

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



9º CONGRESSO
Brasileiro de **P&D** em
PETRÓLEO E GÁS

Maceió, AL
de 09 a 11 de novembro
2017

Realização:



ABPG
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE P&D EM
PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

OBTENÇÃO DE BIO-ÓLEO E BIOCARVÃO ATRAVÉS DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO CATALÍTICO DE LODO DE ESGOTO MAIS GORDURA RESIDUAL EM ESCALA PILOTO

AUTORES:

Lia Martins Pereira¹, Nélcio Teixeira Machado², Hélio da Silva Almeida³

INSTITUIÇÃO:

Doutoranda, liapereira@ufpa.br, ¹Programa de Pós-graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, Universidade Federal do Pará (/PRODENA UFPA), ²Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Pará (FEQ/UFPA), ³Faculdade de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal do Pará (FAESA/UFPA)

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 9º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 09 a 11 de novembro de 2017, em Maceió/AL. 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 9º PDPETRO.

OBTENÇÃO DE BIO-ÓLEO E BIOCARVÃO ATRAVÉS DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO CATALÍTICO DE LODO DE ESGOTO MAIS GORDURA RESIDUAL EM ESCALA PILOTO

Abstract: In this work, the bio-oil and biochar production process was investigated by catalytic thermal cracking (pyrolysis), on a pilot scale, from the mixture of sewage sludge with residual grease in the presence of CaCO_3 catalyst. The experiment was carried out at 330 ° C, 1.0 atm using a pilot cracking unit consisting of a 125 L fixed bed catalytic reactor with vapor condensation systems and separation, collection and emission of non-condensable gases. The reaction produced organic liquid product (bio-oil), an aqueous phase, a solid phase (biochar) and non-condensable gases. The reaction products presented yields of 4.96% (w/w), 1.80% (w/w), 65.00% (w/w), and 28.24% (w/w) for the organic phases (Bio-oil), aqueous, solid and gaseous, respectively. The bio-oil was characterized by the Acid Index (IA) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The solid phase was characterized by ash content, electrical conductivity, XRD, SEM and EDS. The bio-oil had AI equal to 30.00 mg KOH / g of sample. While the FTIR identified a medium intensity band near 1459 cm^{-1} , it is characteristic of the symmetrical angular deformation of the C-H bond of the methyl group. The morphological analysis of the solid phase through XRD showed the abundant existence of crystalline structures (SiO_2), while the SEM showed the presence of a large number of micropores. The EDS identified the elements C, O, Al and Si, in concentrations of 31.54%, 47.51%, 4.29% and 4.32%, respectively; Other elements were also found as N, P, K, Ca, Na and Mg, but at lower concentrations. The results of the experiment demonstrated a very significant yield for the biochar, which presented physico-chemical characteristics that allow its applicability in the recovery in degraded soils.

Keywords: Sewage sludge; Catalytic thermal cracking; Bio-oil and bio-carbon.

Introdução

Os sistemas de tratamento de esgoto geram subprodutos sólidos, líquidos e gasosos. Entre os subprodutos sólidos gerados nesses sistemas o lodo de esgoto é o que representa o maior percentual, considerado uma biomassa de acordo com a descrição de Saidur *et al.* (2011). O esgoto produzido em várias cozinhas, ou ainda para cozinhas de restaurantes, escolas, hospitais, quartéis, etc., é, normalmente, em função do grande volume produzido de gorduras, coletado em caixas de gordura especiais. A gordura proveniente do esgoto é considerada um passivo ambiental, como lodo, espuma de esgoto, materiais sólidos, entre outros. A disposição adequada desses resíduos devem estar de acordo com as disposições da Política Nacional de Resíduos Sólidos (lei 12.350/2010), a qual dispõe sobre princípios, instrumentos e objetivos, assim como sobre diretrizes para a gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólidos. Sendo assim, a busca por soluções que visem uma disposição adequada desses resíduos tem impulsionado, não só no Brasil, como em outros países, várias pesquisas relacionadas a formas convenientes de aproveitá-los.

Uma forma de aproveitamento desses materiais é a sua utilização como biomassa para o processo de pirólise, que consiste na transformação térmica, na ausência de oxigênio. A pirólise está entre os inúmeros processos termoquímicos de conversão de biomassa. Esta pode ser realizada através da rota tecnológica de craqueamento térmico e térmico catalítico, onde, de acordo com Kim, *et al.* (2013), são utilizadas temperaturas e/ou pressões elevadas para promover a alteração da estrutura química do material utilizado. Estas rotas se mostram promissoras formas de decomposição de lodo de esgoto, resíduos gordurosos e resíduos têxteis (Botton *et al.*, 2012).

De acordo com Barros *et al.* (2008), o craqueamento térmico consiste na quebra das moléculas presentes nos óleos e gorduras por aumento da temperatura (acima de 623 K) em ausência de oxigênio e na presença ou não de catalisadores. A quebra térmica e o subsequente rearranjo dos fragmentos

moleculares levam à formação de uma mistura de compostos químicos com propriedades muito similares a dos combustíveis fósseis e que podem ser usados diretamente em motores convencionais.

Os gases e óleos com alto valor energético, gerados na pirólise, podem ser utilizados como combustíveis potenciais (Hossain *et al.*, 2009). Nesse processo o volume da biomassa é bastante reduzido, o resíduo carbonáceo remanescente, conhecido como coque pode ser considerado um biocarvão que poderá ser utilizado como condicionador do solo. O biocarvão, mundialmente conhecido como biochar, que, segundo Viana (2013), quando aplicado incorporado ao solo, pode ter um significativo impacto em suas quantidades de carbono orgânico, em sua capacidade de retenção de água e capacidade de permuta catiônica, em seu pH e ecologia microbiana, além de possuir capacidade de sequestrar gases estufa.

Metodologia

Coleta e preparação das amostras

As amostras de lodo de esgoto usadas neste estudo foram obtidas da descarga de um reator UASB da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) da Vila da Barca, localizada na Região Metropolitana de Belém. A gordura residual foi obtida das caixas retentoras de material graxo do sistema de tratamento de esgoto do restaurante universitário da Universidade Federal do Pará.

O lodo descarregado do reator UASB, diretamente na unidade de desaguamento (leito de secagem), foi coletado, aproximadamente 50 kg, e acondicionado em sacolas plásticas. A gordura foi coletada de forma manual e acondicionada em bombonas plásticas. Todas amostras coletadas foram encaminhadas ao laboratório da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará (THERMITEK).

Os procedimentos preliminares de preparação da amostra foram os seguintes: 1) Lodo: secagem térmica, desagregamento (moagem) e armazenamento. A secagem térmica, foi realizada em estufa com recirculação ar (SOC. FABBE. Ltda, MOD.170) a 100 °C por um período de 24 horas. Para o desagregamento do lodo seco foi utilizado um moinho de bolas (M.B. 12X, WORK INDEK, CIMAQ) visando homogeneizar sua granulometria; 2) Gordura residual: material foi pesado e aquecido com auxílio de uma resistência elétrica de 1000 W, cerca de 20 minutos, em seguida foi passado por uma peneira de 10 Mesh que permitiu a remoção de resíduos grosseiros resultantes das atividades de preparo dos alimentos no RU.

Processo de craqueamento térmico catalítico (pirólise).

O experimento de craqueamento térmico catalítico foi realizado em uma unidade piloto (Figura 1), a temperatura de 330 °C, utilizando-se uma massa de lodo de esgoto do lodo seco de 19 kg, com teor de úmida de 7%; 6,7 kg de gordura residual e 1,3 kg de CaCO₃.

A unidade Piloto de Craqueamento (THERMITEK/FEQ/UFPa), conforme ilustra a Figura 1, divide-se em sete seções: Seção de alimentação e bombeamento (V-01 e BD); Sistema de pré-aquecimento da matéria prima (Trocador de Calor – TC de aço inoxidável)); Seção reacional (reator de leito fixo de aço inoxidável (R-01) com capacidade de 125 L, pressão de projeto 1 atm, pressão de operação 1atm, temperatura de operação de 500 °C, fonte de energia térmica gás GLP, com sistema de agitação vertical AG -01); Seção de resfriamento (três tanques com bombeamento contínuo - BC da água de resfriamento); Seção de Condensação (Condensador de aço inoxidável Multitubular (C 01), casco e tubo com área de troca térmica de 1,30 m² (lado do casco) e vazão de produtos a 25 kg/h (lado do tubo), pressão de projeto 2 Kgf/cm², vazão de água à temperatura ambiente de 4,5 m³/h, pressão de teste de 3 Bar, temperatura de projeto 100°C, temperatura de operação 50°C); Seção de separação, coleta e emissão de gases não condensáveis (vasos de coleta V-02 de aço inoxidável com capacidade de 30L e V-03) de ferro fundido com capacidade de 200L); e Seção de instrumentação e controle (sensores de medição conectados aos controladores do processo localizados no painel de controle).

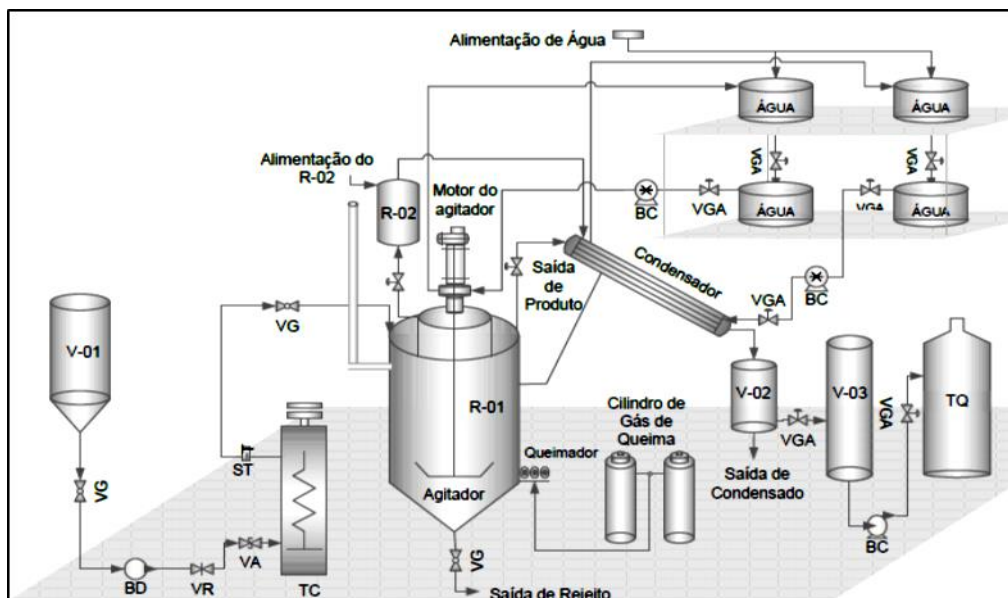


Figura 1 - Planta piloto de craqueamento/LEQ/UFPA (Mota, 2013).

Após a realização do experimentos, o bio-óleo, também chamado de Produto Líquido Orgânico (PLO), foi inicialmente submetido em um pré-tratamento, no qual consistiu de decantação (separação de fases formadas). A amostra pré-tratada do bio-óleo foi submetida em refrigeração (4 °C) para sua preservação e, posteriormente, encaminhada a análise para caracterizações físico-químicas, com intuito de avaliar a qualidade desses produtos obtidos no experimento, a fim de validar o uso dos hidrocarbonetos produzidos, em motores do tipo ciclo diesel. Também foi reservada para análises físico-químicas a amostra do biocarvão (coque) produzido no experimento, com a finalidade de avaliar as características como recondicionador de solos degradados. Quanto que os gases não condensáveis formados foram submetidos a queima, ou seja, não foram recuperados durante o processo.

Rendimento do produtos obtidos no experimento.

Na análise do experimento também foi avaliado a influência do percentual dos rendimentos dos produtos obtidos na reação de craqueamento do lodo de esgoto, produto líquido orgânico (PLO) e fases formadas; o resíduo sólido do processo, biocarvão, também chamado de coque; e gases não condensáveis. Os rendimentos do processo experimental foram determinados pelas Equações 1, 2 e 3.

$$Plo \% = \frac{M_{plo}}{M_{mp}} \times 100\% \quad (1)$$

$$Coque \% = \frac{M_{coque}}{M_{mp}} \times 100\% \quad (2)$$

$$Gás\% = \left(1 - \frac{M_{plo}}{M_{mp}} - \frac{M_{coque}}{M_{mp}} \right) \times 100\% \quad (3)$$

Onde:

M_{PLO} - Massa do Produto Líquido Orgânico (sem a fase aquosa);

M_{mp} - Massa do lodo;

M_{coque} - Massa de coque.

Caracterização dos produtos obtidos no experimento.

Índice de Acidez - a acidez do bio-óleo obtido foi determinada pelo método titulométrico, utilizando-se uma solução alcoólica de KOH (0,2 N) e uma solução indicadora de fenolftaleína (1% em álcool etílico 95%). Este método é adaptado do método oficial AOCS Ca 5 - 40 (AOCS, 1988).

Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) - os grupos funcionais presentes no bio-óleo foram caracterizados utilizando a técnica de espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier. Os espectros foram obtidos em espectrômetro FTIR (Shimadzu, modelo Prestige 21) pertencente ao laboratório do Instituto Militar de Engenharia (IME-RJ).

Teor de cinzas - na determinação do teor de cinzas 2 g de cada amostra (biocarvão) foi colocada em cápsula de porcelana, que foi aquecida a 600 °C em Forno Mufla ZEZIMAQ – GP CIENTÍFICA. A amostra foi retirada da mufla e deixada para esfriar em dessecador. A porcentagem de cinzas foi calculada pela Equação 4.

$$\text{Cinzas (g g}^{-1}\text{)} = \frac{M2}{M1} \quad (4)$$

em que M2 corresponde à massa final e M1 à massa inicial.

Condutividade elétrica – foi realizada em extrato 1:10 (m/v). Nesta determinação foi pesada uma massa de 5g de cada amostra (biocarvão) e colocada em frasco plástico com tampa, posteriormente foi adicionado 50ml de água deionizada, o frasco foi tampado e colocado em agitador circular horizontal por 30 segundos a 220 rpm, após a agitação foram deixados em repouso por 30 minutos e esse procedimento foi repetido por 5 vezes. Em seguida, foram realizadas as medidas com condutivímetro de bancada QUIMIS, modelo STD Q405M.

Difratometria de Raios X – DRX - A caracterização da amostra de biocarvão foi realizada, também, utilizando a técnica de difratometria de raios-X, no Difratômetro de raios X modelo D2 PHASER – BRUKER (radiação $\text{CuK}\alpha$, goniômetro: θ/θ , configuração do gerador CU 30 kV/10 mA, detector: cintilação). O intervalo de varredura foi 41 minutos variando entre 5° e 75°. A velocidade de varredura foi de 0,003° min^{-1} e fenda de 0,6.

Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva – MEV e EDS - para obtenção das imagens de microscopia eletrônica de varredura, a amostra foi fixada em stubs, com fita carbono adesivo e metalizadas aplicando um fino filme de ouro pelo método de sputtering para tornar a superfície da amostra condutora. A análise foi realizada utilizando um microscópio TM 3000 HITACHI com sistema de EDS acoplado.

Resultados e Discussão

Neste item são apresentados os resultados referentes ao rendimentos dos produtos obtidos (sólido, líquido e gasoso) no experimento de craqueamento térmico catalítico do lodo de esgoto mais gordura residual na presença de catalisador CaCO_3 , bem como, os que se referem as caracterizações físico-químicas realizadas em duas partes dos produtos resultantes da reação, a fase líquida o PLO (bio-óleo) e fase sólida o coque (biocarvão).

Rendimentos

A avaliação dos rendimentos para dos produtos obtidos (sólido, líquido e gasoso) no experimento de craqueamento térmico do lodo de esgoto verificou-se que o maior rendimento no processo de craqueamento térmico do lodo mais gordura residual na presença de catalisador CaCO_3 se deu na formação de coque (biocarvão), cerca de 70%. Também, constatou-se a formação de água, com um percentual próximo a 1,80%. Notou-se ainda que o rendimento para PLO (bio-óleo) foi muito baixo 4,96%. Cabe salientar que os rendimentos para a reação de craqueamento são fortemente influenciados pelo efeito da temperatura, natureza da amostra, bem como por uma maior tendência para formação de vapores e água. Resultado diferente foi obtido por Murakami *et al.* (2009), que

obteve cerca de 11-16% de PLO durante o processo de craqueamento térmico de lodo de esgoto doméstico, somente.

Caracterização da fase líquida (bio-óleo).

- Índice de acidez.

O bio-óleo apresentou IA variando entre dez amostras coletadas a cada 10 minutos de 23,4817 a 38,3249 mg KOH/g de amostra. O valor do índice de acidez do produto indica diretamente a quantidade não convertida de ácidos graxos. Assim, quanto menor a acidez, maior a conversão e melhor qualidade do produto (RATTTON, 2012).

Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

Os espectros de FTIR de amostras do PLO são ilustradas na Figura 2.

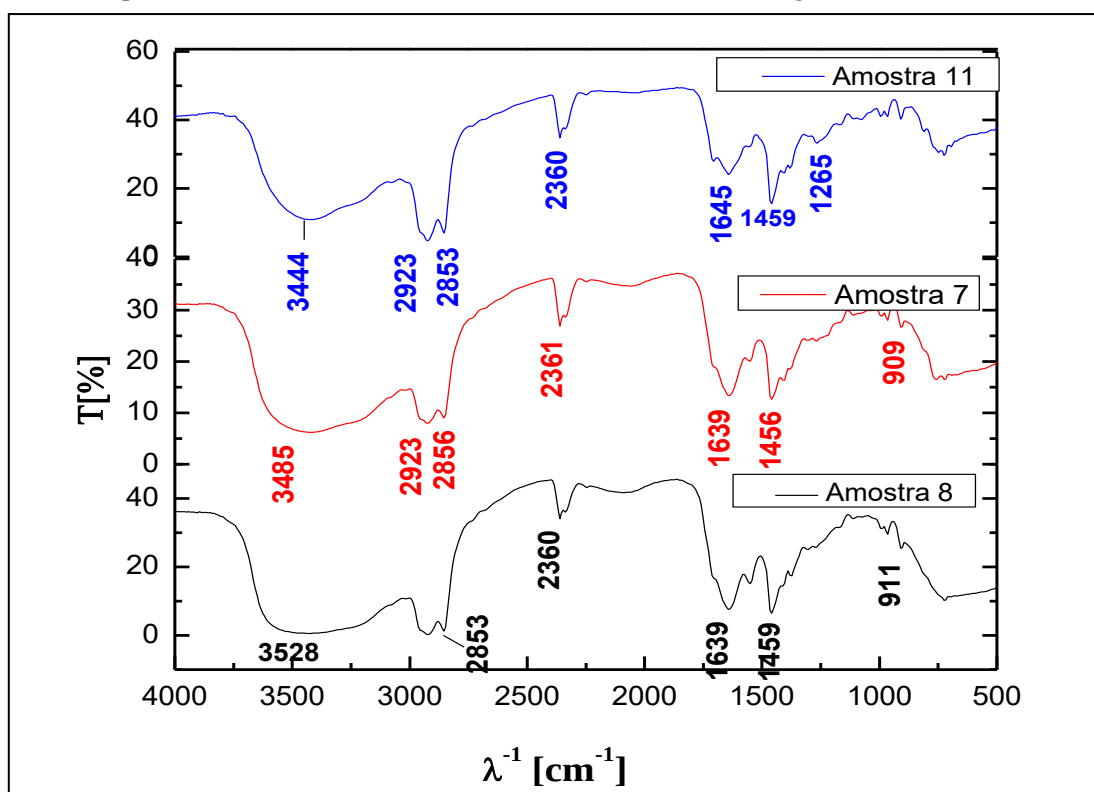


Figura 2 – Espectros de três amostras do PLO (bio-óleo).

No espectrograma do experimento foi visualizado a presença de uma banda fraca na região entre 1636-1645 cm^{-1} , a qual corresponde a vibração de deformação axial de ligação C=C, possivelmente de olefinas conjugadas. A presença de alcenos monosubstituídos pode também ser caracterizada pela deformação angular fora do plano de C-H em torno de 909 cm^{-1} (amostra 7) e 911 cm^{-1} (amostra 8). As bandas visualizadas em 2360 cm^{-1} , são características da deformação axial assimétrica de CO_2 . As bandas próximas de 2923 cm^{-1} e 2853 cm^{-1} são características de deformações axiais alifáticas da ligação C-H do grupo metileno (CH_2) e metila (CH_3). Ainda de acordo os espectros, pode-se visualizar uma banda de média intensidade próxima de 1459 cm^{-1} , sendo característica da deformação angular simétrica da ligação C-H do grupo metil. Nos espectros foi visualizado uma banda de deformação axial larga de O-H em ligação hidrogênio intermolecular entre 3444 cm^{-1} e 3528 cm^{-1} , provavelmente devido à presença de água nestas amostras.

Caracterização da fase sólida (biocarvão).

- Teor de cinzas e condutividade elétrica.

O teor de cinzas encontrado no biocarvão obtido no craqueamento do lodo foi 50,76%. Em relação a condutividade elétrica, o lodo seco em estufa obteve valor de 13,00 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Como a condutividade elétrica é usada para estimar o total de sais dissolvidos na amostra, esses valores são importantes para o uso agrícola do biocarvão (Song *et al.*, 2012).

- Difratometria de raio X – DRX,

A análise morfológica da fase sólida através do DRX demonstrou a existência abundante de estruturas cristalinas (SiO_2), que comprova a existência na biomassa do lodo de esgoto de material mineral (areia), que são arrastados para o interior do reator de tratamento de esgoto quando não operado adequadamente, permanecendo no biocarvão (coque) após o processo de craqueamento.

- Microscopia eletrônica de varredura – MEV e espectroscopia de energia dispersiva – EDS

A microscopia de varredura eletrônica foi empregada para observar a morfologia da amostra com ampliações de 120 x e 500 x, ilustrada na Figura 3.

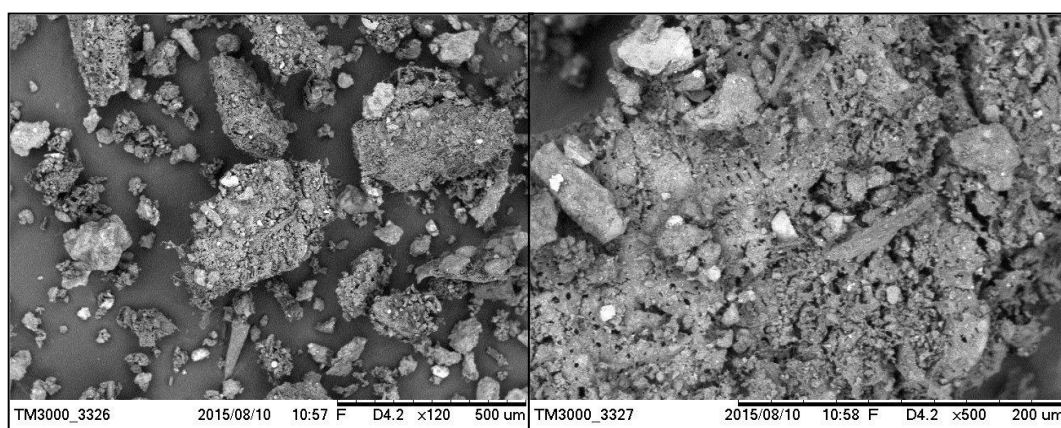


Figura 3 – Microscopia de varredura eletrônica do biocarvão.

Ao observar a Figura 3, nota-se que o produto sólido do craqueamento térmico catalítico (biocarvão) apresentou grande número de poros, com presença de materiais fibrosos. Quanto a espectroscopia de energia dispersiva, esta análise procedeu-se conjuntamente com a caracterização por MEV, já que o microscópio eletrônico de varredura se encontrava equipado com um analisador de energia dispersiva (EDS). A análise foi realizada sobre cinco pontos determinados da amostra, resultando em valores médios dos elementos C, O, Al e Si, em concentrações de 31,54%, 47,51% e 3,29%, respectivamente; outros elementos também foram encontrados em outros pontos analisados no biocarvão, como N, P, K, Ca, Na e Mg, porém, em concentrações menores. O spectrum 3 do ponto 3 do biocarvão pode ser observado na Figura 4.

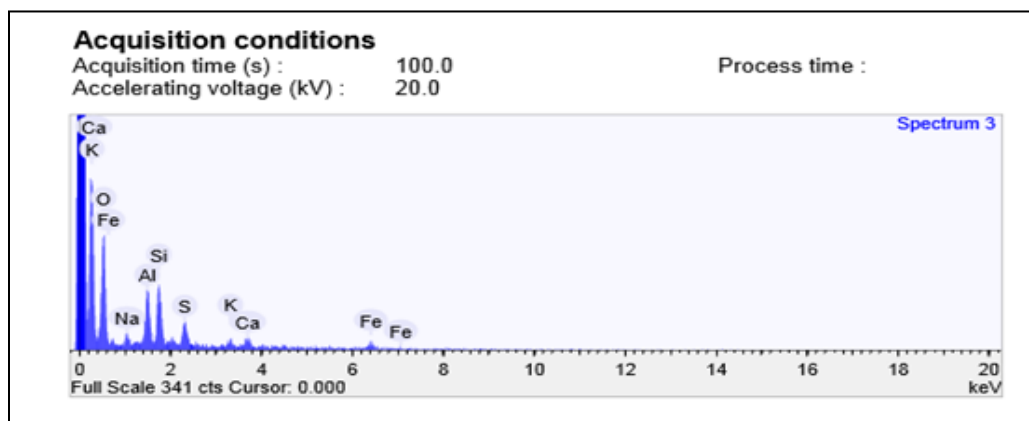


Figura 4 – Spectrum 3, ponto 3 do biocarvão.

Conclusões

- a) Considerando que o experimento foi realizado em uma planta piloto, é possível afirmar que a pirólise do lodo mais gordura residual na presença de CaCO_3 através da rota tecnológica de craqueamento térmico catalítico é viável tecnicamente para o aproveitamento desses resíduos produzidos no tratamento de esgoto;
- b) O rendimento verificado para os produtos obtidos no processo (bio-óleo, gases e biocarvão) apresentou melhor resultado para o material residual, o coque (biocarvão), em média 65%. Enquanto que o menor rendimento se deu para fase aquosa. O bio-óleo também apresentou rendimento baixo, valor próximo a 5%;
- c) Identificou-se a presença de substâncias químicas que tornam viável o uso do biocarvão para aplicação no solo, visando recuperação e/ou aplicação agrícola. Além disso, os espectros de infravermelho demonstraram que a rota tecnológica de craqueamento térmico catalítico proporcionou a pirólise dos materiais, transformando os ácidos carboxílicos de cadeia longa em cadeias menores.

Referências Bibliográficas

- BRASIL. Política Nacional de Resíduos sólidos - Lei Federal Nº 12.350, de 2 de agosto de 2010 (PNRS). Brasília, v. 1, 2010.
- BARROS, A.A.C., WUST, E., MEIER, H.F. Estudo da viabilidade de técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos, Engenharia ambiental; 13: 255 – 262, 2008.
- BOTTON, V.; RIVA, D.; SIMIONATTO, E. L.; WIGGERS, V. R.; ENDLER, L.; MELER, H. F.; BARROS, A. A. C. Craqueamento Térmico-Catalítico da mistura óleo de fritura usado-lodo de estamparia têxtil para produção de óleo com baixo índice de acidez. Quim. Nova, v. 35, n. 4, p. 677-682, 2012.
- HOSSAIN, M.K.; STREZOV, V. & NELSON, P.F. Thermal characterisation of the products of wastewater sludge pyrolysis. J.of Anal. and Appl. Pyrol., 85: 442-446, 2009.
- KIM, K. H., KIM, T. S., LEE, S. M., CHOI, D., YEO, H., CHOI, I. G., & CHOI, J. W. Comparison of physicochemical features of biooils and biochars produced from various woody biomasses by fast pyrolysis. R. Energy, Oxford, v. 50, p. 188-195, 2013.
- MURAKAMI, T.; SUZUKI, Y.; NAGASAWA, H.; YAMAMOTO, T.; HOROSE, H.; OKAMOTO, S. Combustion characteristics of the sewage sludge in na incineration plant for energy cocoverly. Fuel, V.90, n. 6, p. 778-783, 2009.
- RATTON, A. R. Produção de hidrocarbonetos a partir do craqueamento de resíduos provenientes de caixa de gordura. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciências em Química) – Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, 2012.
- SAIDUR, R. *et al.* A review on biomass as a fuel for boilers. Renewable and sustainable energy reviews, v. 15, n. 5, p. 2262-2289, 2011.
- SONG, W. & GUO, M. Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. J. of Anal. and App. Pyrol., 94: 138-145, 2012.
- VIANA, M. M. Obtenção e utilização de produtos de pirólise do lodo de esgoto para adsorção de poluentes em meio aquoso. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2013.