

II-289 - CARACTERIZAÇÃO DE BIOCARVÃO VIA CRAQUEAMENTO TÉRMICO CATALÍTICO A PARTIR DO *BLEND* DO LODO DE ESGOTO E GORDURA RESIDUAL EM ESCALA PILOTO

Lia Martins Pereira⁽¹⁾

Engenheira Sanitarista pela Universidade Federal do Pará. Mestre em Engenharia Civil na área de concentração Saneamento e Recursos Hídricos pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Pará (PPGEC/UFPA). Doutoranda na área de concentração de Engenharia de Processos pelo Programa Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia PRODERNA/UFPA.

Nélio Teixeira Machado⁽²⁾

Engenheiro Químico pela UFPA, Mestre em Eng^a. Mecânica COPPE-UFRJ, Dr.-Ing Verfahrenstechnik TUHH (Technische Universität Hamburg-Harburg). Pós-Doutor Engenharia de Bioenergia Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V. (ATB). Professor Titular da Faculdade de Engenharia Sanitária e Ambiental FAESA/ITEC/UFPA, Docente Permanente do Programa de Doutorado em Eng^a. de Recursos Naturais da Amazônia-UFPA

Hélio da Silva Almeida⁽³⁾

Engenheira Sanitarista pela Universidade Federal do Pará. Mestre em Engenharia Civil -área de concentração- Hidráulica e Saneamento pela EESC/USP(2000) e Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia pela Universidade Federal do Pará (2015). Docente permanente da Faculdade de Engenharia Sanitária e Ambiental FAESA/ITEC/UFPA.

Fernanda Paula da Costa Assunção⁽⁴⁾

Engenheira Sanitarista e Ambiental pela Universidade Federal do Pará. Mestranda em Engenharia Civil na área de concentração Saneamento e Recursos Hídricos pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Pará (PPGEC/UFPA)

Laércio dos Santos Rosa Junior⁽⁵⁾

Engenheiro Sanitarista e Ambiental pela Universidade Federal do Pará. Mestrando em Engenharia Civil na área de concentração Saneamento e Recursos Hídricos pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Pará (PPGEC/UFPA)

Endereço⁽¹⁾: Rua da Mata, 60 - Marambaia – Belém, - PA - CEP: 66615550 - Brasil - Tel: (91) 98887-1038 - e-mail: liapereira@ufpa.br

RESUMO

Neste trabalho investigou-se a caracterização de biocarvão produzido via craqueamento térmico catalítico (pirólise) em escala piloto, a partir da mistura de lodo de esgoto com gordura residual, utilizando-se de CaCO_3 como catalisador. As amostras de biocarvão foram caracterizadas através de análises físico-químicas e morfológicas, foram determinados: teor de cinzas, condutividade elétrica, DRX, MEV e EDS. Os resultados experimentais demonstraram que os biocarvões obtidos apresentaram grande potencial para aplicação como fertilizante em solos agricultáveis e/ou adsorventes em solos degradados.

PALAVRAS-CHAVE: Biocarvão, lodo de esgoto+gordura residual, craqueamento térmico catalítico.

INTRODUÇÃO

Um dos subprodutos sólidos dos sistemas de tratamento de esgoto, gerado em maior percentual, é o lodo. Conforme explica Andreoli *et al.* (2014), esse termo tem sido utilizado para designar os subprodutos dos processos biológicos de tratamento, em parte da matéria orgânica é absorvida e convertida, fazendo parte da biomassa microbiana, denominada genericamente de lodo biológico ou secundário, composto principalmente de sólidos biológicos, e por essa razão também denominado de biossólido.

Uma forma de aproveitar o lodo, enquanto biomassa é transforma-lo através do craqueamento térmico (pirólise), onde há a alteração da sua composição final, com a geração de subprodutos tais como: o líquido, denominado bio-óleo; os gases, como o H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 e C_2H_6 ; e o sólido que é denominado

biocarvão (Vieira, 2012). Esse biocarvão, segundo Hossain *et al.* (2009) pode apresentar, conforme a origem e o tipo de tratamento, ampla variação na sua composição além de, conforme Devi e Saroha (2013), apresentar a eliminação de patógenos, o que o torna mais seguro para a aplicação no solo.

O biocarvão é produzido pelo aquecimento de biomassa na ausência de oxigênio ou com baixos teores desse gás – processo conhecido como pirólise. Enquanto a combustão (ou seja, a queima na presença de ar) permite reter, nas cinzas, apenas 2% a 3% do carbono inicialmente contido na biomassa, a pirólise aumenta esse teor para mais de 50%. A grande concentração de carbono no solo melhora a absorção de água, facilita a penetração de raízes e torna as plantas mais resistentes. Na produção de biocarvão são utilizados resíduos orgânicos urbanos sólidos (restos de podas de árvores, lodo de esgoto), resíduos agrícolas (restos de culturas, bagaço e palha de cana-de-açúcar), resíduos industriais (da indústria de papel e celulose, por exemplo), ou materiais de origem animal (ossos, esterco). A presença do biocarvão no solo, em doses adequadas, ajuda não só a aumentar a produtividade das lavouras, mas também a economizar fertilizantes. A aplicação do material pode ainda reduzir as emissões de outros gases, como o óxido nítrico - NO , que tem potencial cerca de 300 vezes maior que o do dióxido de carbono para intensificar o efeito estufa. No entanto, são necessárias mais pesquisas para esclarecer dados ainda conflitantes quanto a esses benefícios (MANGRICH, *et al.*, 2011).

Neste trabalho, investigou-se a caracterização de biocarvão via craqueamento térmico catalítico (pirólise) em escala piloto, a partir da mistura de lodo de esgoto com gordura residual, utilizando-se de carbonato de cálcio (CaCO_3) como catalisador. As amostras de biocarvão foram caracterizadas através de análises físico-químicas e morfológicas, foram determinados: teor de cinzas, condutividade elétrica, difratometria de raios-x (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). Os resultados experimentais demonstraram que os biocarvões obtidos apresentaram grande potencial para aplicação como fertilizante em solos agrícolas.

OBJETIVO

Avaliar a fertilidade dos biocarvões (explorando a sua composição, suas características e suas propriedades), e avaliar o potencial de transformação do lodo de esgoto em biocarvão (por meio de craqueamento térmico catalítico), a fim de levantar alternativas de disposição e reaproveitamento para esse material.

METODOLOGIA UTILIZADA

Coleta, preparação das amostras e processo de craqueamento térmico catalítico (pirólise)

O lodo de esgoto usado neste estudo foi obtido da descarga de um reator UASB da Estação de Tratamento de Esgoto da Vila da Barca, localizada na Região Metropolitana de Belém, na unidade de desaguamento (leito de secagem do lodo), com teor de umidade em torno 98% em média, permaneceu no leito por 30 dias para que ocorresse o processo de desaguamento e secagem ao ar. Após esse período, foi realizada a coleta. Enquanto que a gordura residual foi coletada das caixas retentoras de material graxo do sistema de tratamento de esgoto do Restaurante Universitário da Universidade Federal do Pará. Os procedimentos preliminares de preparação da amostra foram os seguintes: 1) Lodo: secagem térmica, moagem e armazenamento. A secagem térmica foi realizada em estufa e o desagregamento do lodo seco foi utilizado um moinho de bolas; 2) Gordura residual: o material foi pesado e aquecido com auxílio de uma resistência, em seguida foi passado por uma peneira 10 Mesh para a remoção de resíduos grosseiros.

O experimento de craqueamento térmico catalítico foi realizado em uma unidade piloto na temperatura de 330 °C, utilizando-se uma massa de lodo de esgoto do lodo seco de 19 kg, com teor de umidade de 7%; 6,7 kg de gordura residual e 1,3 kg de CaCO_3 . O biocarvão obtido no experimento foi reservado para análises físico-químicas, com a finalidade de avaliar as características como teor de cinzas, condutividade elétrica, difratometria de raios-x (DRX), Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

Caracterização do biocarvão obtido no experimento

- Teor de cinzas - na determinação do teor de cinzas 2 g de cada amostra (biocarvão) foi colocado 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 2.
- *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 50 ml 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 condutímetro 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: teta/tetla, configuração do gerador CU 30 kV/10 mA, detector: sintilação). 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

Teor de cinzas e condutividade elétrica: O teor de cinzas encontrado no biocarvão obtido no craqueamento do lodo foi 50,76%, de acordo com Mangrich, *et al.* (2011), que explica que a pirólise aumenta esse teor para mais de 50%. Dessa forma, poderá contribuir para o aumento da concentração de carbono no solo, que pode aumentar a produtividade das lavouras e, conseqüentemente, trazer economia no uso de fertilizantes. É mais importante ainda, reduzir as emissões de outros gases do efeito estufa.

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 raios-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 1.

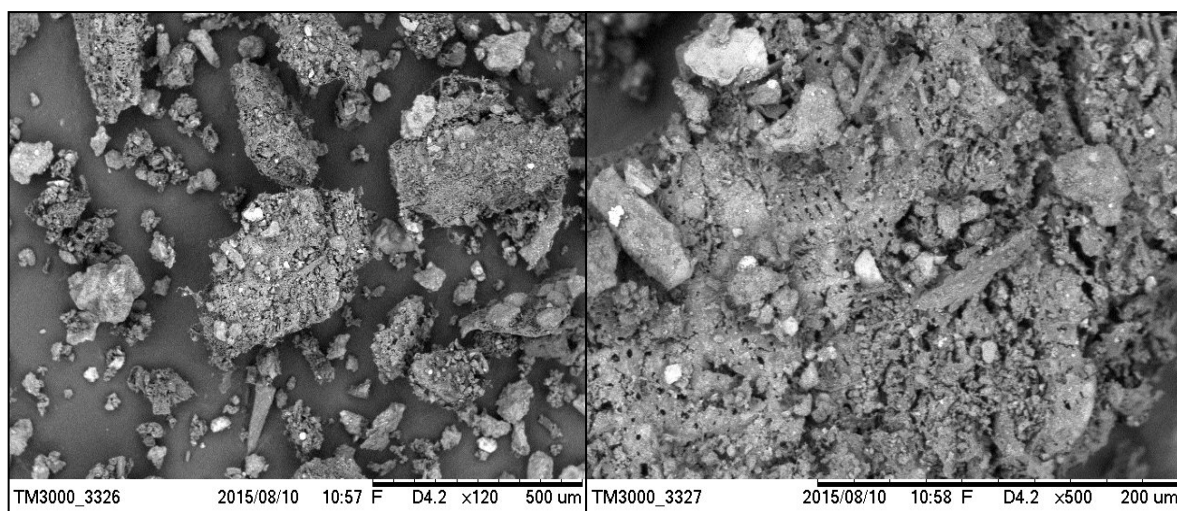


Figura 1 – Microscopia de varredura eletrônica do biocarvão.

Ao observar a Figura 1 e comparando-se as ampliações de 120x com 500x, nota-se que o produto sólido do craqueamento térmico catalítico (biocarvão) apresentou grande número de poros, com presença de materiais fibrosos, observados na ampliação de 500x. Os poros produzidos no biocarvão poderão funcionar como sítios de adsorção de substâncias indesejáveis, como os metais pesados, que em determinadas concentrações podem oferecer toxicidade ao solo e plantas.

Quanto à 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. O teor de carbono encontrado nesta análise é menor que a quantidade esperada para esse material (acima de 50%). Porém, cabe ressaltar que a análise através de EDS é apenas semi-quantitativa, não fornecendo a quantidade real do elemento presente na amostra. Outros elementos também foram encontrados em outros pontos analisados no biocarvão, como N, P, K, Ca, Na e Mg, em concentrações menores; mais que são considerados fertilizantes importantes para solos agrícolas. O spectrum 3 do ponto 3 do biocarvão pode ser observado na Figura 2.

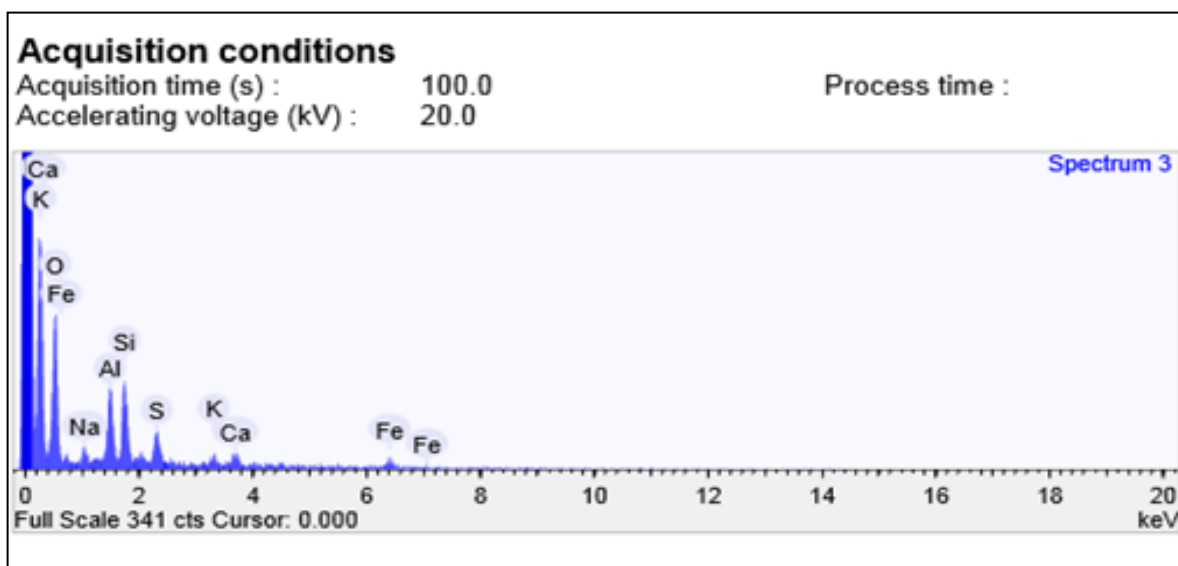


Figura 2 – Spectrum 3, ponto 3 do biocarvão

ANÁLISES DOS RESULTADOS

Analisando os resultados obtidos no estudo, o biocarvão apresentou teor de cinzas elevado, que é importante para o aumento do teor de carbono no solo. A presença de estrutura cristalina abundante (SiO_2), revelada na análise de DRX, que indicam juntos a presença marcante de sólidos fixos, não mineralizáveis pelo tratamento de esgoto e não condensáveis durante a pirólise do lodo, representando uma diferença na diminuição do rendimento do PLO.

Quando ao resultado encontrado por MEV, a imagem formada com ampliação de 500x ilustra a presença predominante de poros no biocarvão obtido, indicando a possibilidade de seu uso como produto adsorvente de substâncias tóxicas como os metais pesados. Em relação às concentrações de elementos encontrados por EDS (N, P, K, Ca, Na e Mg) indicam viabilidade nutricional da aplicação do biocarvão como fertilizante de solos agricultáveis ou recuperação de solos degradados.

CONCLUSÕES

Os resultados apresentados mostraram que a rota tecnológica para realizar a pirólise do lodo (craqueamento térmico catalítico) é eficiente para a produção de biocarvão, em termos de qualidade físico-química. E que o biocarvão produzido pode ser uma alternativa em aplicação agrícola ou a recuperação de solos degradados. Então, produziu-se não apenas de um produto que poderá melhorar a fertilidade do solo, mas, também poderá funcionar como adsorvente de substâncias indesejáveis presentes no solo e que naturalmente podem ser lixiviadas pelas águas de chuvas e serem carregadas ou mesmo infiltradas nos corpos hídricos. Com isso, fica identificado um destino mais adequado a esses resíduos que, no Brasil, são muitas vezes dispostos de forma inadequada e/ou parcialmente aproveitados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANDREOLI, C. V.; FERNANDES, F.; SPERLING, M. von. Lodo de esgoto: Tratamento e disposição final. 2ª ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2014, 444 p.
2. VIEIRA N. D. Estudo da pirólise de lodo sanitário visando, sua valorização energética. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de PósGraduação em Engenharia Química, 2012.
3. HOSSAIN, M.K.; STREZOV, V. NELSON, P.F. Thermal characterisation of the products of wastewater sludge pyrolysis. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. n. 85, p 442-446, 2009.
4. DEVI, P.; SAROHA, A. K. Effect of temperature on biochar properties during paper mill sludge pyrolysis. International Journal of Chemistry Tech Research. n. 5, p 682-687, 2013.
5. MANGRICH, A. S.; MAIA, C. M. B. F.; NOVOTNY, E. H. Biocarvão - As terras pretas de índios e o sequestro de carbono. Revista Ciênciahoje, Vol. 47, maio de 2011.
6. SONG, Y.; LI, Y.; ZHANG, W.; WANG, F.; BIAN, Y.; BOUGHNER, L. A.; JIANG, X. Bioavailability Assessment of Hexachlorobenzene in Soil as Affected by Wheat Straw Biochar. JHazard Mater 217-218, 391-397. 2012 Mar 28.