

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA POR CG/EM DE BIOÓLEO OBTIDO A PARTIR DA
PIRÓLIDE DE LODO DIGERIDO ANAERÓBIO ADICIONADO DE ÓXIDO DE
CÁLCIO

AUTORES:

Edina Ruth M. L. Mafrá¹, Glaucia Eliza G. Vieira¹, Marcelo M. Pedroza², João Fernandes de Sousa²

INSTITUIÇÃO:

¹Universidade Federal do Tocantins, Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassas e Biocombustíveis – LEDBIO/UFT/PETROBRAS, Av. NS 15, 109 Norte, Palmas-TO, Brasil, CEP: 77020-120.

²Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Laboratório de Biomassa e Biocombustíveis, Núcleo de Tecnologia, Cidade Universitária, Natal-RN, CEP: 59000-000.

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as

opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 6ºDPETRO.

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA POR CG/EM DE BIOÓLEO OBTIDO A PARTIR DA PIRÓLISE DE LODO DIGERIDO ANAERÓBIO ADICIONADO DE ÓXIDO DE CÁLCIO

Abstract

CHARACTERIZATION CHEMICAL BY GC/MS OF BIOOIL GENERATED FROM THE PYROLYSIS OF DIGESTED SEWAGE SLUDGE ANAEROBIC CONTAINING OXIDE OF CALCIUM

The disposition of the sewage sludge can be considered the most complex problem with than the sanitary engineering comes across, and among the several solutions for this problem, is your use in the obtaining of combustible biooil, starting from the pyrolysis. This work aimed at to study the chemical composition of a biooil obtained starting from the pyrolysis of anaerobic sewage sludge added of oxide of calcium. And it can be concluded that the biooil is rich in hydrocarbons aliphatic and aromatic, fatty acids, aromatic nitriles and steroids, where the presence of hydrocarbons aliphatic appears for your possible application as biofuel, as well as in the chemical industry starting from the separation of composed of interest as fatty acids, benzene, and aromatic nitriles. The application of the pyrolysis process to the sewage sludge in study, for obtaining of the biofuel, is an important use alternative and aggregation of value to the residues, transforming them in raw material.

1. Introdução

Lodo é o termo utilizado para os sólidos gerados durante o processo de tratamento de esgoto,¹ e seu processamento e disposição podem ser considerados o problema mais complexo com que a engenharia sanitária se depara, sendo o custo para seu tratamento e disposição final da ordem de 20 a 40% do custo operacional de uma Estação de Tratamento de Esgotos (ETE). Recentemente, essa problemática tem se agravado com a ampliação da quantidade de esgotos tratados no Brasil, e embora a tendência seja a aplicação de tecnologias que refletem em menor produção de lodo, não se pode descartar o emprego dos sistemas convencionais, que sabidamente geram quantidades apreciáveis de lodos.²

Além da preocupação relacionada à destinação dos resíduos sólidos, nos últimos anos, o mundo tem se atentando para a problemática energética advinda do crescimento exagerado das demandas de energia e da considerável escassez de investimentos no setor nos últimos anos. Nesse contexto, o uso do lodo residual para obtenção de energia tem sido alvo de pesquisas nos últimos anos, principalmente através da aplicação direta em fornos e em processos de pirólise.

O uso do lodo de esgoto como matéria-prima na obtenção de biocombustíveis a partir da aplicação de processo térmico, 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 bioóleo combustível, transformando assim um resíduo a ser descartado em matéria-prima.

Desta forma, este trabalho tem como objetivo estudar as características químicas do bioóleo obtido a partir da aplicação do processo de pirólise lenta e baixa, em escala laboratorial, ao lodo residual digerido adicionado de óxido de cálcio (CaO), proveniente de reator UASB, obtidos na Estação de Tratamento de Esgotos Domésticos Vila União (ETE), localizada em Palmas-Tocantins.

2. Metodologia

Para a obtenção do bioóleo combustível, uma amostra de lodo residual doméstico digerido, proveniente de reator UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket), adicionado de CaO, foi submetida a um processo pirolítico à vácuo, em bancada, durante 1 hora, partindo-se de uma temperatura inicial de 300°C, aumentando gradativamente até 600°C no decorrer do procedimento. Durante a pirólise, coletou-se os destilados (bioóleo, fração aquosa e emulsão água/óleo), e ao final, realizou-se o balanço mássico dos produtos obtidos.

De posse do bioóleo, o mesmo foi caracterizado quimicamente, sendo inicialmente derivatizado utilizando-se MSTFA (N-Methyl-N-(trimethylsilyl)trifluoroacetamide).³ No processo as amostras de bioóleo (3 mg) foram misturadas em um vial com MSTFA (0,5 mL) e hexano (0,5 mL), sendo então mantidas em banho-maria a 60°C por 20 minutos. Em seguida, a amostra de bioóleo derivatizada foi analisada através de um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas por impacto de elétrons e analisador íon trap (CG-EM-IE-Ion trap), equipamento Varian 2200.

Para a realização da análise foi utilizado hélio como gás de arraste, com fluxo na coluna de 1 mL min⁻¹; temperatura do injetor: 250°C, split 1:100; coluna capilar (30 m x 0,25 mm) com fase estacionária VF-5ms (5% fenil, 95% dimetil polisiloxano 0,25 µm). A seguinte programação de temperatura do forno foi utilizada na análise: isoterma a 60°C por 1 min, de 60 a 210°C (taxa de aquecimento de 15 °C min⁻¹, isoterma por 4 min), de 210 a 260 °C (taxa de aquecimento de 15°C min⁻¹) e de 260 a 300°C (taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹, isoterma final por 2,67 min). No espectrômetro de massas as temperaturas do manifold, íon trap e da linha de transferência foram de 60, 190 e 200 °C, respectivamente. Para a injeção da amostra, foi utilizado injetor automático CP – 8400.

3. Resultados e Discussão

3.1 Caracterização química das amostras de bioóleo por CG/EM

Derivados de trimetilsilil são habitualmente empregados na cromatografia gasosa com o objetivo de aumentar a volatilidade e a estabilidade de compostos orgânicos que contém hidrogênios ativos.³ Desta forma, buscou-se, inicialmente neste trabalho, prever o comportamento do processo de derivatização com MSTFA, de compostos químicos que possuem hidrogênio ativo, como os ácidos carboxílicos, sendo um padrão do mesmo submetido ao processo de derivatização com MSTFA, e analisado em seguida por CG/EM.

Os espectros de massas dos picos cromatográficos da amostra injetada mostraram a presença do trimetilsilil éster de ácido hexanóico, no tempo de retenção de 5,440 minutos, correspondendo ao padrão de ácido hexanóico modificado pelo processo de sililação, em que o radical trimetilsilil substituiu o hidrogênio ativo do ácido graxo.³ Ao analisar cada pico em separado do cromatograma, percebe-se também a presença de compostos derivados da fragmentação do agente derivatizante MSTFA.

Na Figura 1, pode ser visualizado o cromatograma obtido da análise por CG/EM do bioóleo gerado no presente estudo, onde puderam ser identificados 41 compostos químicos pertencentes aos seguintes grupos: hidrocarbonetos mono e poliaromáticos (PAHs), hidrocarbonetos alifáticos saturados (parafinas) C14-C44 e insaturados (olefinas) C13-C17, nitrilas aromáticas, esteroides, compostos oxigenados, como ácidos graxos C15-C21, conforme demonstrado na Tabela 1.

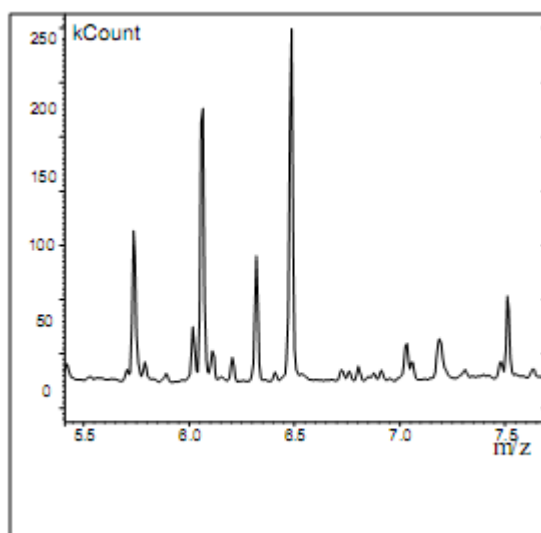


Figura 1. Cromatograma da amostra de bioóleo de lodo de esgoto digerido adicionado de CaO.

Tabela 1. Compostos químicos identificados por CG/EM no bioóleo de lodo de esgoto.

Composto químico	T.R ¹ (min)	F.C ²
Propil benzeno	4,319	91, 120 e 147
Benzonitrila	4,684	103
6-Trideceno	6,726	41, 55, 69, 83 e 97
Naftaleno	6,877	128
Benzeno propanonitrila	7,313	91 e 131
Hexil benzeno	7,476	41, 51, 65, 79 e 91
2,6-dimetil-heptadecano	7,764	43, 57, 71 e 85
2-metil-naftaleno	8,110	142
Benzeno butanonitrila	8,221	91 e 145
Trimetilsilil éster de ácido dodecanóico	10,711	43, 55, 73, 117, 129 e 257
7-tetradeceno	11,917	41, 55, 69, 83, 97 e 111
Tetratetracontano	11,973	43, 57, 71 e 85
Trimetilsilil éster de ácido tetradecanóico	12,411	43, 55, 73, 117, 129 e 285
Trimetilsilil éster de ácido n-pentadecanóico	13,241	43, 55, 73, 117, 129 e 299.
Trimetilsilil éster de ácido hexadecanóico	15,192	43, 55, 73, 117, 129 e 313
1-hexacosano	16,195	43, 57 e 71
Cholest-4-ene	23,035	370
Cholest-2-ene	23,314	215, 257, 316, 355 e 370

1 – Tempo de Retenção; 2 – Fragmentos Característicos.

A presença de CaO no lodo a ser pirolisado catalisa reações secundárias de produtos primários (aqueles resultantes da quebra de ligações químicas entre os grupos funcionais do lodo) favorecendo o craqueamento dos alcanos pesados a alcanos mais leves.^{6,7} Entretanto, esse efeito catalítico não foi observado no presente trabalho, sendo obtidos hidrocarbonetos alifáticos de alta massa molar, com cadeias carbônicas compostas por mais de 9 carbonos.

Porém as reações secundárias favorecidas pelo efeito catalítico do CaO, podem ter contribuído para a formação de compostos aromáticos como mais de um anel, como por exemplo, o bifenil e o naftaleno. Podendo tal efeito também ter sido responsável pela formação de esteróides. O óxido de cálcio influencia na obtenção de uma maior proporção de compostos aromáticos com apenas 2 anéis aromáticos do que compostos com 3 ou mais anéis.^{7,8}

O longo tempo de residência utilizado no processo pirolítico (60 min) pode ter beneficiado a ocorrência de reações secundárias, que por polimerização formaram compostos de cadeia longa, o que se mostra indesejável, uma vez que óleos leves são preferidos para serem usados como combustível, sendo assim considerados aqueles com massa molar menor que 150, consistindo geralmente de números de carbono menor que 9 e de natureza aromática.⁹

Em outros trabalhos de pirólise de lodo digerido anaeróbio, sem a presença de CaO, é encontrado o mesmo perfil de compostos químicos do bioóleo em estudo, o que ratifica a inoperância do efeito catalítico do CaO na composição química do bioóleo obtido da pirólise de lodo digerido.^{5,7}

Outra variável de importância que poderia atuar na obtenção de compostos químicos mais leves ao final da pirólise seria o uso de temperaturas acima de 450°C, por favorecerem a obtenção de óleos leves, sendo que, abaixo dessa temperatura não são visualizadas tantas alterações.⁹ Entretanto, apesar da pirólise ter ocorrido entre 300-600°C, a obtenção de compostos químicos leves não foi favorecida. Desta forma, pode-se inferir, que no processo de pirólise o lodo usado como matéria-prima permaneceu maior intervalo de tempo sob temperaturas amenas, entre 300 e 450°C, o que contribuiu para a obtenção de compostos de alta massa molar no bioóleo.

O uso de CaO em processos pirolíticos de lodo tem como vantagem o fato de promover a desulfurização do bioóleo, através da formação do CaS que passa a compor a fração sólida.⁶

O processo de pirólise proporciona a obtenção de um bioóleo com baixo teor de metais pesados, que somando-se ao seu baixo teor de enxofre, ao contrário dos combustíveis fósseis, não contribuem para o agravamento dos problemas ambientais.¹⁰

Durante o processo de pirólise de lodos residuais, inicialmente ocorre a desorção das substâncias orgânicas agregadas no material para a fase gasosa e em um segundo estágio, reações radiculares, de descarboxilação, desidrogenação e de craqueamento ocorrem em fase gasosa, e em função dessas reações, um número significativo de substâncias são formadas.⁴

Desta forma, hidrocarbonetos alifáticos encontrados no bioóleo podem ter sido formados a partir de reações de descarboxilação e descarbonilação dos ácidos graxos presentes no lodo. Na descarboxilação são formados alcanos e dióxido de carbono, e na descarbonilação são formados alcenos, água e monóxido de carbono.¹¹

Com relação a presença de nitrilas aromáticas no bioóleo, pode-se deduzir que as mesmas tenham sido formadas a partir da reação de ácidos carboxílicos de benzeno com aminas presentes no material de origem. Substâncias como nitrilas podem ser obtidas no bioóleo através da reação dos ácidos graxos com amônia ou aminas presentes no material de origem, na faixa de temperatura entre 400-450°C.¹²

Mecanismos de reação de Diels-Alder têm sido apontados por vários autores como responsável pela formação de hidrocarbonetos poliaromáticos na pirólise de biomassa, em que, via desidrogenação de alcenos e dienos, ciclizações e subsequente aromatização produzem compostos aromáticos.^{13,14}

A presença de uma alta proporção de esteróides e hidrocarbonetos alifáticos no bioóleo mostra-se interessante na sua aplicação como combustível, enquanto os demais compostos apontam para a possibilidade de uso como insumo na indústria química.¹⁵

4. Conclusões

A partir do estudo das características químicas do bioóleo gerado a partir da pirólise de lodo digerido anaeróbio adicionado de CaO, conclui-se que o mesmo possui potencialidade para se usado como biocombustível na geração de energia, assim como na indústria química como insumo. Apresentando este tipo de alternativa tecnológica um grande ganho ambiental, quando comparado a outros tipos de disposição e tratamento dado a lodos residuais domésticos, contribui para a solução tanto da problemática energética quanto ambiental.

5. Agradecimentos

A PETROBRAS pelo fomento a esta pesquisa e ao CNPq pela bolsa concedida.

6. Referências Bibliográficas

1. MIKI, M. K; ANDRIGUETI, E. J; SOBRINHO, P. A. Em *Biossólidos na Agricultura*; TSUTIYA, M. T.; COMPARINI, J. B.; SOBRINHO, P. A.; HESPANHOL, I.; CARVALHO, P. de. C. T. de.; MELFI, A. J.; MELO, W.J. de.; MARQUES, M.O, 2002, cap. 3.
2. TSUTIYA, M. T. Em *Biossólidos na Agricultura*; TSUTIYA, M. T.; COMPARINI, J. B.; SOBRINHO, P.A. 2002, cap. 5.
3. LITTLE, J. L.; *Journal of Chromatography A*. 1999, 844, 1–22.
4. VIEIRA, G. E. G.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal Fluminense, Brasil, 2004.
5. SANCHEZ, M. E.; MENÉNDEZ, J. A.; DOMÍNGUEZ, A.; PIS, J. J.; MARTÍNEZ, O.; CALVO, L. F.; BERNAD, P. L.; *Biomass and Bioenergy*. 2009, 33, 933-940.
6. TINGYU, Z.; SHOUYU, Z.; JIEJIE, H.; YANG, W.; *Fuel Processing Technology*. 2000, 64, 271–284.
7. DOMÍNGUEZ, A.; MENÉNDEZ, J.A.; INGUANZO, M.; BERNAD, P.L.; PIS, J.J.; *Journal of Chromatography A*. 2003, 1012, 193–206.
8. DIEZ, M. A.; DOMÍNGUEZ, A.; BARRIOCANAL, C.; ALVAREZ, R.; BLANCO, C.G.; CANGA, C.S. J.; *Chromatogr. A*. 1999, 830, 155.
9. SHEN, L; ZHANG, D.; *Fuel*. 2003, 82, 465.
10. PICKLER, A. C., AIRES, J. R., SOBRAL, L. G., RIEHL, CARLOS A.; *Journal of Physique IV*. 2003, 107, 1255-1258.
11. SANTOS, A. L. F. DOS.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Brasília, Brasil, 2007.
12. BAILEY, W. J; TUREK, W. N.; *J. Am. Chem. Soc.* 1958, 72, 1034-1041.
13. CYPRES, R.; *Fuel Proc. Technol.* 1987, 15, 1.
14. FAIRBURN, J. A.; BEHIE, L.A.; SVRCEK, W.Y.; *Fuel*. 1990, 69, 1537-1545.

15. FONTS, I.; AZUARA, M.; GEA, G.; MURILLO, M. B.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2009, 85, 184–191.