

ESTUDO DOS COMPOSTOS NITROGENADOS E OXIGENADOS OBTIDOS A PARTIR DA PIRÓLISE TÉRMICA DO LODO DE ESGOTO ANAERÓBIO COLETADO NA ETE-MANGUEIRA

S. T. S. VERAS¹, I. A. T. A. RIBEIRO², J. C. NERIS¹ e J. G. A. PACHECO FILHO¹

¹ Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química

² Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências Biológicas

E-mail para contato: shyrlane_veras@hotmail.com

RESUMO – Como o lodo de esgoto é rico em matéria orgânica, ele tem sido reportado como fonte para produção de calor, biocombustíveis e matéria-prima. No entanto, sua conversão em biocombustíveis é limitada devido à quantidade de oxigênio e nitrogênio nos compostos produzidos. O objetivo deste trabalho foi detalhar entre os produtos de pirólise, os compostos oxigenados e nitrogenados obtidos com a micropirólise rápida a 600°C de duas amostras de lodo de esgoto anaeróbico (L1 e L2) com diferentes características em relação à composição. A amostra L1 com menor quantidade de matéria orgânica, porém com menor percentual de elementos inorgânicos interferentes no processo de pirólise, apresentou menor percentual de compostos oxigenados, exceto nitrogenados como: nitrilas (C₁₅ - C₁₉), aminas aromáticas e aromáticos heterocíclicos (indol e derivados) em relação à amostra L2. Também foi observada uma menor produção de ácidos, resultando em uma maior quantidade de hidrocarbonetos para a amostra L1. A partir deste estudo, observou-se a variabilidade dos produtos pirolíticos obtidos diante de diferenças na composição das amostras.

1. INTRODUÇÃO

A pirólise é considerada uma alternativa promissora para converter resíduos orgânicos como o lodo de esgoto em produtos gasosos, líquidos e sólidos com valor agregado. No entanto, o bio-óleo produzido tem apresentado quantidade elevadas de compostos nitrogenados, que geralmente são convertidos em NO_x e N₂O quando o bio-óleo é empregado como combustível. Além destes, espécies contendo oxigênio também afetam a qualidade e desempenho do bio-óleo. Desta forma, a identificação e remoção destes compostos tornam-se necessários (CAO *et al.*, 2010).

Estudos têm reportado a presença de compostos orgânicos nitrogenados como: piridina, pirrol, indol, pirazinas, aminas, amidas e nitrilas, sendo os compostos heterocíclicos e as nitrilas, obtidos em maior quantidade (CAO *et al.*, 2010; ZHANG *et al.*, 2011). Entre os compostos orgânicos oxigenados, podem ser encontradas espécies pertencentes a funções orgânicas como: ácidos carboxílicos, alcoóis, cetonas, aldeídos, ésteres e fenóis. Muitos estudos sugerem a aplicação de catalisadores ou reações como desoxigenação e hidrogenitrogenação para promover a remoção de oxigênio e nitrogênio do bio-óleo resultante da pirólise (BU *et al.*, 2012; IZHAR *et al.*, 2012).

A identificação dos produtos pirolíticos geralmente é feita através da cromatografia gasosa/espectroscopia de massa (GC/MS). No entanto, a caracterização destas espécies é dificultada diante da complexidade na estrutura e composição dos componentes orgânicos, principalmente os que são produzidos em menor quantidade. Então, alguns autores utilizam técnicas complementares como análises de infravermelho para auxiliar a identificação dos compostos (FONTS *et al.*, 2009; POKORNA *et al.*, 2009). No presente trabalho, foi dado destaque aos compostos orgânicos nitrogenados e oxigenados obtidos através da micropirólise rápida de duas amostras lodo de esgoto anaeróbio, coletadas na mesma estação de tratamento (ETE-Mangueira) e identificadas através destas técnicas citadas.

2. METODOLOGIA

2.1. Caracterização das Amostras

As amostras de lodo foram coletadas no leito de secagem da ETE Mangueira, que utiliza o processo de tratamento anaeróbio através de reatores tipo UASB. Depois disso, as mesmas passaram por um processo manual para separação de resíduos grosseiros, moagem, peneiramento (em malha de 120 mesh) e homogeneização. A determinação do teor de umidade, material volátil e fixo foi feita tomando como base a ASTM D2216-98 (2005). Para a identificação de metais e componentes inorgânicos, foram realizadas análises de EDX com espectrômetro de raio-X da Shimadzu, modelo EDX-700. Os percentuais de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre da amostra foram determinados através da análise elementar (CE Instruments – Modelo EA110). Por último, foram feitas análises de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) em um equipamento da marca Bruker (modelo tensor 27), obtendo espectros na faixa de $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$. Estas análises foram feitas com 150 scans e resolução de 4 cm^{-1} para determinar os principais grupos funcionais presentes nas amostras.

2.3. Condições Experimentais das Pirólises Rápidas

O processo de pirólise foi analisado através de testes com micropirólise rápida do lodo de esgoto, realizada em um micropirolisador CDS Pyroprobe 5200, acoplado a um cromatógrafo a gás com espectrômetro de massa Shimadzu GC/MS QP 2010 Plus, usando como gás de arraste o hélio, 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°C por 5 minutos, seguida de uma rampa de aquecimento sob uma taxa de 5°C min^{-1} até atingir 300°C , na qual permaneceu por 30 minutos. A fonte de íons foi mantida a 230°C e a interface a 250°C , sendo a análise realizada no modo scan adquirindo massas no intervalo de 25-533 m/z. A pirólise foi realizada a 600°C , numa taxa de aquecimento teórica de 10°C.ms^{-1} e um tempo total de aquecimento de 40 segundos. A interface do pirolisador foi aquecida a 110°C por 1 minuto, para secar a biomassa, aumentando-se para 325°C por 4 minutos. A linha de transferência foi mantida a 325°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 considerados apenas os 70 picos principais com área percentual igual ou superior a 0,5%. Os experimentos foram feitos em duplicata e para cada produto identificado, foi utilizado o valor médio referente à área percentual dos picos, conforme realizado no trabalho de Lu *et al.* (2011).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização das Amostras de Lodo de Esgoto Anaeróbio

Os resultados das análises iniciais para caracterização das amostras como: umidade, matéria orgânica (volátil), fixa e percentual de carbono (C), hidrogênio (H) nitrogênio (N) e enxofre (S) estão apresentados na Tabela 1. A partir dela é possível observar que a amostra L2 apresentou maiores percentuais de matéria orgânica (42,6%) e conseqüentemente, maior percentual de carbono em relação à amostra L1. No entanto, a diferença entre estes valores não é grande. Diante disto, as amostras podem gerar diferentes produtos de pirólise devido à interferência de outros fatores durante o processo.

Tabela 1 – Parâmetros de caracterização das amostras de lodo (L1 e L2)

Parâmetro	L1	L2
Umidade (%)	6,5	4,3
Material em base seca (%)	93,5	95,7
Material Volátil (%)	35,0	42,6
Material Fixo (%)	58,5	53,1
C (%)	18,8	20,9
H (%)	3,2	3,3
N (%)	2,1	2,5
S (%)	1,8	2,5

Segundo Akhtar e Amin (2012), Park *et al.* (2010) e Shao *et al.* (2010) elementos como Ca, K, Fe, Zn e Ti nas amostras a serem pirolisadas poderiam proporcionar a aceleração das reações de desidratação e carbonização, além do aumento no tempo de pirólise para decompor a matéria orgânica. Esses efeitos geralmente resultam na redução da produção de bio-óleo, fração de interesse quando se deseja a aplicação da pirólise para obtenção de biocombustíveis. Devido a isto, foram feitas análises de EDX para identificar os principais componentes inorgânicos presentes nas amostras de lodo antes de pirolisá-las. Os resultados estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Percentual médio de componentes inorgânicos nas amostras de lodo.

Amostra	Quantidade (%)											
	Fe	Si	Ca	S	Zn	K	Ti	Cu	Sr	Mn	P	Zr
L1	26,6	43,1	12,4	5,2	1,3	2,8	1,5	0,3	0,3	0,2	5,6	N.I.
L2	29,1	31,4	17,9	9,7	1,7	2,6	1,6	0,4	0,3	0,4	4,4	0,4

A partir destes resultados, foi possível identificar maiores percentuais de Fe, Ca, Zn e Ti para a amostra L2, podendo fornecer menor rendimento, principalmente em hidrocarbonetos gerados, mesmo apresentando maior quantidade de matéria orgânica em relação à L1. Ainda como parte da caracterização das amostras, foram feitas análises de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) para identificar os principais grupos funcionais presentes nas mesmas. Como o lodo de esgoto apresenta uma constituição complexa, várias bandas foram observadas conforme mostra a Figura 1.

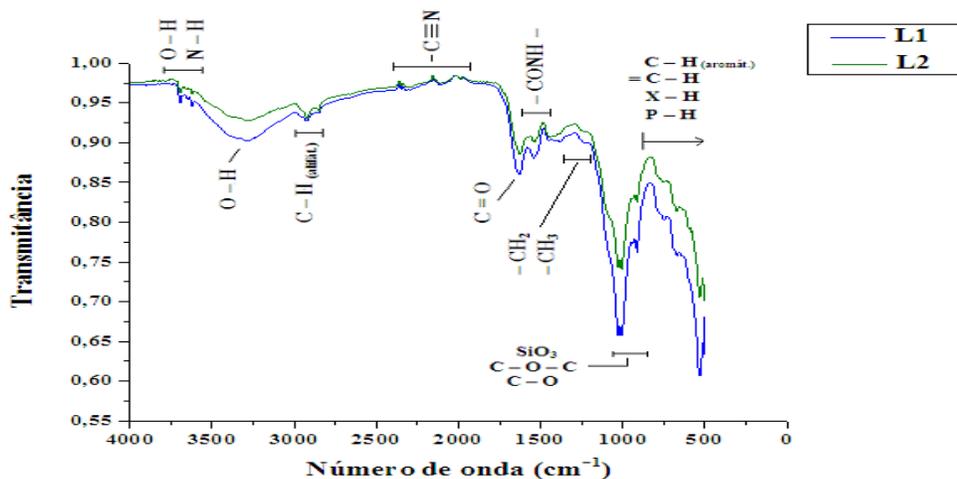


Figura 1 – Espectros de infravermelho das amostras de lodo L1 e L2.

Pela Figura 1, observaram-se bandas atribuídas às ligações O–H e N–H ($3800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$), indicando a possível presença de água, aminas, alcoóis, fenóis, ácidos carboxílicos e amidas primárias. As ligações C–H identificadas ($3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$), geralmente indicam a existência de cadeias alifáticas. As bandas observadas entre $2300\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$, foram atribuídas às ligações $\text{C}\equiv\text{N}$ e $\text{N}=\text{C}$, geralmente formadas pela desidratação de ligações peptídicas. Vibrações próximas a 1700 cm^{-1} sugerem a existência de grupos $\text{C}=\text{O}$, principalmente devido à presença de compostos como ácidos carboxílicos. Grupos --CONH-- , característicos das amidas, foram observados entre $1650\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ e podem ser formados pela desnaturação de proteínas. Alguns autores, como Fonts *et al.* (2009), afirmaram que entre $1600\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$, também é possível encontrar grupos que indicam a presença de alcenos e aromáticos. A existência de grupos --CH_2 e --CH_3 , característicos dos alcanos, foram sugeridas entre 1500 e 1300 cm^{-1} . Esses grupos são encontrados na celulose, que por sua vez, fazem parte da composição do lodo de esgoto. As vibrações entre $1150\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ podem estar associados a polissacarídeos, 1080 cm^{-1} a silicatos e 1064 cm^{-1} às ligações C–O e C–O–C. Geralmente vibrações observadas entre $1120\text{--}1045\text{ cm}^{-1}$, também podem ser atribuídos a grupos C–NH–C (isonitrilas). Já as bandas observadas entre $900\text{--}500\text{ cm}^{-1}$, foram atribuídas a existência de grupos C–H_{Aromáticos}, sendo o hidrogênio ligado a grupos aromáticos. Essa faixa é citada pela literatura como menos representativa, porém segundo Fonts *et al.* (2009), ela pode indicar a presença de estruturas cíclicas alifáticas, aromáticas e compostos contendo halogênios e fósforo em sua estrutura. Em geral, as amostras apresentaram os mesmos grupos funcionais, diferindo apenas em relação à transmitância dos espectros, sendo a amostra L1 com menores valores para a mesma.

3.2. Produtos Nitrogenados e Oxigenados

Como pode ser visto na Figura 2, a amostra L1 com menor quantidade de matéria orgânica, forneceu maior percentual de hidrocarbonetos e CO_2 e uma menor quantidade de ácidos, sugerindo a ocorrência de reações de descarboxilação como ocorre na pirólise de triglicerídeos (KUBICKOVA; KUBICKA, 2010). Além disto, conforme citado (Tabela 2), pode ter ocorrido influências de elementos inorgânicos, já que a amostra L2 (com maior quantidade de matéria orgânica) gerou menor

percentual de hidrocarbonetos. Os demais produtos identificados comprovaram a presença de compostos que as análises de FTIR sugeriram.

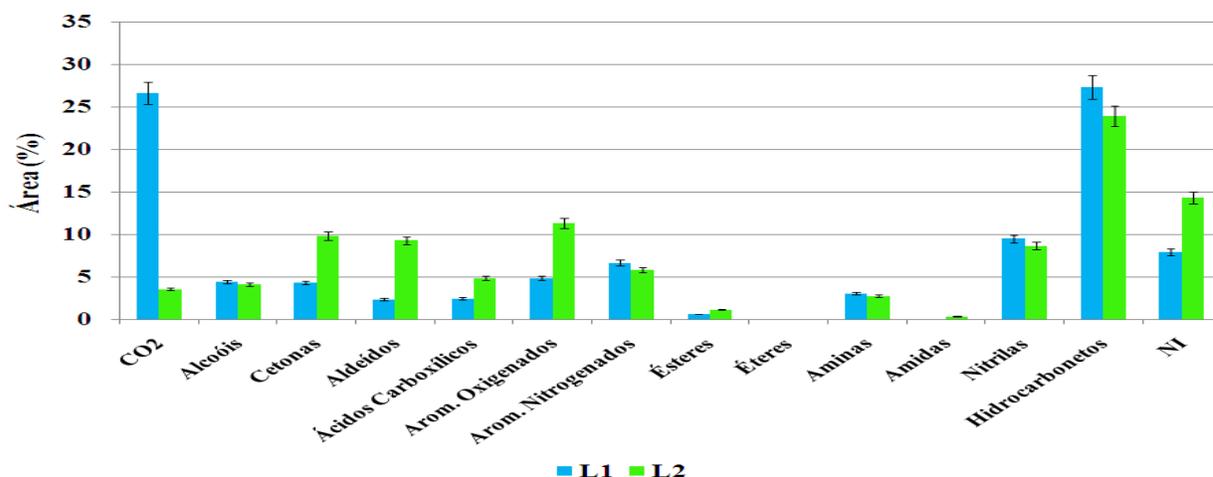


Figura 2 – Distribuição geral dos produtos pirolíticos das amostras L1 e L2 a 600°C. Sendo NI = Não identificado.

Para detalhar os compostos orgânicos contendo nitrogênio e oxigênio em sua composição, foram construídos gráficos para mostrar os principais componentes, conforme mostram as Figuras 3 e 4.

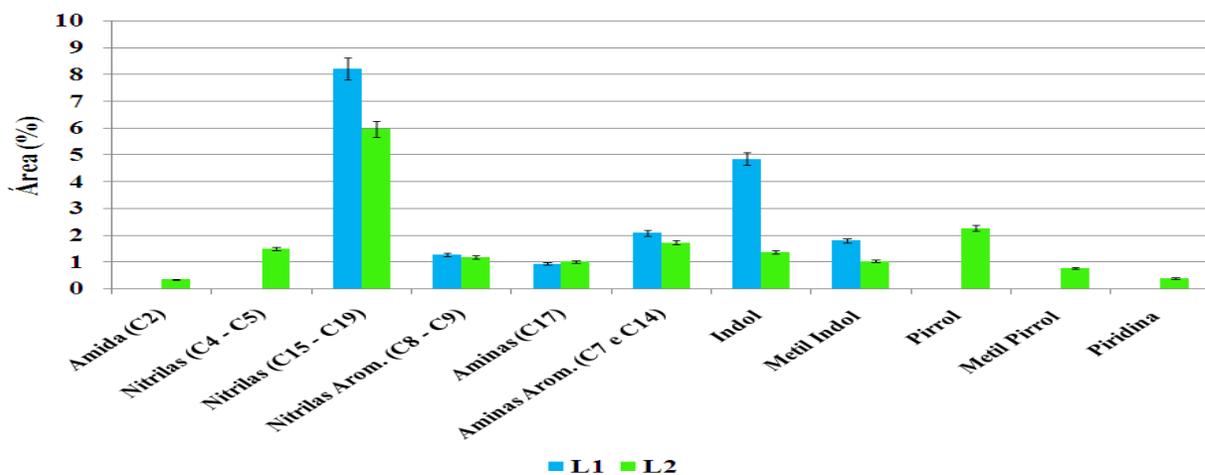


Figura 3 – Compostos nitrogenados obtidos com a micropirólise das amostras de lodo L1 e L2.

A amostra L2, forneceu uma maior variedade de compostos nitrogenados como: pirrol, metil pirrol, piridina, amida (acetamida) e nitrilas com baixo peso molecular em relação à L1. Esta última, por sua vez, apresentou maiores percentuais para nitrilas com maior peso molecular, indol, metil indol e aminas aromáticas (Figura 3). Estes produtos são derivados da proteína que é um dos principais constituintes do lodo de esgoto. Segundo Zhang *et al.* (2011), muitas vezes o hidrogênio é responsável pela quebra das ligações peptídicas durante o processo de pirólise.

O pirrol é citado como derivado do aminoácido prolina. Enquanto o indol e metil indol são referenciados como resultantes da pirólise do triptofano e geralmente são os nitrogenados obtidos em maior quantidade na fração líquida da pirólise de lodo de esgoto. Já a acetamida provavelmente é produto da pirólise de quitina, proteínas termolábeis e amino-açúcares (CAO *et al.*, 2010; FONTS *et al.*, 2009). A diferença entre os produtos obtidos para as amostras pode estar relacionada à variação na composição das amostras (L1 e L2), principalmente proteínas.

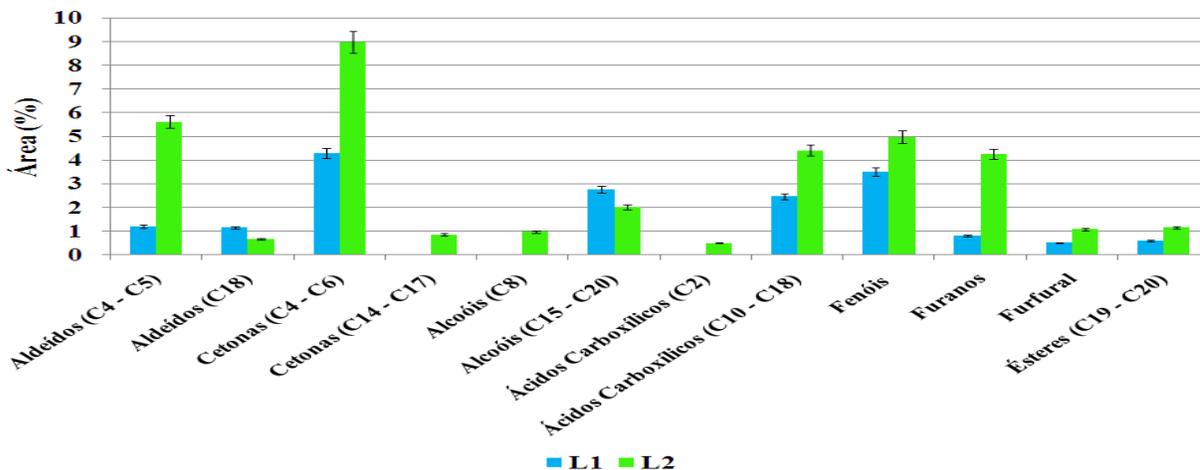


Figura 4 – Compostos oxigenados obtidos com a micropirólise das amostras de lodo L1 e L2.

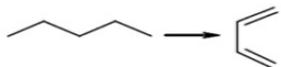
No caso da amostra L1, a redução na quantidade de compostos orgânicos contendo oxigênio pode estar associada com a ocorrência de reações de desoxigenação, contribuindo também com uma maior produção de CO₂, conforme verificado (Figuras 2 e 4). Pela Figura 4, é possível observar que a amostra de lodo anaeróbico L2, também produziu uma maior variedade de compostos oxigenados. A única exceção foi com relação ao octadecenal (aldeído).

Autores como Bu *et al.* (2012) e Lu *et al.* (2011) associam a obtenção de compostos oxigenados, principalmente fenóis, à pirólise da celulose que também faz parte da constituição do lodo de esgoto. O processo de pirólise da parte celulósica do lodo pode fornecer produtos como: furanos, fenóis, ésteres, cetonas e açúcares anidro. Sendo assim, a amostra de lodo L2 pode conter uma fração de material celulósico maior em relação à L1. A amostra L2 também formou maior quantidade em compostos com baixo peso molecular, o que pode estar associado à presença de sais minerais. Segundo Patwardhan *et al.* (2010), sais minerais, principalmente os que contêm Ca, Na, K e Mg, podem favorecer a formação de produtos pirolíticos com baixo peso molecular.

Os mecanismos das reações que ocorrem durante o processo de pirólise ainda vêm sendo estudados, pois devido à grande quantidade de compostos, apresentar um mecanismo exato é algo bastante complexo. O que alguns estudos mostram, são basicamente sugestões ou possíveis reações que podem ocorrer durante o processo. Algumas pesquisas como as desenvolvidas por Sánchez *et al.* (2009) e Zhang *et al.* (2011), 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 (PAHs) na fração líquida obtida durante a pirólise (reação 1 - 3), o

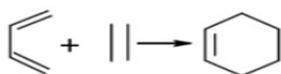
que pode justificar a menor quantidade de fenóis e maior quantidade de hidrocarbonetos formados através da amostra L1.

- Desidrogenação de alcanos a alcenos/dienos:



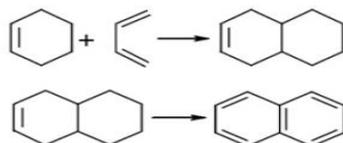
(1)

- Formação de compostos cíclicos:



(2)

- Exemplo para a formação de PAHs:



(3)

4. CONCLUSÃO

O presente trabalho mostrou que a pirólise de lodo pode gerar diferentes produtos mesmo sendo empregada em amostras coletadas na mesma estação de tratamento. Neste estudo, a amostra L1 com menor quantidade de matéria orgânica e menor quantidade de elementos inorgânicos gerou maior percentual de hidrocarbonetos, o que pode estar associado à reação de descarboxilação, visto que foram obtidos menores percentuais para os ácidos carboxílicos e elevada quantidade de CO₂. Além disto, a menor obtenção de fenóis para esta amostra também pode ter contribuído para uma maior quantidade de hidrocarbonetos. A amostra L2, por sua vez, apresentou maior variedade de compostos nitrogenados e oxigenados em relação à L1, principalmente com baixo peso molecular como: amidas (C₂), nitrilas (C₄-C₅), aldeídos (C₄-C₅), cetonas (C₄-C₆) e alcoóis (C₈). De modo geral, foi possível observar a maior formação de produtos pirolíticos comuns na pirólise de celulose (compostos oxigenados) durante a pirólise da amostra de lodo L2. Enquanto a amostra L1, apresentou maior percentual de nitrogenados, principalmente nitrilas (C₁₅-C₁₉), nitrilas aromáticas (C₈ e C₉) e aromáticos heterocíclicos, produtos que normalmente são obtidos através da pirólise de proteínas e aminoácidos. Estes resultados, comprovaram que a variação na composição da biomassa é um importante fator interferente no processo de pirólise, podendo provocar alterações significantes nos produtos mesmo com diferença percentual pequena dos parâmetros de caracterização da biomassa (umidade, sólidos, etc.).

5. REFERÊNCIAS

AKHTAR, J.; AMIN, N. S. A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, v. 16, p. 5101-5109, 2012.

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 Technol.*, v. 108, p. 274-279, 2012.
- 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 Technol.*, v. 101, p.7648-7652, 2010.
- FONTES, I.; AZUARA, M.; GEA, G.; MURILLO, M. B. Study of the pyrolysis liquids obtained from different sewage sludge. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, v. 85, p.184-191, 2009.
- IZHAR, S.; UEHARA, S.; YOSHIDA, N.; YAMAMOTO, Y.; MORIOKA, T.; NAGAI, M. Hydrodenitrogenation of fast pyrolysis bio-oil derived from sewage sludge on NiMo/Al₂O₃ sulfide catalyst. *Fuel Process. Technol.*, v. 101, p. 10-15, 2012.
- KUBICKOVA, I.; KUBICKA, D. Utilization of triglycerides and related feedstocks for production of clean hydrocarbon fuels and petrochemicals: A review. *Waste Biomass Valorization*, v. 1, p. 293-308, 2010.
- 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. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, v. 92, p. 430-438, 2011.
- PARK, H. J.; HEO, H. S.; PARK, Y. K.; YIM, J. H.; JEON, J. K.; PARK, J.; RYU, C.; KIM, S. S. Clean bio-oil production from fast pyrolysis of sewage sludge: Effects of reaction conditions and metal oxide catalysts. *Bioresource Technol.*, v. 101, p. S83-S85, 2010.
- PATWARDHAN, P. R.; SATRIO, J. A.; BROWN, R. C.; SHANKS, B. H. Influence of inorganic salts on the primary pyrolysis products of cellulose. *Bioresource Technol.*, v. 101, p. 4646-4655, 2010.
- 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.
- 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 Bioenerg.*, v. 33, p. 933-940, 2009.
- SHAO, J.; YAN, R.; CHEN, H.; YANG, H.; LEE, D. H. Catalytic effect of metal oxides on pyrolysis of sewage sludge. *Fuel Process. Technol.*, v. 91, p. 1113-1118, 2010.
- ZHANG, B.; XIONG, S.; XIAO, B.; YU, D.; JIA, X. Mechanism of wet sewage sludge pyrolysis in a tubular furnace. *Int. J. Hydrogen Energ.*, v. 36, p. 355-363, 2011.