foram obtidos os mesmos compostos com a pirólise de lodo de esgoto, independente do método aplicado.

Tabela 2. Principais compostos nitrogenados obtidos com a micropirólise rápida de lodo de esgoto a 450 °C, 600 °C e 750 °C

tr _m (min)	Composto	F.M.	Área (%)			Ref.
			450 °C	600 °C	750 °C	
4,1	Metil-butanonitrila	C ₅ H ₉ N	N.I.*	0,50	0,86	[1]
4,4	Metil-1H-Pirrol (isômeros)	C ₅ H ₇ N	1,15	0,77	0,69	[1], [2]
4,7	Piridina	C ₅ H ₅ N	N.I.*	0,50	0,51	[2], [3], [4]
4,8	Pirrol	C ₄ H ₅ N	2,37	2,27	1,89	[4]
6,3	Acetamida	C ₂ H ₅ NO	0,52	0,50	N.I.*	[5]
7,1	Metil-piridina	C ₆ H ₇ N	N.I.*	N.I.*	0,8	[6]
19,1	Benzenonitrila	C ₈ H ₇ N	N.I.*	0,52	0,89	[6]
22,0	2-Acetil-1,4,5,6-tetrahidropiridina	C ₇ H ₁₁ NO	0,50	1,08	N.I.*	[2]
22,4	Benzeno-propanonitrila	C ₉ H ₉ N	N.I.*	0,76	0,50	[1], [2]
24,0	Indol	C ₈ H ₇ N	2,36	1,38	1,86	[7], [6]
26,8	3-metil-1H-Indol	C ₉ H ₉ N	0,50	1,03	0,96	[1]
39,2	Pentadecanonitrila	C ₁₅ H ₂₉ N	3,44	2,53	3,35	[5]
40,1	5,10-Dietóxi-2,3,7,8-tetrahidro-1H,6H-dipirrol [1,2-a;1',2'-d] pirazina	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O	1,55	0,66	N.I.*	[8]
40,7	Hexadecanonitrila	C ₁₆ H ₃₁ N	0,70	0,5	N.I.*	[3]
44,7	Hexadecanoamida	C ₁₆ H ₃₃ NO	1,19	N.I.*	N.I.*	[1]

Sendo: N.I.* = Não Identificado, [1] Sánchez et al. (2009), [2] Tsai et al. (2009), [3] Domínguez et al. (2005), [4] Zhang et al. (2013), [5] Cao et al. (2010), [6] Zhang et al. (2011), [7] Jindarom et al. (2007), [8] Zuo et al. (2013).

De acordo com Cao et al. (2010), Pokorna et al. (2009) e Zuo et al. (2013) os compostos nitrogenados, incluindo os heterocíclicos, produzidos a partir da pirólise do lodo de esgoto são considerados contaminantes quando o objetivo é a produção de biocombustíveis. Contudo, ainda de acordo com estes autores, eles podem ser removidos do bio-óleo (fração líquida), purificados e utilizados como matéria prima para obtenção de novos produtos, compensando os gastos com o tratamento. Além disto, de acordo com Zhang et al. (2013), ao controlar a formação desses compostos durante as reações secundárias no processo de pirólise, é possível reduzir a quantidade de gases HCN e NH₃ formados, permitindo a obtenção de gases combustíveis de melhor qualidade.

3.2. CETONAS E ALDEÍDOS

Em geral, os artigos reportados na literatura citam a obtenção de aldeídos e cetonas nos produtos de pirólise (GAO et al., 2020), mas poucos detalham os compostos produzidos. No presente estudo, a variedade de cetonas e aldeídos obtidos com a micropirólise rápida do lodo foi baixa. A diferença observada foi apenas em relação à área percentual obtida variando as temperaturas de pirólise. As áreas percentuais para as cetonas variaram entre 5,8 (a 450 °C) e 11,7% (a 750 °C). Já com relação aos aldeídos identificados, estes valores se apresentaram entre 5,0 (a 750 °C) e 9,3% (a 600 °C), como mostra a Figura 1.

As análises permitiram a identificação de cetonas cíclicas como metil-ciclopentanona e 3-metil 1,2-ciclopentanodiona, como também foi reportado por Zuo et al. (2013). Compostos derivados de açúcares anidros também foram encontrados como a levoglucosenona, que é formada pela desidratação do levoglucosan e pode ser empregada na confecção de polímeros (BU et al., 2012; LU et al., 2011). Entre os aldeídos obtidos em maior quantidade estão os compostos de baixo peso molecular como o 2-metil propanal, pentanal, 2-butenal e isômeros do metil-butanal.

3.3. ÁLCOOIS, ÉTERES E ÉSTERES

Os álcoois, ésteres e éteres são considerados como compostos pré-combustíveis, porque eles podem ser convertidos em hidrocarbonetos através de reações simples, como as de desidratação. Junto com os hidrocarbonetos, eles formam a fração mais valiosa do bio-óleo para as indústrias de biocombustíveis. Neste estudo foram obtidos álcoois na faixa de C₄ – C₂₀, com áreas percentuais entre 2,8 e 4,1% (máximo a 600 °C), sendo o 3,7,11-trimetil dodecanol (C₁₅H₃₂O) e o octadecanol (C₁₈H₃₈O) produzidos em maior quantidade. Diferentemente do obtido neste estudo, Zuo et al. (2013) reportaram a formação de álcoois com 7 átomos de carbono como o 2,2-dimetil pentanol e o metil 2-ciclohexen-1-ol. Já Sánchez et al. (2009) usando lodo de esgoto e Tsai et al. (2006) usando casca de arroz como biomassa, identificaram o 2-furanmetanol (C₆), que é um álcool aromático.

Já os éteres obtidos neste estudo e os reportados na literatura estão em sua maioria ligados a grupos fenólicos como os isômeros do metóxi-fenol e dimetóxi-fenol. No entanto, um éter heterocíclico (1,4-dioxano) foi identificado apenas a 450 °C com área percentual baixa (0,9%), podendo ter sido formado de reações secundárias, como a desidratação de etileno glicol.

Os ésteres foram identificados apenas a 450 e 600 °C, com áreas percentuais de 3,4 e 1,2%, respectivamente. Entre os compostos identificados estão o metil-hexadecanoato e o metil-octadecanoato com 17 e 19 átomos de carbono, respectivamente; em conformidade com os estudos de Domínguez et al. (2005) e Jindaromet et al. (2007).

As diferenças entre os compostos obtidos no presente estudo e os reportados na literatura podem estar relacionadas a vários fatores, como composição do lodo (ex. umidade, quantidade de componentes orgânicos e inorgânicos) e parâmetros operacionais (ex. tamanho das partículas, taxa de aquecimento, temperatura, tempo de residência do valor). Para obter mais informações sobre a influência destes parâmetros sobre os produtos formados durante o processo de pirólise, é recomendável que o leitor consulte alguns trabalhos selecionados como os artigos de revisão de Akhtar e Amin (2012), Gao et al. (2020) e Staš et al. (2020).

3.4. COMPOSTOS AROMÁTICOS OXIGENADOS

Conforme citado por Fontset et al. (2009) e Zhang et al. (2011), como uma parte do lodo é constituída por celulose, foi possível observar a presença de produtos pirolíticos derivados da mesma, principalmente fenóis (e derivados) e furfural (derivado do furano), estando em conformidade com resultados apresentados em artigos sobre pirólise de lodo de esgoto, e também, sobre pirólise de biomassa vegetal (BU et al., 2012; LU et al., 2011; TSAI et al., 2006).

A área percentual dos compostos aromáticos oxigenados foi 5,6%, 11,3% e 8,8% para as temperaturas de 450, 600 e 750 °C, respectivamente. Na Tabela 3 estão apresentados os compostos oxigenados aromáticos obtidos com a micropirólise rápida do lodo de esgoto nas três temperaturas testadas. É possível observar, que muitos dos compostos obtidos são os mesmos reportados com a pirólise de biomassa vegetal. Por isso, é provável que eles sejam oriundos de material celulósico e lignocelulósicos presentes no lodo de esgoto.

Tabela 3. Principais compostos aromáticos oxigenados obtidos com a micropirólise rápida de lodo de esgoto a 450 °C, 600 °C e 750 °C

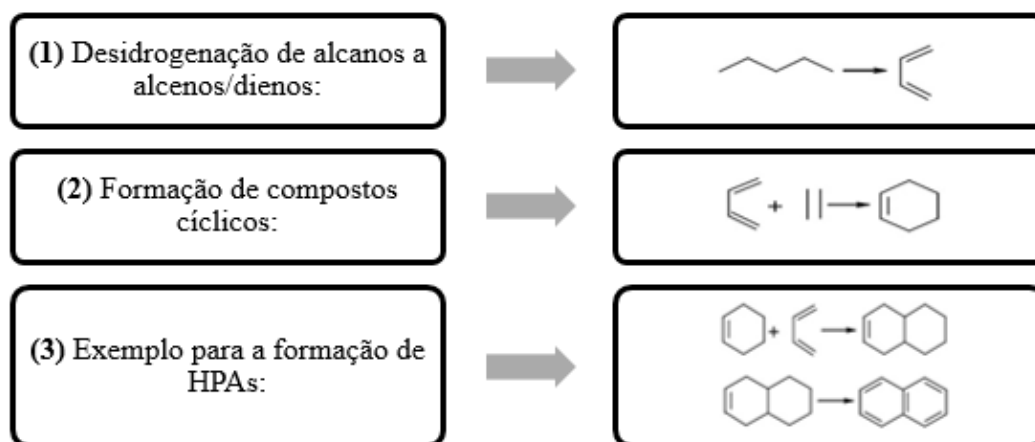
t_{r_m} (min)	Composto	F.M.	Área (%)			Ref.
			450 °C	600 °C	750 °C	
3,7	Dimetil-furano (isômeros)	C ₆ H ₈ O	N.I.*	1,31	0,95	[1]*
7,7	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	0,93	1,09	0,95	[2]*
13,6	Fenol	C ₆ H ₆ O	1,05	1,99	1,51	[3]*, [4]–[7]
17,1	Metil-fenol (isômeros)	C ₇ H ₈ O	1,16	2,01	1,64	[1]*, [4]–[10]
20,1	Etil-fenol (isômeros)	C ₈ H ₁₀ O	0,85	0,99	0,97	[1]*, [3]*
21,9	2,3 dihidro-benzofurano	C ₈ H ₈ O	N.I.*	0,71	0,66	[1]*, [10]
24,6	2-metóxi 4-vinilfenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	0,90	0,97	N.I.*	[1]*
25,6	2,6 dimetóxi fenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	0,91	N.I.*	N.I.*	[3]*, [7]
28,4	2-metóxi 5-(1-propenil) fenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	0,71	0,74	N.I.*	[1]*, [3]*

Estudos com pirólise de biomassa vegetal. Sendo: N.I. = Não Identificado, [1]* Tsai et al. (2006), [2]* Lu et al. (2011), [3]* Bu et al. (2012), [4] Jindarom et al. (2007), [5] Tsai et al. (2009), [6] Zhang et al. (2011), [7] Zuo et al. (2013), [8] Domínguez et al. (2005), [9] Sánchez et al. (2009), [10] Tian et al. (2011).

Como os mecanismos das reações que ocorrem durante o processo de pirólise são complexos devido à grande quantidade de compostos, alguns estudos mostram basicamente sugestões ou possíveis reações que podem ocorrer durante o processo. Diante disso, alguns estudos têm sugerido que os mecanismos de reação de Diels-Alder e reações secundárias entre compostos aromáticos oxigenados como fenóis são responsáveis pela formação de hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) na fração líquida obtida durante a pirólise (SÁNCHEZ et al. 2009; ZHANG et al., 2011), como pode ser observado na Figura 2.

Na literatura também são encontrados estudos que destacam a importância dos compostos fenólicos obtidos com a pirólise de resíduos orgânicos e a justificativa está relacionada aos custos relativamente altos quando o fenol oriundo do petróleo é usado como insumo (BU et al., 2012). Sendo assim, os fenóis obtidos podem ser empregados para a síntese de resinas polifenólicas (em substituição aos fenóis derivados do petróleo), solventes e fármacos.

Figura 2. Mecanismo sugerido para formação de hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) a partir de compostos aromáticos oxigenados durante o processo de pirólise



Fonte: Adaptado de Zhang et al. (2011) e Veras (2014).

3.5. HIDROCARBONETOS

Dentre os hidrocarbonetos obtidos estão os alcanos, alcenos (em menor quantidade), aromáticos e esteroides, como o colesteno e o colestadieno. Pela Tabela 4, é possível observar que a pirólise rápida do lodo de esgoto forneceu uma maior quantidade de hidrocarbonetos com cadeia linear em relação aos estudos contidos na literatura. Estes resultados são interessantes, principalmente quando o objetivo for valorizar seu uso como biocombustível. Dessa forma, os custos associados à quebra de ligações para obtenção de compostos lineares seriam reduzidos. Os hidrocarbonetos, assim como os álcoois, éteres, ésteres e ácidos carboxílicos produzidos durante a pirólise podem ser destinados às indústrias e empregados tanto para produção de combustíveis como para diversos fins (Ex. solventes e insumo para novos produtos).

Com o aumento da temperatura, foi possível observar um maior percentual de hidrocarbonetos e redução na quantidade de alguns compostos oxigenados e nitrogenados (Figura 1). Considerando todos os produtos identificados, a 750°C o percentual de oxigênio foi menor (cerca de 6%) do que nas outras temperaturas (em torno de 7 e 8% a 450 °C e 600 °C, respectivamente). Com relação ao percentual de nitrogênio contido nos produtos obtidos, percentuais muito próximos foram obtidos para as três temperaturas testadas (entre 2,0 e 2,3%). Sendo assim, o lodo de esgoto oriundo da ETE Mangueira (Recife-PE) poderia

ser utilizado em futuras pesquisas visando o uso dos subprodutos líquidos em biocombustíveis.

Tabela 4. Principais hidrocarbonetos obtidos com a micropirólise rápida de lodo de esgoto a 450 °C, 600 °C e 750 °C

tr_m (min)	Composto	F.M.	Área (%)			Ref.
			450 °C	600 °C	750 °C	
3,6	Heptano	C ₇ H ₁₆	N.I.*	1,14	1,54	[1], [2]
5,4	Tolueno	C ₇ H ₈	2,22	4,44	5,78	[1] – [5]
8,8	Etil-benzeno	C ₈ H ₁₀	N.I.*	0,99	0,94	[3] – [5]
9,1	p-Xileno	C ₈ H ₁₀	1,04	0,85	1,07	[1], [4]
10,0	Estireno	C ₈ H ₈	N.I.*	2,45	2,26	[1] – [4]
14,0	Deceno	C ₁₀ H ₂₀	N.I.*	1,06	1,16	[3], [4]
17,6	Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	0,73	1,07	1,19	[3], [4]
20,7	Naftaleno	C ₁₀ H ₈	N.I.*	N.I.*	0,85	[1], [2], [4], [6]
20,9	Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	0,74	1,01	1,29	[1], [3], [4]
24,3	Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	0,62	0,83	1,02	[1] – [3]
26,9	Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	0,58	1,03	1,49	[1] – [5]
27,1	Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	0,95	0,96	1,69	[1], [3] – [5]
29,6	Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	N.I.*	0,91	0,65	[1] – [5]
29,7	Hexadeceno	C ₁₆ H ₃₂	0,85	0,74	0,96	[1], [3] – [5]
29,8	Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	0,85	1,05	0,62	[2], [4]
32,1	Octadeceno	C ₁₈ H ₃₆	1,08	1,24	1,37	[1], [3], [4]
32,3	Octadecano	C ₁₈ H ₃₈	0,86	1,18	0,71	[1] – [3]
34,6	Eicoseno	C ₂₀ H ₄₀	0,96	1,06	1,00	[1]
45,1	Heneicosano	C ₂₁ H ₄₄	N.I.*	0,55	N.I.*	[2]
54,3	Colesteno	C ₂₇ H ₄₆	1,00	1,88	1,70	[1], [3], [4]
56,5	Colestadieno	C ₂₇ H ₄₄	1,10	N.I.*	N.I.*	[1], [3], [4]

Sendo: N.I.* = Não Identificado, [1] Jindaromet al. (2007), [2] Tian et al. (2011), [3] Domínguez et al. (2005), [4] Sánchez et al. (2009), [5] Tsai et al. (2009), [6] Zhang et al. (2011).

3.6. ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

Os ácidos carboxílicos possuem valor agregado. É possível destiná-los à produção de novos produtos ou convertê-los em hidrocarbonetos (ex. reações de descarboxilação). O emprego dos ácidos carboxílicos em reações de esterificação também é uma opção. No presente estudo, os ácidos de cadeia longa apresentaram maiores percentuais (Tabela 5). Contudo, foram identificados ácidos de cadeia curta (acético) e média (2-metil butanoico e octanoico). Juntos, eles são responsáveis pela acidez do bio-óleo produzido. Geralmente, o

ácido acético é obtido de forma mais significativa com a pirólise de biomassa lignocelulósica. No entanto, a produção significativa de ácidos de cadeia longa com a pirólise de lodo de esgoto, está em conformidade com a literatura (POKORNA et al., 2009; SANCHÉZ et al., 2009; TSAI et al., 2009).

Tabela 5. Principais ácidos carboxílicos obtidos com a micropirólise rápida de lodo de esgoto a 450 °C, 600 °C e 750 °C

tr _m (min)	Composto	F.M.	Área (%)			Ref.
			450 °C	600 °C	750 °C	
2,5	Ácido acético	C ₂ H ₄ O ₂	2,00	0,90	1,09	[1]*, [2]
9,6	Ácido 2-metil butanoico	C ₅ H ₁₀ O ₂	0,80	N.I.*	N.I.*	[2]
20,5	Ácido octanoico	C ₈ H ₁₆ O ₂	0,82	0,88	N.I.*	[2]
28,9	Ácido undecanoico	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	0,84	1,08	0,83	[3]
31,4	Ácido dodecanoico	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	1,53	1,48	N.I.*	[4]
36,1	Ácido tetradecanoico	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	1,68	1,70	0,71	[4] – [6]
40,5	Ácido pentadecanoico	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	2,79	1,91	1,13	[4], [6]
44,4	Ácido octadecanoico	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	2,39	0,99	1,09	[3], [4]

Estudo com pirólise de biomassa vegetal. Sendo: N.I. = Não Identificado, [1]* Tsai et al. (2006), [2] Zuo et al. (2013), [3] Jindarom et al. (2007), [4] Tsai et al. (2009), [5] Domínguez et al. (2005), [6] Sánchez et al. (2009).

Os ácidos carboxílicos têm amplas aplicações tanto nas indústrias como na agricultura. Eles podem ser utilizados como antimicrobianos ou destinados para fabricação de aditivos alimentícios, solventes lubrificantes, polímeros, borrachas, fármacos e corantes. Nas indústrias de biocombustíveis, eles podem ser convertidos em diesel e combustível de aviação (MOOSAVI, 2012; WU et al., 2019).

4. CONCLUSÃO

O processo de pirólise de lodo de esgoto anaeróbico oriundo da ETE Mangueira forneceu compostos pertencentes a vários grupos orgânicos para as três temperaturas analisadas (450, 600 e 750 °C). Os hidrocarbonetos foram os principais produtos, independente da temperatura aplicada. Sendo assim, a 750 °C foram obtidas áreas percentuais próximas a 37% para estes compostos. Esse aumento da temperatura pode ter favorecido a ocorrência de reações durante a pirólise contribuindo também para a redução no percentual de alguns compostos como ácidos carboxílicos, aminas, amidas e aldeídos. Além disso, reações de gaseificação poderiam ser intensificadas, interferindo no processo. A 750 °C também foram verificadas menores percentuais de oxigênio dentre os subprodutos. Ainda

considerando todos os produtos obtidos nas três temperaturas, o percentual de nitrogênio se manteve sempre abaixo de 2,3%. Com isso, pode-se dizer que a pirólise de lodo apresenta-se como uma alternativa em potencial para a questão da destinação desse resíduo, visto que foi possível obter compostos com alto valor agregado e que podem ser aplicados como fonte de energia renovável ou como matéria-prima para diversos fins nas indústrias. O emprego desta técnica poderia reduzir os custos com a destinação e disposição do lodo de esgoto, uma vez que os produtos obtidos apresentam valor agregado e podem ser reutilizados.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro (Processos N° 130046/2012-4 e N° 155439/2018-9); à Companhia de Saneamento de Pernambuco (COMPESA), BRK Ambiental e Fibra Revestimentos Ltda pelo apoio em campo na Estação de Tratamento de Efluentes Domésticos da Mangueira (ETE Mangueira); e aos colegas e técnicos do Laboratório de Tecnologia Limpa (La Tec Lim) e do Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA) pela assistência ao longo da pesquisa realizada.

REFERÊNCIAS

AGRAFIOTI, E.; BOURAS, G.; KALDERIS, D.; DIAMADOPOULOS, E. Biochar production by sewage sludge pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 101, p. 72-78, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.02.010>

AKHTAR, J., AMIN, N.S. A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, 5101–5109, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.05.033>

ASTM D2216-98, **Standard Test Method for Laboratory Determination of Water (Moisture) Content of Soil and Rock by Mass**, ASTM, USA, 2005.

BU, Q.; LEI, H.; REN, S.; WANG, L.; ZHANG, Q.; TANG, J.; RUAN, R. Production of phenols and biofuels by catalytic microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 108, p. 274-279, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.12.125>

CAO, J. P.; ZHAO, X. Y.; MORISHITA, K.; WEI, X. Y.; TAKARADA, T. Fractionation and identification of organic nitrogen species from bio-oil produced by fast pyrolysis of sewage sludge. **Bioresource Technology**, v. 101, p.7648-7652, 2010.<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.04.073>

CHEN, M.; BLANC, D.; GAUTIER, M.; MEHU, J.; GOURDON, R. Environmental and technical assessments of the potential utilization of sewage sludge ashes (SSAs) as secondary raw materials in construction. **Waste Management**, v. 33, p. 1268-1275, 2013.<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.01.004>

DOMÍNGUEZ, A.; FERNANDÉZ, Y.; FIDALGO, B.; PIS, J. J.; MENÉNDEZ, J. A. Bio-syngas production with low concentrations of CO₂ and CH₄ from microwave-induced pyrolysis of wet and dried sewage sludge. **Chemosphere**, v. 70, p. 397-403, 2008.<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.06.075>

DOMÍNGUEZ, A.; MENÉNDEZ, J. A.; INGUANZO, M.; PIS, J. J. Investigations into the characteristics of oils produced from microwave pyrolysis of sewage sludge. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1007-1020, 2005.<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2004.11.009>

GAO, N.; KAMRAN, K.; QUAN, C.; WILLIAMS, P.T. Thermochemical conversion of sewage sludge: A critical review. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 79, 100843, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2020.100843>

JINDAROM, C.; MEEYOO, V.; KITIYANAN, B.; RIRKSOMBOON, T.; RANGSUNVIGIT, P. Surface characterization and dye adsorptive capacities of char obtained from pyrolysis/gasification of sewage sludge. **Chemical Engineering Journal**, v. 133, p. 239-246, 2007.<https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.02.002>

LU, Q.; YANG, X. C.; DONG, C. Q.; ZHANG, Z. F.; ZHANG, X. M.; ZHU, X. F. Influence of pyrolysis temperature and time on the cellulose fast pyrolysis products: Analytical Py-GC/MS study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 92, p. 430-438, 2011.<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.08.006>

MOOSAVI, M. Prediction of thermodynamic properties of long chain 1-carboxylic acids and esters using a group contribution equation. **Fluid Phase Equilibria**, v. 316, 122–131, 2012.<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2011.11.021>

POKORNA, E.; POSTELMANS, N.; JENICEK, P.; SCHREURS, S.; CARLEER, R.; YPERMAN, J. Study of bio-oils and solids from flash pyrolysis of sewage sludges. **Fuel**, v. 88, p. 1344-1350, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.02.020>

SÁNCHEZ, M. E.; MENÉNDEZ, J. A.; DOMÍNGUEZ, A.; PÍS, J. J.; MARTÍNEZ, O.; CALVO, L. F; BERNARD, P. L. Effect of pyrolysis temperature on the composition of the oils obtained from sewage sludge. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, p. 933-940, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.02.002>

STAŠ, M.; AUERSVALD, M.; KEJLA, L.; VRTIŠKA, D.; KROUFEK, J.; KUBIČKA, D. Quantitative analysis of pyrolysis bio-oils: A review. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 126, p. 115857, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.115857>

TIAN, Y.; ZUO, W.; REN, Z.; CHEN, D. Estimation of a novel method to produce bio-oil from sewage sludge by microwave pyrolysis with the consideration of efficiency and safety. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 2053-2061, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.09.082>

TSAI, W. T.; LEE, M. K.; CHANG, J. H.; SU, T. Y.; CHANG, Y. M. Characterization of bio-oil from induction-heating pyrolysis of food-processing sewage sludges using chromatographic analysis. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 2650-2654, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.11.023>

TSAI, W. T.; LEE, M. K.; CHANG, Y. M. Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 76, p. 230-237, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2005.11.007>

TYAGI, V. K.; LO, S. L. Sludge: A waste or renewable source of energy and resources recovery? **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 25, p. 708-728, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.05.029>

VERAS, S. T. S. **Aproveitamento energético do lodo de esgoto anaeróbio através da pirólise rápida: estudo semi-quantitativo**. Dissertação de Mestrado: Recife, PE: Universidade Federal de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2014, 157p.

WU, Q., BAO, X., GUO, W., WANG, B., LI, Y., LUO, H., WANG, H., REN, N. Medium

chain carboxylic acids production from waste biomass: Current advances and perspectives.

Biotechnology Advances, v. 37, 599–615, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2019.03.003>

ZHANG, B.; XIONG, S.; XIAO, B.; YU, D.; JIA, X. Mechanism of wet sewage sludge pyrolysis in a tubular furnace. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 355-363, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.05.100>

ZHANG, J.; TIAN, Y.; CUI, Y.; ZUO, W.; TAN, T. Key intermediates in nitrogen transformation during microwave pyrolysis of sewage sludge: A protein model compound study. **Bioresource Technology**, v. 132, p. 57-63, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.01.008>

ZHANG, Y.; CUI, Y.; LIU, S.; FAN, L.; ZHOU, N.; PENG, P.; WANG, Y.; GUO, F.; MIN, M.; CHENG, Y.; LIU, Y.; LEI, H.; CHEN, P.; LI, B.; RUAN, R. Fast microwave-assisted pyrolysis of wastes for biofuels production – A review. **Bioresource Technology**, v. 297, 122480, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122480>

ZUO, W.; JIN, B.; HUANG, Y.; SUN, Y. LI, R.; JIA, J. Pyrolysis of high-ash sewage sludge in a circulating fluidized bed reactor for production of liquids rich in heterocyclic nitrogenated compounds. **Bioresource Technology**, v. 127, p. 44-48, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.09.017>