

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química**

P

P

E

Q



## **DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**APROVEITAMENTO ENERGÉTICO DO LODO DE ESGOTO ANAERÓBIO  
ATRAVÉS DA PIRÓLISE RÁPIDA: ESTUDO SEMI-QUANTITATIVO**

***Shyrlane Torres Soares Veras***

***Orientador: Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco***

**SHYRLANE TORRES SOARES VERAS**

**APROVEITAMENTO ENERGÉTICO DO LODO DE ESGOTO  
ANAERÓBIO ATRAVÉS DA PIRÓLISE RÁPIDA: ESTUDO SEMI-  
QUANTITATIVO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Linha de pesquisa: Engenharia Ambiental

Área de concentração: Tratamento e Recuperação de águas, Resíduos e Efluentes

Orientador: Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho

Recife  
2014

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

V476a Veras, Shyrlane Torres Soares.  
Aproveitamento energético do lodo de esgoto anaeróbio através da pirólise rápida: estudo semi-quantitativo / Shyrlane Torres Soares Veras. - Recife: O Autor, 2014.  
157 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho.  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2014.  
Inclui Referências, Anexos e Apêndices.

1. Engenharia Química. 2. Py-GC/MS. 3. Pirólise rápida. 4. Lodo de esgoto. 5. Biocombustíveis. 6. Reaproveitamento energético de resíduos. I. Pacheco Filho, José Geraldo de Andrade. (Orientador). II. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.) BCTG/2014-078

**SHYRLANE TORRES SOARES VERAS**

**APROVEITAMENTO ENERGÉTICO DO LODO DE ESGOTO ANAERÓBIO  
ATRAVÉS DA PIRÓLISE RÁPIDA: ESTUDO SEMI-QUANTITATIVO**

**Linha de Pesquisa:** Engenharia Ambiental

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 30 de Janeiro de 2014 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

---

Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho / DEQ – UFPE

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sávila Gavazza dos Santos Pessôa / Núcleo Tecnologia – UFPE

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Silvana Carvalho de Souza Calado / DEQ – UFPE

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Valdinete Lins da Silva / DEQ – UFPE

## AGRADECIMENTOS

À DEUS por toda força, saúde, paciência e fé necessários para alcançar objetivos e vencer esta etapa tão difícil em minha vida.

Aos meus pais, que sempre fizeram o possível para que eu pudesse lutar por uma vida melhor. Agradeço também por todo carinho, amor e dedicação. À minha mãe, por ter me ensinado a procurar o sorriso no meio de tristezas e grandes desafios. Ao meu pai, por mostrar que nunca se deve desistir, mesmo que o caminho seja longo e difícil. Por me mostrar que tudo é possível quando se tem fé.

À minha prima Ingrid Torres, pelos momentos de distração e diversão.

Ao meu tio Flávio Veras, por apoiar e incentivar os meus “pequenos experimentos” desde os tempos de infância até agora.

À eterna galera dos tempos do colégio: Karina Pereira, Paloma Barreto, Paula Fernanda e Ivany Araújo, por estarem presentes até hoje nos melhores momentos da minha vida.

Às minhas grandes amigas Renata Santos, Léa Carla e Eny Falcão pelos conselhos, incentivos e por estarem sempre ao meu lado nos bons e maus momentos.

Aos amigos do mestrado, em especial: Andrea Dacal, Dafne Ramos e Enma Mora por toda ajuda e apoio ao longo do curso.

Ao Prof<sup>o</sup> Thomas Roger Frety, por todo aprendizado e dedicação sempre gentilmente prestados no desenvolvimento deste trabalho.

A todos os membros do Laboratório de Tecnologias Limpas (LaTecLim): Júlia Barbosa, Camila Teixeira, Marília Figueiredo, Rafael Moreno e Ênio Bruce.

Ao CNPq, pela bolsa de estudo concedida.

Ao Prof<sup>o</sup> José Geraldo Pacheco pela oportunidade e orientação.

Ao Departamento de Química Fundamental (DQF), Laboratório de Combustíveis (LAC/DEQ) e Laboratório de Análises Microbiológicas (LAM/DEQ) da UFPE pela colaboração na realização das análises necessárias ao trabalho.

Aos professores da UFPE e a todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para o desenvolvimento deste trabalho.

*“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.”*

(José de Alencar)

*“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes.”*

(Martin Luther King)

## RESUMO

O lodo resultante do tratamento de esgoto doméstico, gerado por processos aeróbios ou anaeróbios, nem sempre pode ser utilizado como fertilizante ou em compostagem devido à possível acumulação de compostos tóxicos e patogênicos no solo. O processo de pirólise pode ser uma alternativa para obter produtos que podem ser utilizados como biocombustível ou matéria-prima nas indústrias. O objetivo deste trabalho foi realizar um estudo comparativo entre a pirólise térmica rápida de quatro amostras de lodo coletadas em períodos climáticos distintos, sendo: duas em período chuvoso (C1 e C3) e duas em período de estiagem (C2 e C4). Influências de fatores como presença de metais, teor de umidade, matéria orgânica e granulometria também foram observadas. Os testes pirolíticos foram feitos em um micropirólizador acoplado a um GC/MS a 450°C, 600°C e 750°C com granulometria em torno de 0,125 mm (120 mesh) para as duas primeiras coletas (C1 e C2). Enquanto que para as duas últimas (C3 e C4), além desta, foram analisadas amostras com granulometria em torno de 0,177 mm (80 mesh) e 0,354 mm (45 mesh). O desempenho dos experimentos foi avaliado quanto ao teor de compostos precursores de biocombustíveis e de hidrocarbonetos nos produtos de pirólise. As pirólises a 750°C das amostras coletadas em período chuvoso e com menor granulometria (0,125 mm) forneceram maiores percentuais de compostos precursores de biocombustíveis, sendo 21,9% para a coleta 1 e 42,6% para a 3. Menores granulometrias apresentaram melhores resultados em relação às outras. Nestas condições, para a coleta 3, foram obtidos 42,6% em compostos pré-combustíveis contra 38,8% para 0,177 mm e 40,2% para 0,354 mm, todos a 750 °C. Da mesma forma, para a coleta 4 (período de estiagem) foram obtidos 40,5% para 0,125 mm, 35,9% para 0,177 mm e 40,9% para 0,354 mm, na mesma temperatura. Além disto, também foi observado que a quantidade de umidade e metais principalmente Ca, K, Fe e Zn, podem ter contribuído para a diferença entre os resultados. As amostras de lodo coletado em período chuvoso apresentaram menores percentuais de oxigênio sendo 3,5% a 750°C para a coleta 1 e de 2,4% a 3,0% para as amostras da coleta 3, todas a 450°C. A redução na quantidade de oxigênio pode estar associada à ocorrência de reações de desoxigenação e descarboxilação proporcionando elevada produção de CO<sub>2</sub>, principalmente a 750°C. Os percentuais de nitrogênio foram próximos nas três temperaturas e granulometrias testadas, sendo menor a 600°C nos produtos gerados pelas coletas 1, 3 e 4. Portanto, as amostras coletadas em período chuvoso apresentaram maiores percentuais de hidrocarbonetos e compostos pré-combustíveis em relação às amostras das coletas em período de estiagem, provavelmente devido à baixa eficiência dos reatores UASB nestas condições climáticas.

Palavras-chave: Py-GC/MS. Pirólise rápida. Lodo de esgoto. Biocombustíveis. Reaproveitamento energético de resíduos.

## ABSTRACT

The sludge resulting from treatment of domestic sewage generated by aerobic or anaerobic processes, cannot usually be used as a fertilizer or in composting due to the possible accumulation of toxic compounds and pathogens in soil. The pyrolysis processes can be an alternative to obtain products that can be used as biofuel or as feedstock in industries. The aim of this work was to compare the thermal fast pyrolysis on four sludge samples collected in different climatic periods: two in rainy season (C1 and C3) and two in dry season (C2 and C4). The influence of factors as metals, moisture content, organic matter and particle size were also observed. Pyrolytic tests were performed in a CDS micropyrolyzer coupled to GC/MS (Py-GC/MS) at 450°C, 600°C and 750°C, using samples with particle size around 0.125 mm (120 mesh) from the first two collections (C1 and C2). While for the last two (C3 and C4), addition to this, samples with a particle size of about 0.177 mm (80 mesh) and 0.354 mm (45 mesh) were analyzed. The performance of the experiments was evaluated for content of precursor compounds of biofuels and hydrocarbons in the pyrolysis products. The pyrolysis performed at 750°C that involves samples collected in rainy season and with smaller particle size (0.125 mm) provided higher percentages of biofuel precursors compounds, being 21.9% for collection 1 and 42.6% for 3. Smaller particle size showed better results compared to the others. Under these operational conditions, the collection 3 produced 42.6% of biofuels precursors against 38.8% for 0.177 mm and 40.2% for 0.354 mm. Similarly, through the collection 4 (dry season) were obtained 40.5% for 0.125 mm, 35.9% for 0.177 mm and 40.9% for 0.354 mm at the same temperature. Moreover, it was also noticed that the amount of moisture and metals, mainly Ca, K, Fe and Zn, may have contributed to the difference between the results. Sludge samples collected in rainy season showed lower percentages of oxygen, being 3.5% at 750°C for collection 1 and 2.4% to 3.0% for samples collected 3, all at 450 °C. The reduction in the amount of oxygen may be associated with the occurrence of deoxygenation and decarboxylation reactions providing high production of CO<sub>2</sub>, mainly at 750°C. The percentages of nitrogen were similar for the three temperatures and particle sizes tested being smaller at 600°C in the products generated by samples 1, 3 and 4. Therefore, samples collected in the rainy season showed higher percentages of hydrocarbons and pre-fuel compounds when compared with ones collected in the dry season, probably due to the low efficiency of UASB reactors in these weather conditions.

Keywords: Py-GC/MS. Fast pyrolysis. Sewage sludge. Biofuels. Reuse of waste energy.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 01</b>	Dados sobre coleta e tratamento de esgotos no Estado de Pernambuco ....	21
<b>Figura 02</b>	Sistemas de esgotamento separador e combinado .....	22
<b>Figura 03</b>	Reator anaeróbio de fluxo ascendente (UASB) da ETE Mangueira .....	33
<b>Figura 04</b>	Imagens do leito de secagem da ETE Mangueira .....	34
<b>Figura 05</b>	Retirada da camada de espuma de uma das 8 células do reator UASB da ETE Mangueira .....	34
<b>Figura 06</b>	Desenvolvimento de vegetação nos leitos de secagem da ETE Mangueira .....	38
<b>Figura 07</b>	Métodos aplicados para destinação do lodo de esgoto na Europa .....	44
<b>Figura 08</b>	Esquema simplificado do processo de pirólise .....	54
<b>Figura 09</b>	Exemplo de curva termogravimétrica (TG) e derivada (DTG) do bio-óleo resultante da pirólise de lodo de esgoto .....	57
<b>Figura 10</b>	Exemplo de espectro de infravermelho obtido para amostra de lodo bruto .....	58
<b>Figura 11</b>	Esquema para realização das análises de MEV-EDS.....	65
<b>Figura 12</b>	Esquema simplificado para análise de infravermelho .....	66
<b>Figura 13</b>	Esquema para limpeza dos tubos de quartzo utilizados nas pirólises .....	69
<b>Figura 14</b>	Esquema da preparação das amostras de lodo após as coletas.....	71
<b>Figura 15</b>	Imagens para partículas da C1 (a) partícula 1 (700x) e (b) partícula 2 (2.000x) .....	79
<b>Figura 16</b>	Imagens para partículas da C2 (a) partícula 1 (600x) e (b) partícula 2 (1.500x) .....	79
<b>Figura 17</b>	Imagens para partículas da C3 – 0,354 mm (a) partícula 1 (1.200x) e (b) partícula 2 (270x) .....	79
<b>Figura 18</b>	Imagens para partículas da C3 – 0,177 mm (a) partícula 1 (500x) e (b) partícula 2 (800x) .....	80
<b>Figura 19</b>	Imagens para partículas da C3 – 0,125 mm (a) partícula 1 (1.200x) e (b) partícula 2 (3.000x) .....	80
<b>Figura 20</b>	Imagens para partículas da C4 – 0,354 mm (a) partícula 1 (500x) e (b) partícula 2 (600x) .....	80

<b>Figura 21</b>	Imagens para partículas da C4 – 0,177 mm (a) partícula 1 (3.000x) e (b) partícula 2 (2.700x) .....	81
<b>Figura 22</b>	Imagens para partículas da C4 – 0,125 mm (a) partícula 1 (1.000x) e (b) partícula 2 (1.200x) .....	81
<b>Figura 23</b>	MEV do adsorvente obtido a partir do lodo de esgoto (20.000x).....	82
<b>Figura 24</b>	Exemplo para o tratamento de dados das análises termogravimétricas.....	83
<b>Figura 25</b>	Espectro de infravermelho das amostras referentes à coleta 1 .....	91
<b>Figura 26</b>	Espectro de infravermelho das amostras referentes à coleta 2 .....	92
<b>Figura 27</b>	Espectro de infravermelho das amostras referentes à coleta 3 .....	92
<b>Figura 28</b>	Espectro de infravermelho das amostras referentes à coleta 4 .....	93
<b>Figura 29</b>	Espectro de infravermelho do bio-óleo produzido durante as análises termogravimétricas .....	95
<b>Figura 30</b>	Espectro de infravermelho do bio-óleo obtido do lodo (literatura).....	96
<b>Figura 31</b>	Comparação entre o tamanho do tubo de quartzo usado nas pirólises e parte do lodo bruto seco .....	99
<b>Figura 32</b>	Cromatograma dos produtos de pirólise do lodo anaeróbio a 750°C .....	100
<b>Figura 33</b>	Distribuição dos produtos da pirólise rápida do lodo coletado em período chuvoso (C1) a 450°C, 600°C e 750°C .....	100
<b>Figura 34</b>	Distribuição dos produtos da pirólise rápida do lodo coletado em período de estiagem (C2) a 450°C, 600°C e 750°C .....	101
<b>Figura 35</b>	Teor de oxigênio nos produtos pirolíticos das amostras C1 e C2 nas temperaturas de 450°C, 600°C e 750°C .....	102
<b>Figura 36</b>	Teor de nitrogênio nos produtos pirolíticos das amostras C1 e C2 nas temperaturas de 450°C, 600°C e 750°C .....	103
<b>Figura 37</b>	Percentual de pré-combustíveis (HC + álcool + éster + éter) obtidos a partir da pirólise rápida das amostras C1 e C2 em malha de 120 mesh a 450°C, 600°C e 750°C .....	104
<b>Figura 38</b>	Distribuição dos produtos da pirólise rápida do lodo coletado em período de estiagem (C3) a 450°C, 600°C e 750°C .....	106
<b>Figura 39</b>	Distribuição dos produtos da pirólise rápida do lodo coletado em período de estiagem (C4) a 450°C, 600°C e 750°C .....	106

<b>Figura 40</b>	Teor de oxigênio nos produtos pirolíticos das amostras referentes à C3 nas temperaturas de 450°C, 600°C e 750°C .....	108
<b>Figura 41</b>	Teor de oxigênio nos produtos pirolíticos das amostras referentes à C4 nas temperaturas de 450°C, 600°C e 750°C .....	108
<b>Figura 42</b>	Teor de nitrogênio nos produtos pirolíticos das amostras referentes à C3 nas temperaturas de 450°C, 600°C e 750°C .....	109
<b>Figura 43</b>	Teor de nitrogênio nos produtos pirolíticos das amostras referentes à C4 nas temperaturas de 450°C, 600°C e 750°C .....	110
<b>Figura 44</b>	Percentual de pré-combustíveis (HC + álcool + éster + éter) obtidos a partir da pirólise rápida das amostras C3 em malhas de 120, 80 e 45 mesh a 450°C, 600°C e 750°C .....	111
<b>Figura 45</b>	Percentual de pré-combustíveis (HC + álcool + éster + éter) obtidos a partir da pirólise rápida das amostras C4 em malhas de 120, 80 e 45 mesh a 450°C, 600°C e 750°C .....	111

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 01</b>	Percentual de municípios com rede de esgoto por unidade federativa .....	20
<b>Tabela 02</b>	Níveis de tratamento e os principais poluentes removidos .....	27
<b>Tabela 03</b>	Operações, processos e sistemas de tratamento freqüentemente utilizados para a remoção de poluentes de efluentes domésticos .....	28
<b>Tabela 04</b>	Singularidades e limitações dos reatores UASB .....	30
<b>Tabela 05</b>	Quantidade típica de metais em lodo de esgoto .....	36
<b>Tabela 06</b>	Composição do biogás gerado nos digestores anaeróbios .....	37
<b>Tabela 07</b>	Quantidade de lodo e quantidade de lodo específico produzido por ano na Europa .....	40
<b>Tabela 08</b>	Poder calorífico para diferentes tipos de lodo de esgoto .....	47
<b>Tabela 09</b>	Vantagens e limitações do processo de oxidação úmida com ar.....	48
<b>Tabela 10</b>	Principais gases combustíveis resultantes do processo de gaseificação.....	50
<b>Tabela 11</b>	Quantidade de chuvas acumuladas nos meses de realização das coletas ..	71
<b>Tabela 12</b>	Elementos de composição das amostras de lodo referentes às coletas 1 e 2 .....	72
<b>Tabela 13</b>	Elementos de composição das amostras de lodo referentes às coletas 3 e 4 em diferentes granulometrias .....	73
<b>Tabela 14</b>	Percentual de C, N, H e S nas amostras de lodo .....	73
<b>Tabela 15</b>	Resultados das análises termogravimétricas para a coleta 1 (0,125 mm) em presença de ar e N <sub>2</sub> .....	84
<b>Tabela 16</b>	Resultados das análises termogravimétricas para a coleta 2 (0,125 mm) em presença de ar e N <sub>2</sub> .....	85
<b>Tabela 17</b>	Resultados das análises termogravimétricas para a coleta 3 (0,354 mm) em presença de ar e N <sub>2</sub> .....	86
<b>Tabela 18</b>	Resultados das análises termogravimétricas para a coleta 3 (0,177 mm) em presença de ar e N <sub>2</sub> .....	87
<b>Tabela 19</b>	Resultados das análises termogravimétricas para a coleta 3 (0,125 mm) em presença de ar e N <sub>2</sub> .....	87
<b>Tabela 20</b>	Resultados das análises termogravimétricas para a coleta 4 (0,354 mm) em presença de ar e N <sub>2</sub> .....	88

<b>Tabela 21</b>	Resultados das análises termogravimétricas para a coleta 4 (0,177 mm) em presença de ar e N <sub>2</sub> .....	89
<b>Tabela 22</b>	Resultados das análises termogravimétricas para a coleta 4 (0,125 mm) em presença de ar e N <sub>2</sub> .....	90
<b>Tabela 23</b>	Principais compostos nitrogenados obtidos neste trabalho e reportados pela literatura .....	114
<b>Tabela 24</b>	Principais compostos oxigenados obtidos neste trabalho e reportados pela literatura .....	115
<b>Tabela 25</b>	Principais ácidos carboxílicos obtidos neste trabalho e reportados pela literatura .....	117
<b>Tabela 26</b>	Principais hidrocarbonetos obtidos neste trabalho e reportados pela literatura .....	119

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATR	Reflectância total atenuada ( <i>'Attenuated Total Reflectance'</i> )
BET	Método para determinação da área superficial específica de um material
C1	Coleta feita em Junho de 2011 (estação chuvosa)
C2	Coleta feita em Setembro de 2011 (estação seca)
C3	Coleta feita em Julho de 2013 (estação chuvosa)
C4	Coleta feita em Abril de 2013 (estação seca)
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EDX ou EDS	Espectrômetro de energia dispersiva de raios-X ( <i>'Energy Dispersive X-Ray Spectrometer'</i> )
Ci – 0,125 mm	Amostra de lodo com granulometria $\leq 0,125\text{mm}$ (120 mesh)
Ci – 0,177 mm	Amostra de lodo com granulometria $\leq 0,177\text{mm}$ (80 mesh)
Ci – 0,354 mm	Amostra de lodo com granulometria $\leq 0,354\text{mm}$ (45 mesh)
Ci – M	Amostra de lodo bruto seco após moagem
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto/Efluentes
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier ( <i>'Fourier Transform Infrared Spectroscopy'</i> )
GC/MS	Cromatografia gasosa associada à espectroscopia de massa
Meio EC	Meio de cultura usado para confirmação de <i>Escherichia coli</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NMP	Número mais provável (resultado de análise bacteriológica do grupo coliforme)
PAHs	Hidrocarbonetos Poliaromáticos ( <i>'Poliaromatic Hydrocarbons'</i> )
PROSAB	Programa de Pesquisa em Saneamento Básico
Py-GC/MS	Sistema composto por pirolisador acoplado a um GC/MS
Syngas	Gás de síntese ( $\text{H}_2 + \text{CO}$ )
TGA	Análise termogravimétrica
UASB	Reator anaeróbio de fluxo ascendente ( <i>'Upflow Anaerobic Sludge Blanket'</i> )

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	16
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	18
2.1	CONSUMO DE ÁGUA E GERAÇÃO DE RESÍDUOS.....	18
2.2	CARACTERÍSTICAS DAS ÁGUAS RESIDUÁRIAS.....	21
<b>2.2.1</b>	<b>Composição dos Esgotos Domésticos</b> .....	23
<b>2.2.2</b>	<b>Principais Parâmetros de Esgotos Predominantemente Domésticos</b> .....	24
2.3	TRATAMENTO DE EFLUENTES.....	26
<b>2.3.1</b>	<b>Níveis e Processos de Tratamento</b> .....	26
<b>2.3.2</b>	<b>Processos de Tratamento Aeróbio</b> .....	28
<b>2.3.3</b>	<b>Processos de Tratamento Anaeróbio</b> .....	29
2.3.3.1	<i>ETE Mangueira</i> .....	32
2.4	TRATAMENTO DA FASE SÓLIDA E PRODUÇÃO DE BIOGÁS .....	35
2.5	A PROBLEMÁTICA SOBRE A DESTINAÇÃO E DISPOSIÇÃO DO LODO DE ESGOTO .....	39
2.6	A NECESSIDADE E VALORIZAÇÃO DE MELHORES ALTERNATIVAS.....	43
2.7	PIRÓLISE: UMA ALTERNATIVA EM POTENCIAL PARA O APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS ORGÂNICOS.....	51
2.8	PRODUTOS OBTIDOS ATRAVÉS DA PIRÓLISE DO LODO DE ESGOTO: ESTUDOS E APLICAÇÕES .....	54
<b>2.8.1</b>	<b>Produtos Gasosos</b> .....	54
<b>2.8.2</b>	<b>Produtos Líquidos</b> .....	56
<b>2.8.3</b>	<b>Produtos Sólidos</b> .....	59
2.9	EFEITO DE ALGUNS PARÂMETROS SOBRE OS PRODUTOS DE PIRÓLISE .....	60
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	62
3.1	COLETA E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	62
<b>3.1.1</b>	<b>Condições Climáticas</b> .....	62
3.2	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE LODO .....	63
<b>3.2.1</b>	<b>Determinação do Percentual de Umidade e Matéria Volátil</b> .....	63
<b>3.2.2</b>	<b>Análise Elementar</b> .....	63

3.2.3	<b>Análises de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) ....</b>	64
3.2.4	<b>Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura – Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-EDS) .....</b>	64
3.2.5	<b>Análises Termogravimétricas (TGA) .....</b>	65
3.2.6	<b>Análises de Infravermelho (FTIR) .....</b>	66
3.2.7	<b>Análises Microbiológicas .....</b>	66
3.3	<b>PIRÓLISES TÉRMICAS DAS AMOSTRAS DE LODO DE ESGOTO.....</b>	67
3.3.1	<b>Procedimento de Limpeza do Py-GC/MS .....</b>	68
3.2.2	<b>Procedimento para Limpeza dos Tubos de Quartzo Utilizados nas Pirólises .....</b>	69
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	70
4.1	<b>CONDIÇÕES DE REALIZAÇÃO DAS COLETAS .....</b>	71
4.2	<b>RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS .....</b>	72
4.2.1	<b>Percentual de Umidade e Matéria Volátil .....</b>	72
4.2.2	<b>Resultados da Análise Elementar .....</b>	74
4.2.3	<b>Caracterização da Matéria Mineral/Metais .....</b>	76
4.2.4	<b>Caracterização Geral das Partículas Quanto ao Aspecto e Composição Mineral .....</b>	78
4.2.5	<b>Análises Termogravimétricas .....</b>	82
4.2.6	<b>Caracterização dos Principais Grupos Funcionais das Amostras de Lodo .....</b>	91
4.2.6.1	<i>Espectro de Infravermelho do Bio-óleo Obtido Durante as Análises Termogravimétricas .....</i>	94
4.2.7	<b>Análises Microbiológicas e Aplicações .....</b>	96
4.3	<b>PIRÓLISES TÉRMICAS DAS AMOSTRAS .....</b>	98
4.3.1	<b>Distribuição Geral dos Compostos, Teor de Oxigênio, Nitrogênio e Pré-Combustíveis: Estudo Prévio .....</b>	98
4.3.2	<b>Distribuição Geral dos Compostos, Teor de Oxigênio, Nitrogênio e Pré-Combustíveis em Diferentes Granulometrias .....</b>	105
4.3.3	<b>Compostos Obtidos e Possíveis Aplicações .....</b>	113
4.3.3.1	<i>Compostos Nitrogenados .....</i>	113
4.3.3.2	<i>Compostos Aromáticos Oxigenados .....</i>	115
4.3.3.3	<i>Cetonas e Aldeídos .....</i>	116

4.3.3.4	<i>Ácidos Carboxílicos</i> .....	117
4.3.3.5	<i>Alcoóis, Ésteres e Éteres</i> .....	118
4.3.3.6	<i>Hidrocarbonetos</i> .....	118
<b>5</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	121
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	122
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	124
	<b>ANEXOS</b> .....	133
	ANEXO A – Procedimento para realização das análises microbiológicas.....	134
	<b>APÊNDICES</b> .....	136
	APÊNDICE A – Percentual médio dos componentes inorgânicos e metais nas amostras de lodo .....	137
	APÊNDICE B – Resultados dos componentes minerais obtidos com o MEV-EDS para as partículas calcinadas das amostras de lodo .....	140
	APÊNDICE C – Gráficos da TG e DTG das amostras de lodo .....	144
	APÊNDICE D - Lista dos principais compostos identificados durante a pirólise rápida das amostras de lodo através do GC/MS e seus respectivos tempos de retenção médios .....	152
	APÊNDICE E – Distribuição dos produtos de pirólise do lodo das coletas 3 e 4 para cada granulometria a 450°C, 600°C e 750°C.....	156

# 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento das atividades industriais e o crescimento populacional demandam um elevado consumo de água que, conseqüentemente levam à geração de quantidades expressivas de esgotos e resíduos sólidos, representando riscos para a saúde e o meio ambiente. A produção de lodo de esgoto no Brasil é estimada em 150 a 220 mil toneladas de matéria seca por ano (VIEIRA *et al.*, 2011), valores que tendem a aumentar com o decorrer dos anos. Por isso, o tratamento e disposição adequados desses resíduos são assuntos bastante discutidos, principalmente nos meios acadêmicos (HOUILLOON *et al.*, 2005; TELLES; COSTA, 2010; VELGHE *et al.*, 2013).

Geralmente, o lodo gerado durante o tratamento de esgotos segue para aterros sanitários, mas também podem ser incinerados, utilizados como fertilizantes (CAO *et al.*, 2010; SHAO *et al.*, 2010; SILVA *et al.*, 2012; RUSHDI *et al.*, 2013), na fabricação de tijolos e cerâmicas (VIEIRA *et al.*, 2011) ou dispostos no oceano, como foi feito por muito tempo na China e Coréia (KWON *et al.*, 2013; LIN *et al.*, 2012a; PARK *et al.*, 2010).

No entanto, a elevada produção deste material exige um maior espaço para serem dispostos em aterros. Sua utilização como fertilizante pode proporcionar acúmulo de compostos tóxicos no solo, principalmente metais pesados (AGRAFIOTI *et al.*, 2013; POKORNA *et al.*, 2009). Outra destinação não indicada é a incineração, visto que esse processo pode liberar compostos voláteis tóxicos, caso não seja empregado de forma adequada (AZUARA *et al.*, 2013; CAO *et al.*, 2013; DOMÍNGUEZ *et al.*, 2006; HWANG *et al.*, 2007; JINDAROM *et al.*, 2007; POKORNA *et al.*, 2009).

Como o lodo resultante do tratamento de esgoto apresenta grande quantidade de compostos orgânicos em sua composição, ele pode ser utilizado como fonte de energia renovável (CAO *et al.*, 2013; FYTILI; ZABANIOTOU, 2008; MANARA; ZABANIOTOU, 2012; RUSHDI *et al.*, 2013). Dependendo do tratamento a que é submetido, é possível convertê-lo em produtos de interesse como bio-óleos (DOMÍNGUEZ *et al.*, 2006; FONTS *et al.*, 2009; TSAI *et al.*, 2009), adsorventes (LIU *et al.*, 2010), materiais de construção (LIN *et al.*, 2012a), entre outros.

O aproveitamento energético do lodo pode ser feito através de processos termoquímicos como combustão direta, gaseificação e pirólise (DOMÍNGUEZ *et al.*, 2006; TIAN *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2013), nos quais, as duas últimas têm recebido crescente

atenção. Segundo Kwon *et al.* (2013), a gaseificação tem se mostrado como uma tecnologia atraente para a produção de hidrogênio e monóxido de carbono (H<sub>2</sub> e CO), conhecidos como gás de síntese ou ‘*syngas*’. Já a conversão desse tipo de biomassa por pirólise tem ganhado destaque pela possibilidade de otimizar as condições do processo para obter produtos desejados como por exemplo, compostos que possam ser utilizados como biocombustíveis.

Um ponto importante em relação aos demais métodos de tratamento térmico é que todos os produtos da pirólise têm uso potencial como é o caso das cinzas, que podem ser utilizadas como adsorventes; do gás, que pode ser utilizado como combustível e do bio-óleo, que além de combustível pode ser utilizado como matéria-prima para combustíveis ou produtos químicos (AGRAFIOTI *et al.*, 2013; AZUARA *et al.*, 2013; CAO *et al.*, 2013; POKORNA *et al.*, 2009, SANCHÉZ *et al.*, 2009).

Então, o processo de pirólise tem se mostrado bastante promissor por contribuir para a reutilização de materiais que apresentam problemas quanto à destinação e disposição, como é o caso do lodo de esgotos e, principalmente, quando o objetivo é obter compostos com uma maior capacidade energética em relação ao material inicial (SILVA *et al.*, 2012; VELGHE *et al.*, 2013; ZHANG *et al.*, 2013).

O objetivo geral deste trabalho foi realizar um estudo semi-quantitativo dos produtos obtidos com a micropirólise rápida do lodo decorrente de tratamento anaeróbio de esgoto doméstico destacando a obtenção da fração líquida, ou seja, de compostos precursores de biocombustíveis e bioprodutos com alto valor agregado, comparando resultados de coletas em período chuvoso e de estiagem diante de modificações na temperatura de pirólise e granulometria das amostras.

Os objetivos específicos consistiram em caracterizar o material em estudo através de análises como: infravermelho (FTIR), análise elementar, microscopia eletrônica de varredura-espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS), energia dispersiva de raios-X (EDX) e análises termogravimétricas; para contribuir na avaliação de sua composição e, conseqüentemente, do potencial de produção de compostos pré-combustíveis a partir do processo de micropirólise rápida do lodo anaeróbio.

Espera-se portanto, contribuir no desenvolvimento de metodologias referentes ao reaproveitamento de resíduos e fornecer material necessário para que o processo de pirólise de lodo resultante do tratamento de esgotos seja aperfeiçoado em trabalhos futuros.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 CONSUMO DE ÁGUA E GERAÇÃO DE RESÍDUOS

A água é imprescindível para o desenvolvimento dos ecossistemas e, conseqüentemente, vital para toda população terrestre. Ela é essencial ao consumo humano e para o desenvolvimento de atividades industriais e agropecuárias. Sendo assim, ela representa um fator econômico que reflete diretamente nas condições socioeconômicas das populações mundiais. Por isso, ela é considerada um bem de importância global com relação a aspectos ambientais, econômicos, sociais e financeiros (TELLES; COSTA, 2010).

Grande parte do consumo total de água está relacionada às atividades industriais. Dependendo do tipo de atividade empregada, ela é utilizada em diversos fins tais como: matéria-prima, reagente, solvente, fonte de energia, transmissão de calor, entre outros. A agricultura também é uma atividade econômica que demanda grande quantidade de água, principalmente para a irrigação. Uma consequência dessas atividades econômicas é a geração de resíduos.

Além disto, o crescimento populacional associado ao industrial identificado nas últimas décadas também é responsável por uma demanda de água cada vez maior, proporcionando níveis elevados de efluentes e resíduos gerados, aumentando a necessidade de tratá-los visando à preservação do meio ambiente (SANTOS, 2007).

O fenômeno da autodepuração, que envolve a tendência de manter o equilíbrio do meio ambiente através de processos naturais, nos quais substâncias orgânicas são convertidas em inertes não é suficiente para degradar a carga poluidora que é lançada (LARA, 2005). Por isso, tem-se reforçada essa necessidade de minimizar a geração de resíduos e tratá-los adequadamente, visando um descarte que atenda à legislação (VERAS, 2011).

Os maiores responsáveis pela poluição e impactos ambientais observados são os efluentes domésticos e industriais, que infelizmente muitas vezes são lançados diretamente nos corpos receptores; e os resíduos sólidos.

Além destes, segundo Von Sperling (1996) e Santos (2007), existem outras fontes de contaminação do meio ambiente:

- ✓ **Fontes Naturais de Poluição:** têm pouca ou nenhuma relação com as atividades humanas, como: a *dissolução de vegetais*, responsável por uma elevada demanda de oxigênio; a *floração aquática*, que pode ocorrer naturalmente ou ser acelerada pela contribuição de nutrientes, resultando no processo de eutrofização; o *escoamento superficial*, que contribui com uma parcela de poluição devido às descargas sólidas decorrentes do processo de erosão do solo; *minerais dissolvidos*, que podem contribuir com a toxicidade ou com a dureza observada em alguns corpos d'água, etc.
- ✓ **Fontes de Poluição por Contribuição de Áreas Agrícolas:** são responsáveis pela contaminação principalmente através de pesticidas, herbicidas e de nutrientes utilizados no cultivo do solo, que alcançam os corpos hídricos poluindo o meio ambiente.
- ✓ **Fontes Diversas:** além das fontes citadas, existem outras que podem contribuir com a poluição como, por exemplo: o *despejo de resíduos sólidos* nos rios, lagos e canais muitas vezes pela própria população; a *existência de áreas de influência de aterros sanitários*, que podem comprometer os aquíferos e os rios a que são afluentes, como é o caso do aterro controlado de Igarassu – PE, que está localizado numa área de preservação ambiental, próximo ao Rio Arataca e sobre o aquífero Beberibe; a *presença de áreas com atividades de mineração*, entre outras fontes.

Os resíduos líquidos derivados do tratamento de efluentes domésticos e industriais apresentam uma complexa constituição e são responsáveis pela significativa depleção de oxigênio, presença de sólidos, organismos patogênicos, nutrientes, metais pesados e substâncias tóxicas. Os poluentes contidos nesse tipo de efluente como: matéria orgânica solúvel, substâncias potencialmente tóxicas, óleos e graxas, são responsáveis por diferentes tipos de impactos observados nos corpos hídricos.

Dessa forma, deve-se escolher e aplicar adequadamente processos de tratamento que atuem eliminando o máximo de contaminantes, tornando a água tratada apta para ser descartada em algum corpo receptor ou para ser reutilizada em algumas atividades, reduzindo os impactos ambientais (VERAS, 2011).

De acordo com dados coletados pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) durante o censo demográfico de 2010 e divulgados no Atlas de Saneamento 2011, só

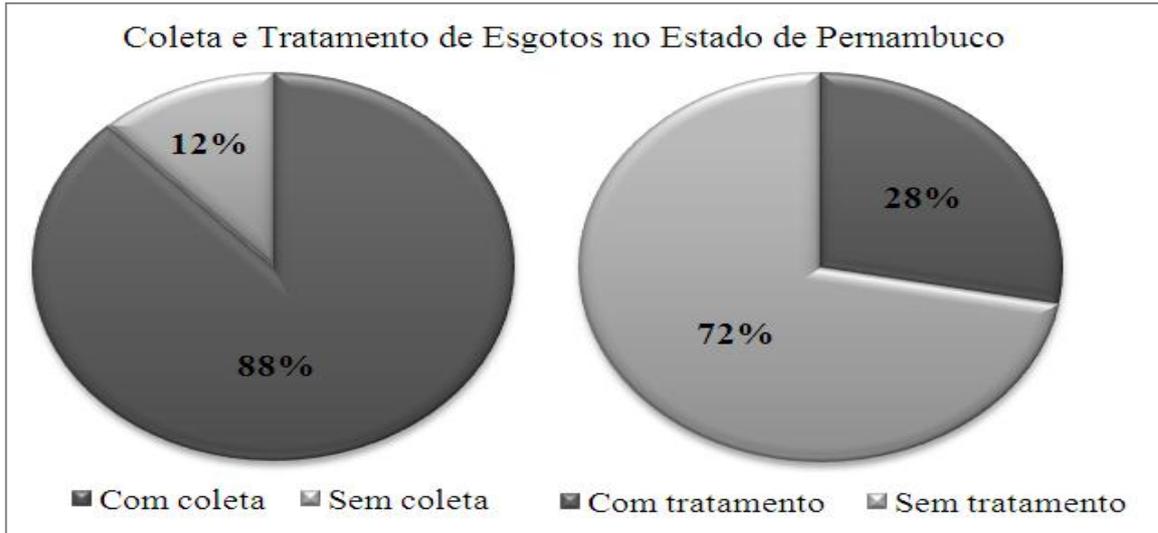
55,2% dos municípios brasileiros contavam com rede de esgoto. O Distrito Federal foi o único que apresentou 100% de coleta para águas residuárias. O percentual dos demais estados podem ser observados na Tabela 01.

**Tabela 01** – Percentual de municípios com rede de esgoto por unidade federativa.

Posição	Estado	Região geográfica	Municípios com rede de esgoto (%)
1	Distrito Federal	Centro-Oeste	100,0%
2	São Paulo	Sudeste	99,8%
3	Espírito Santo	Sudeste	97,4%
4	Rio de Janeiro	Sudeste	92,4%
5	Minas Gerais	Sudeste	91,6%
6	Pernambuco	Nordeste	88,1%
7	Paraíba	Nordeste	73,1%
8	Ceará	Nordeste	69,6%
9	Bahia	Nordeste	51,3%
10	Mato Grosso do Sul	Centro-Oeste	44,9%
11	Paraná	Sul	42,1%
12	Alagoas	Nordeste	41,2%
13	Rio Grande do Sul	Sul	40,5%
14	Roraima	Norte	40,0%
15	Rio Grande do Norte	Nordeste	35,3%
16	Santa Catarina	Sul	35,2%
17	Sergipe	Nordeste	34,7%
18	Amapá	Norte	31,3%
19	Goiás	Centro-Oeste	28,0%
20	Acre	Norte	27,3%
21	Mato Grosso	Centro-Oeste	19,1%
22	Amazonas	Norte	17,7%
23	Tocantins	Norte	12,9%
24	Rondônia	Norte	9,6%
25	Maranhão	Nordeste	6,5%
26	Pará	Norte	6,3%
27	Piauí	Nordeste	4,5%

Fonte: IBGE, Atlas de Saneamento 2011.

Com 185 municípios, o estado de Pernambuco ocupa o sexto lugar com aproximadamente 88% dos municípios com rede de esgotos, porém apenas 28% dos esgotos coletados passam por tratamento, como mostra a Figura 01.



**Figura 01.** Dados sobre coleta e tratamento de esgotos no Estado de Pernambuco.

Fonte: Adaptado de IBGE, Atlas de Saneamento 2011.

Entre os resíduos sólidos estão vários tipos de lixo: domiciliares, hospitalares e eletrônicos; e os resultantes do tratamento de efluentes. No primeiro caso, geralmente são dispostos em aterros ou incinerados e, no segundo, além destes, podem ser aplicados no solo em práticas agrícolas, florestas e áreas de recuperação ou dispostos no mar como foi feito por muitos anos em alguns países (VIEIRA *et al.*, 2011). Embora em 2011, com o Protocolo 97 da Convenção de Londres, a disposição no mar foi oficialmente proibida (KWON *et al.*, 2013; LIN *et al.*, 2012a; PARK *et al.*, 2010; TYAGI; LO, 2013a).

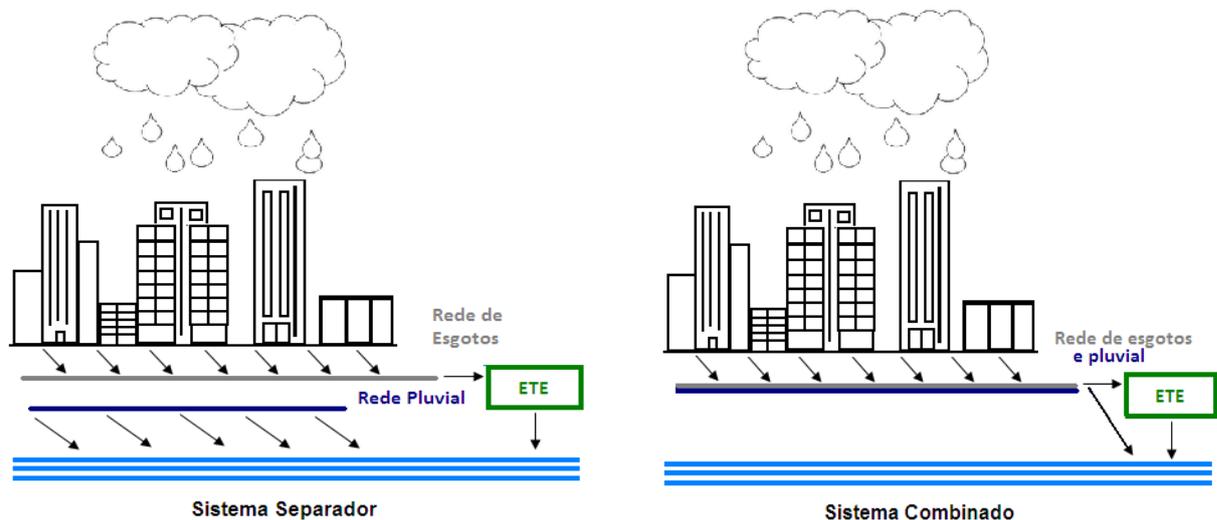
Essas práticas convencionais têm recebido forte pressão de autoridades ambientais e da sociedade (TYAGI; LO, 2013b). Além disto, muitos estudos apontam limitações em relação a estes tipos de destinação do lodo e destacam a necessidade constante por alternativas sustentáveis (AGRAFIOTI *et al.*, 2013; AZUARA *et al.*, 2013; KELESSIDIS; STASINAKIS, 2012; LIU *et al.*, 2010; POKORNA *et al.*, 2009; RODRÍGUEZ *et al.*, 2013; SANCHÉZ *et al.*, 2009; SHAO *et al.*, 2010).

## 2.2 CARACTERÍSTICAS DAS ÁGUAS RESIDUÁRIAS

As águas residuárias normalmente são classificadas em dois grupos: os esgotos sanitários e os industriais. O primeiro grupo é constituído principalmente de esgotos predominantemente domésticos, que provêm de residências, edifícios comerciais, instituições,

instalações ou qualquer dispositivo que utilize água para fins domésticos (banheiros, lavanderias, etc.); uma parte de águas pluviais e de infiltração. A segunda classificação apresenta características que variam de acordo com o tamanho e atividade do empreendimento (JORDÃO; PESSÔA, 2005).

Teoricamente, no Brasil tem-se adotado como forma predominante, o *sistema separador* de esgotamento sanitário, no qual, as águas pluviais não contribuem à ETE (Figura 02). Embora, em épocas de chuvas, a mistura entre águas pluviais e o sistema de esgoto ficam nítidos. Ainda há muito que corrigir no que diz respeito ao saneamento básico. Existem muitas redes de esgotos que passam por comunidades sem nenhum tipo de cuidado, além disso, facilmente pode ser observado o despejo desses resíduos diretamente nos corpos hídricos (VON SPERLING, 1996).



**Figura 02.** Sistemas de esgotamento separador e combinado.

Fonte: Adaptado de Von Sperling, 1996.

Em épocas de chuva, observa-se que essa mistura entre águas pluviais e esgotos chega em grande quantidade nas estações de tratamento muitas vezes comprometendo o processo. Podem ocorrer alguns problemas como o arraste de sólidos de uma etapa para outra devido à elevada vazão, redução do tempo de retenção do material nas etapas que compõem o processo de tratamento impedindo que ele seja devidamente degradado, entre outros inconvenientes (VERAS, 2011).

Outros países adotaram o sistema combinado, que conduz tanto os esgotos como as águas pluviais para serem tratados na ETE (VON SPERLING, 1996), como pode ser visto na Figura 02. Diante dos impactos existentes e da quantidade de resíduos que estão sendo

gerados, os padrões para lançamento de efluentes e destinação final dos resíduos gerados têm se tornado cada vez mais rigorosos, o que exige uma constante procura por processos que ofereçam maior eficiência no tratamento dos mesmos (BELLA *et al.*, 2008; KELESSIDIS; STASINAKIS, 2012).

Geralmente calcula-se a vazão doméstica de águas residuárias com base na vazão do consumo de água de um determinado local. Esse consumo varia de acordo com alguns fatores como: clima, porte e condições econômicas da comunidade, grau de industrialização, medição do consumo residencial, custo da água, pressão da água e perdas no sistema (VERAS, 2011; VON SPERLING, 1996).

É importante destacar que a utilização de água e a geração de efluentes de um determinado lugar sofrem variações horárias, diárias e sazonais. Normalmente, a vazão de afluente a uma ETE é proporcional ao consumo de água e apresenta dois picos, um no início da manhã e outro no início da noite, que é onde se verifica uma maior utilização de água (VON SPERLING, 1996).

### **2.2.1 Composição dos Esgotos Domésticos**

O esgoto doméstico é constituído basicamente por 99,9% de água e, nos 0,1% restantes, estão inclusos os sólidos orgânicos e inorgânicos, suspensos e dissolvidos, assim como os microrganismos. É devido a esses 0,1% que existe a necessidade de realizar o tratamento dos mesmos (TELLES; COSTA, 2010; VON SPERLING, 1996).

Como não é possível separar essas frações, elas são tratadas em conjunto na ETE. Em termos elementares, os esgotos domésticos contêm basicamente: carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, fósforo e enxofre (SANTOS, 2007). A presença desses elementos nos esgotos domésticos está relacionada a várias atividades domésticas, como: lavagem de utensílios (louças, roupas, etc.), restos de comida, fezes e urina, cosméticos, fármacos, entre outros (VERAS, 2011).

Metais pesados (Pb, Cr, Cd, Hg, Ni, etc.) e agentes patogênicos também fazem parte da constituição desses efluentes e do lodo resultante do processo de tratamento. A presença deles tem sido um ponto importante a ser considerado na escolha da melhor forma de destinar esses resíduos (AGRAFIOTI *et al.*, 2013; ANTOLÍN *et al.*, 2010; CYR *et al.*, 2012; SHAO *et al.*, 2010).

### 2.2.2 Principais Parâmetros de Esgotos Predominantemente Domésticos

Para o tratamento de efluentes predominantemente domésticos, os principais parâmetros analisados para fornecer uma caracterização do mesmo são: *sólidos, indicadores de matéria orgânica, nitrogênio, fósforo e indicadores de contaminação fecal* (SANTOS, 2007; VERAS, 2011).

Ao envolver processos térmicos como: pirólise, incineração, co-combustão e gaseificação, visando o reaproveitamento do lodo gerado como fonte de energia é importante observar a quantidade de sólidos e, conseqüentemente, matéria orgânica contida no mesmo, pois um material com elevada carga orgânica tende a produzir mais hidrocarbonetos e compostos precursores de biocombustíveis (AGRAFIOTI *et al.*, 2013; CALVO *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2013). Então, explicando melhor esses dois parâmetros dos efluentes domésticos:

#### ✓ *Sólidos*

Esse parâmetro inclui todos os contaminantes com exceção dos gases dissolvidos. A quantidade total de matéria sólida contida nos esgotos, conhecida como *sólidos totais*, pode ser definida como matéria que permanece como resíduo após aquecimento com temperatura entre 103 e 105 °C (VERAS, 2011, VON SPERLING, 1996).

Calcinando esse material entre 550 e 600 °C, as substâncias orgânicas presentes se volatilizam e as minerais permanecem em forma de cinzas. Por isso, existe a subdivisão em *sólidos voláteis e fixos*, que faz parte da classificação dos sólidos pelas características químicas. (JORDÃO; PESSÔA, 2005).

A quantidade de sólidos voláteis apresenta grande importância nas análises do lodo dos esgotos, isso porque indica a estabilidade biológica além da possibilidade de fornecer uma estimativa da quantidade de matéria orgânica presente no mesmo. Por isso, no caso da destinação desse material como fonte de energia, geralmente são feitas análises para determinação da quantidade de matéria orgânica (sólidos voláteis) e cinzas (AGRAFIOTI *et al.*, 2013; CHEN *et al.*, 2013; OTTOSEN *et al.*, 2013; PARK *et al.*, 2010).

Segundo Von Sperling (1996), além desses, ainda são feitas análises no efluente bruto quanto ao tamanho e estado dos sólidos, no qual tem-se os *sólidos em suspensão e os dissolvidos*. O primeiro é representado pela quantidade que fica retida quando um volume de

amostra é filtrado com uma membrana filtrante adequada, geralmente utilizam-se membranas de fibra de vidro; enquanto que a parte que passa pelo filtro compõe os sólidos dissolvidos.

Também existe a classificação no que diz respeito à decantabilidade, nos quais são divididos em: *sólidos sedimentáveis* e *não sedimentáveis*. Os sedimentáveis, são aqueles capazes de sedimentar num período de aproximadamente 1 hora em um recipiente chamado cone de Imhoff. Conseqüentemente, a parte que não sedimenta compõe os sólidos não sedimentáveis.

### ✓ *Matéria Orgânica*

Segundo Jordão e Pessôa (2005), as principais substâncias orgânicas contida nos esgotos predominantemente domésticos são:

- *Compostos de Proteínas (40 a 60 %)*: representam os principais constituintes do organismo animal, porém também são encontrados nas plantas. A presença do gás sulfídrico nos esgotos deve-se ao enxofre fornecido pelas proteínas; além disso são produtores de nitrogênio e contêm carbono;
- *Carboidratos (25 a 50 %)*: responsáveis pela acidez identificada nos esgotos; isso acontece devido ao seu consumo pelas bactérias, resultando na produção de ácidos orgânicos;
- *Óleos e graxas (10%)*: está presente no esgoto devido ao uso de óleos e manteiga contidos nos alimentos, de derivados do petróleo (querosene, óleos lubrificantes, etc.);
- *Uréia, surfactantes, fenóis, matéria inorgânica, entre outros (menor quantidade)*. O primeiro é encontrado principalmente devido à urina humana. O segundo, é responsável pela formação de espuma bastante estável e de difícil quebra no corpo receptor ou na estação de tratamento. O tipo mais comum é o ABS (Alquil-benzeno-sulfurado), contido nos detergentes sintéticos e que apresenta resistência à ação biológica. Ultimamente, esse composto vem sendo substituído pelo LAS (alquil-sulfonado-linear), que ao contrário do anterior é biodegradável. Os fenóis são encontrados muitas vezes devido aos despejos industriais, enquanto que a matéria inorgânica é formada principalmente devido a presença de areia e substâncias minerais dissolvidas.

Mesmo após tratamento, muitos desses compostos continuam fazendo parte da constituição do lodo gerado, juntamente com metais pesados, patogênicos, nutrientes como nitrogênio e fósforo, entre outros (AZUARA *et al.*, 2013; OTTOSEN *et al.*, 2013; TYAGI; LO, 2013a).

## 2.3 TRATAMENTO DE EFLUENTES

O tratamento de efluentes consiste no tratamento da água após sua utilização, decorrente de várias atividades. Este processo, baseia-se na aceleração do fenômeno da autodepuração que ocorre na natureza, no qual é realizado sob condições controladas em instalações de tratamento.

Então, o tratamento de efluentes visa à remoção de materiais suspensos, coloidais e dissolvidos; o tratamento de compostos orgânicos biodegradáveis, e a eliminação de organismos patogênicos (RUSHDI *et al.*, 2013); através do uso de operações unitárias e processos físicos, químicos e biológicos, para posterior lançamento nos corpos receptores e de acordo com as condições exigidas pela legislação.

Existem vários processos para realizar o tratamento de um efluente, mas para escolhê-lo adequadamente, é necessário conhecer as características desse efluente. Portanto, é necessário saber se o material presente em maior quantidade é biodegradável ou não, se apresenta mais sólidos solúveis ou suspensos, se chega à ETE com pH elevado ou não, entre outros fatores decisórios na escolha do melhor processo a ser adotado (VERAS, 2011).

### 2.3.1 Níveis e Processos de Tratamento

A remoção dos poluentes está relacionada aos conceitos de nível e eficiência do tratamento. Os níveis de tratamento são classificados em: preliminar, primário, secundário, terciário e avançado (SANTOS, 2007; TELLES; COSTA, 2010; KHAN *et al.*, 2011; VON SPERLING, 1996). A Tabela 02 resume os níveis de tratamento e os principais poluentes a serem removidos.

**Tabela 02** – Níveis de tratamento e os principais poluentes removidos.

Nível	Remoção
Preliminar	Sólidos em suspensão grosseiros retidos nas grades, areia que fica retida na unidade de desarenação e, gordura (caixas de gordura).
Primário	Sólidos em suspensão. Podem ser removidos pelo uso de decantadores, flotadores e processos físico-químicos de coagulação e floculação.
Primário Avançado	Remoção acelerada de sólidos pela adição de químicos ou através de filtração.
Secundário	DBO em suspensão não removida no tratamento primário ou DBO solúvel (sólidos dissolvidos).
Secundário com remoção de nutrientes	Remoção de compostos orgânicos biodegradáveis, sólidos suspensos e nutrientes (nitrogênio, fósforo ou ambos).
Terciário	Remoção de: nutrientes, patogênicos, compostos não-biodegradáveis, metais pesados, sólidos inorgânicos dissolvidos, sólidos em suspensão remanescentes.
Avançado	Remoção de material suspenso e dissolvido remanescentes, visando o reuso da água. Ex: Adsorção por carvão, eletrodialise, troca iônica, membranas, etc.

Fonte: Adaptado de Santos, 2007 e Veras, 2011.

A Tabela 03, a seguir, relaciona o poluente com o local ou forma de remoção em uma ETE.

**Tabela 03** – Operações, processos e sistemas de tratamento freqüentemente utilizados para a remoção de poluentes de efluentes domésticos.

<b>Poluente</b>	<b>Local ou forma de remoção na ETE</b>
Sólidos grosseiros em suspensão	Crivos, grades ou peneiras.
Sólidos sedimentáveis	Caixas de areia, centrifugadores, decantadores, flotores, etc.
Óleos, graxas e sólidos flutuantes	Tanques de retenção de gorduras (caixa de gordura), flotores, decantadores com removedores de espuma.
Matéria orgânica biodegradável	Lagoas de estabilização, lodos ativados, Filtros biológicos, lagoas facultativas, disposição no solo, etc.
Patogênicos	Lagoas de maturação, disposição no solo, e as várias técnicas de desinfecção (ozônio, ultravioleta, químicos, etc.)
Nitrogênio	Nitrificação e desnitrificação biológica, disposição no solo, processo físico-químicos.
Fósforo	Remoção biológica, processo físico-químicos, Gás <i>Stripping</i> , adsorção em carvão, oxidação avançada, etc.
Compostos orgânicos voláteis	
Odor	Gás <i>Stripping</i> , adsorção em carvão, biofiltros, etc.

Fonte: Adaptado de Santos, 2007 e Veras, 2011.

### 2.3.2 Processos de Tratamento Aeróbio

Estes processos são caracterizados pela introdução de oxigênio em uma unidade específica conhecida como tanque de aeração, que permite o desenvolvimento de microrganismos aeróbios, responsáveis pela depuração da matéria orgânica presente no efluente. Nestas unidades de aeração, ocorre a formação de flocos, que contêm colônias de microrganismos responsáveis pela adsorção e utilização da matéria orgânica, promovendo sua degradação.

O sistema de lodos ativados é amplamente utilizado e indicado para situações em que se deseje uma melhor qualidade do efluente e que se tenha uma área disponível limitada. Como apresenta alta eficiência, permite que o tempo de detenção hidráulica seja pequeno.

Porém, sua utilização exige um índice de mecanização maior em relação a outros tratamentos; há um maior consumo de energia, maior produção de lodo e a remoção de coliformes é baixa e insuficiente para atender aos padrões exigidos para lançamento em corpos receptores (KASSAB *et al.*, 2010; LEITÃO *et al.*, 2006; SANTOS, 2007; TELLES; COSTA, 2010).

Diante das vantagens e desvantagens dos processos aeróbios e anaeróbios e, dependendo do tipo de efluente a ser tratado, muitas vezes, os dois processos são combinados para melhorar a relação custo-benefício do tratamento (KASSAB *et al.*, 2010).

### **2.3.3 Processos de Tratamento Anaeróbio**

Além do tratamento biológico através de processos aeróbios, existem os anaeróbios, foco deste trabalho. Esses processos baseiam-se na ação de bactérias que sobrevivem em condições de anaerobiose, ou seja, ausência de oxigênio. Esse princípio é aplicado em *reatores anaeróbios de fluxo ascendente*, também conhecidos como RAFA ou UASB (do inglês ‘*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*’); *digestores de lodo*, *lagoas de estabilização (anaeróbias)* e *tanques sépticos*. Uma vantagem do processo anaeróbio em relação ao aeróbio é a menor geração de lodo. Isso acontece porque parte da matéria orgânica decomposta é transformada em gases (KHAN *et al.*, 2011; TELLES; COSTA, 2010).

O tratamento através de reatores UASB é o sistema anaeróbio mais utilizado no tratamento de esgotos principalmente em regiões de clima quente, como as tropicais e subtropicais (CHONG *et al.*, 2012; VAN HAANDEL *et al.*, 2006). Por isso, apresenta uma menor eficiência de tratamento durante o inverno (KASSAB *et al.*, 2010).

No reator UASB, o esgoto entra e é distribuído pela parte inferior do mesmo no qual flui pela zona de digestão, onde encontra-se o leito de lodo. Nesse ponto, ocorre a mistura entre o material orgânico contido no esgoto e o lodo presente no leito. Durante a mistura, os sólidos orgânicos são quebrados, biodegradados e digeridos através de um processo anaeróbio, que resulta na produção de biogás e no crescimento da biomassa bacteriana, que consequentemente contribui para o consumo do material orgânico presente no esgoto

(AIYUK *et al.*, 2006; CHONG *et al.*, 2012; VAN HAANDEL *et al.*, 2006). A Tabela 04 resume algumas singularidades e limitações dos reatores UASB.

**Tabela 04** – Singularidades e limitações dos reatores UASB.

<b>Singularidade</b>	<b>Limitação</b>
Disponibilidade de lodo na forma granular ou flocos, dispensando a necessidade de um suporte.	O ‘Start-up’ é sensível à temperatura e choques de carga orgânica.
Alta quantidade de biomassa, permitindo uma ampla faixa de taxas de carregamento no reator e alta eficiência na remoção de DQO.	Dificuldades em controlar expansões na camada de lodo, limitando as taxas de carregamento orgânico.
Permite um baixo tempo de retenção hidráulica e um maior tempo de retenção de sólidos devido à manta (camada) de lodo.	Descarga, flotação e desintegração do lodo granular.
Ascensão das bolhas de gás produzido, eliminando a necessidade de mistura e, portanto, reduzindo a demanda de energia.	Apresenta eficiência reduzida em baixas temperaturas.
A área requerida para instalação desse sistema é bastante reduzida devido à alta concentração de bactérias.	Necessidade de pós-tratamento para atingir os padrões de lançamento para matéria orgânica, nutrientes e patógenos.  Purificação do biogás.

Fonte: Adaptado de Chong *et al.*, 2012; Telles; Costa, 2010.

O resultado do tratamento anaeróbio é a geração de gases como: dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e gás sulfídrico (H<sub>2</sub>S). Além destes, também há a produção de metano (biogás) e subprodutos com elevado poder calorífico, podendo ser utilizado para gerar calor e eletricidade (CAO; PAWLOSKI; 2012; CHONG *et al.*, 2012; TABATABAEI *et al.*, 2010).

Algumas empresas no Brasil utilizam digestores anaeróbios para a produção e aproveitamento do biogás. Em Ribeirão Preto, interior de São Paulo, essa experiência foi

posta em prática e apresentou boas perspectivas em relação à economia de energia no tratamento de esgoto, ficando em torno de 60% (UNIVERSO AGRO, 2012).

Porém, nem todo biogás produzido nessas estações de tratamento é aproveitado e isto pode ser considerado como uma desvantagem desse processo por provocar odores, principalmente quando na presença de gás sulfídrico, além de contribuir com o aumento do efeito estufa.

Por esta razão, estações de tratamento que possuem lagoas de estabilização anaeróbias devem ser instaladas em áreas afastadas de bairros residenciais. Outro ponto importante é que normalmente seu efluente passa por processo complementar em lagoas facultativas com objetivo de aumentar a eficiência global do sistema (TELLES; COSTA, 2010).

Outra desvantagem é a baixa remoção de nutrientes e patógenos. Eles são apenas parcialmente removidos, necessitando de pós-tratamento para alcançar os padrões permitidos para descarga dos resíduos gerados (CHONG *et al.*, 2012; KASSAB *et al.*, 2010; VAN HAANDEL *et al.*, 2006).

Trabalhos como o de Aiyuk *et al.* (2006), Chong *et al.* (2012), Kassab *et al.* (2010), Khan *et al.* (2011), Leitão *et al.* (2006) e Narihiro e Sekiguchi (2007), reuniram algumas das principais vantagens do tratamento anaeróbio em relação a diferentes pontos de vista como, por exemplo: energético, ambiental e econômico, conforme os tópicos a seguir.

✓ **Energia:**

Tem baixo consumo de energia, pois o consumo energético do reator é quase insignificante em relação a todas as outras operações nas estações de tratamento, que podem ser feitas por ação da gravidade, o que permite uma redução de custos funcionais, operacionais e de manutenção da ETE. Além disto, é um processo que gera energia, já que tem-se a produção de um combustível renovável (biogás) como resultado do tratamento, podendo ser aplicado em diversos fins.

✓ **Meio Ambiente:**

A produção de lodo é baixa em relação aos processos aeróbios devido à baixa taxa de crescimento dos microrganismos anaeróbios (STUCKEY, 2012). O lodo produzido geralmente é bem estabilizado e tem boas características referentes à remoção de água. Além

disto, este resíduo pode ser conservado durante longos períodos (mais de 1 ano) sem redução significativa de sua atividade, o que permite sua reutilização como inóculo para o 'start-up' de novos reatores.

Este tipo de tratamento aumenta os benefícios da reciclagem, pois geram resíduos ricos em nutrientes e matéria orgânica, podendo ser reaplicado em diversos fins; além da possibilidade de reduzir substancialmente o uso de combustíveis fósseis.

✓ **Custos:**

Esse tipo de tratamento pode ser implantado a custos mais baixos em relação aos aeróbios. Segundo Aiyuk *et al.* (2006), em processos anaeróbios: 1 kg de DQO gera cerca de 0,5 m<sup>3</sup> de biogás que ao ser queimado, é responsável pela produção de 1 kWh de energia, sendo equivalente a 0,1 € (Euros) em bônus. Já no tratamento aeróbio, 0,2 € (Euros) em custos são gerados a cada 0,4 kg de lodo excedente (peso seco).

Quando o efluente a ser tratado possui carga elevada, os custos operacionais de um tratamento aeróbio são maiores, e, neste caso, o anaeróbio é escolhido no lugar do aeróbio, ou é associado a este (KASSAB *et al.*, 2010).

✓ **Outras vantagens:**

- A construção e operação dos reatores e demais etapas do tratamento anaeróbio é relativamente simples.
- Em algumas situações, é possível recuperar amônia e enxofre.
- É um processo que apresenta baixa exigência nutricional, principalmente no caso de esgotos domésticos, nos quais é possível manter um pH estável sem adição de produtos químicos e, possui alta disponibilidade de macro e micronutrientes.

### 2.3.3.1 ETE Mangueira

A ETE Mangueira foi inaugurada em 1997 e vem sendo monitorada pelo Grupo de Saneamento Ambiental (GSA) pela UFPE em convênio com a Companhia Pernambucana de Saneamento (COMPESA) e da Urb-Recife (Prefeitura do Recife). Essa estação realiza o

tratamento de esgotos sanitários de aproximadamente 18.000 habitantes dos bairros da Mangueira, San Martín e Mustardinha.

Em 2000, foi implantada uma unidade piloto de tratamento anaeróbico objetivando estudar a melhoria da eficiência do tratamento em escala real. Essa ETE apresenta unidades experimentais, utilizadas em pesquisas de tratamento, pós-tratamento e reuso do esgoto tratado e lodo gerado (LUCENA *et al.*, 2011; UFPE, 2002).

O sistema de tratamento é composto por uma estação elevatória, uma calha Parshall, uma grade de barras, duas caixas de areia, um reator anaeróbico tipo UASB (Figura 03), uma lagoa de polimento e oito leitos de secagem (Figura 04). Após passar pela lagoa de polimento, o efluente tratado tem como destino final um tributário do rio Tejipló (SILVA, 2001).



**Figura 03.** Reator anaeróbico de fluxo ascendente (UASB) da ETE Mangueira.

Fonte: PROSAB, disponível em: <<http://www.finep.gov.br/prosab/lodo.htm>>.

Durante o tratamento preliminar, o resíduo sólido retido na grade normalmente é enviado para aterros e a areia proveniente da caixa de areia, muitas vezes é levada por moradores sem nenhum tipo de cuidado.

O reator anaeróbico da ETE Mangueira foi projetado com oito células individuais operadas em paralelo (volume em torno de 105 m<sup>3</sup> cada) com volume total de 810 m<sup>3</sup> e com um tempo de retenção hidráulica de 8 horas, nele o lodo já sai praticamente estabilizado, necessitando apenas de secagem (LUCENA *et al.*, 2011). A descarga é feita entre 2,5 e 0,5 m

da parte inferior das células do reator e cada leito de secagem recebe aproximadamente  $8,6 \text{ m}^3$  de lodo referente a uma das células durante esse processo (SILVA, 2001).



**Figura 04.** Imagens do leito de secagem da ETE Mangueira (Imagens obtidas em Abril/2013).

No tratamento secundário é gerada uma camada de espuma e lodo decorrente das células do reator. As escumas retiradas das células do reator (Figura 05), geralmente são dispostas no terreno da ETE ou em aterros sanitários, assim como o lodo produzido. Porém, muitas vezes parte desses resíduos são levados pela população e destinados para fins agrícolas (SILVA, 2001).



**Figura 05.** Retirada da camada de espuma de uma das 8 células do reator UASB da ETE Mangueira. Fonte: Silva, 2001.

## 2.4 TRATAMENTO DA FASE SÓLIDA E PRODUÇÃO DE BIOGÁS

A fase sólida resultante do tratamento de efluentes geralmente é chamada de lodo, que é um material heterogêneo de composição complexa e com elevada quantidade de matéria orgânica. Nessa mistura heterogênea encontram-se microrganismos, material orgânico não-digerido como: papel, resíduos de vegetais, óleos vegetais e gorduras residuais, resíduos fecais, material inorgânico; além de um teor de umidade em torno de 60-85% (SHAO *et al.*, 2010; TELLES; COSTA, 2010; TYAGI; LO, 2013a).

O material orgânico não-digerido apresenta uma mistura complexa de moléculas derivadas de proteínas e peptídeos, lipídeos, polissacarídeos, macromoléculas vegetais com estruturas fenólicas (ex. lignina) ou alifáticas (ex. cutina e suberina) que normalmente estão associadas à micropoluentes orgânicos como os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos ou dibenzofuranos (TYAGI; LO, 2013a).

O lodo apresenta ainda em sua composição concentrações de nitrogênio, outros minerais e compostos químicos potencialmente tóxicos, nos quais estão inclusos alguns metais pesados como: chumbo (Pb), cádmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), mercúrio (Hg), entre outros (AGRAFIOTI *et al.*, 2013; FONTS *et al.*, 2012; FYTILI; ZABANIOTOU, 2008; MANARA; ZABANIOTOU, 2012; TYAGI; LO, 2013b). Porém, essa composição é relativa e depende muito do tipo de tratamento empregado além das características das fontes que o produziram. Na Tabela 05, estão reunidos alguns dados sobre a quantidade de metais em  $\text{mg.kg}^{-1}$  de lodo reportados na literatura.

Em processos aeróbios cerca de 20 mil litros de lodo por milhão de litros de esgoto tratado são produzidos que equivale a 2% da massa original do esgoto, contendo basicamente 0,5 a 2% de sólidos e 50 a 60% de matéria orgânica. No Brasil, sistemas aeróbios de lodos ativados produzem aproximadamente 37g de lodo/hab.dia (ANDREOLI *et al.*, 1998). Processos anaeróbios geram quantidades menores de lodo, pois parte da matéria orgânica decomposta é transformada em gases. A produção de lodo por esse processo fica em torno de 15 g de lodo/hab.dia (ANDREOLI *et al.*, 1998; TELLES; COSTA, 2010).

O tratamento da fase sólida (lodo) visa a redução do volume e quantidade de matéria orgânica, levando em consideração a disposição final do material (CAO *et al.*, 2010; KELESSIDIS; STASINAKIS, 2012; RUSHDI *et al.*, 2013; TYAGI; LO, 2013a; TYAGI; LO, 2013b).

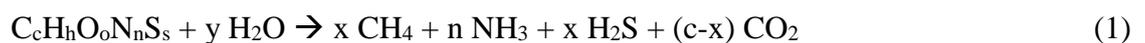
**Tabela 05** – Quantidade típica de metais em lodo de esgoto.

<b>Metal</b>	<b>Quantidade de metais (mg.kg<sup>-1</sup> de lodo seco)</b>
Arsênio	1,1 – 230
Cádmio	1,0 – 3,410
Cromo	10,0 – 990.000
Cobalto	11,3 – 2.490
Cobre	84,0 – 17.000
Ferro	1.000 – 154.000
Chumbo	13,0 – 26.000
Manganês	32,0 – 9.870
Mercúrio	0,6 – 56
Molibdênio	0,1 – 214
Níquel	2,0 – 5.300
Selênio	1,7 – 17,2
Zinco	101,0 – 49.000

Fonte: Adaptado de Fytili; Zabaniotou, 2008; Manara; Zabaniotou, 2012.

Antes da disposição final deste resíduo, muitas vezes há a necessidade de um tratamento para estabilização da matéria orgânica, principalmente no lodo gerado por processo aeróbio. E a forma mais popular e de menor custo para realizar esse processo é a digestão anaeróbia por exigir nenhum ou pouco gasto de energia em comparação ao processo aeróbio (CAO; PAWLOWSKI, 2012; TELLES; COSTA, 2010).

A digestão anaeróbia promove a transformação de sólidos orgânicos em biogás, que é uma mistura de metano (CH<sub>4</sub>), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e outros gases em menor quantidade, conforme pode ser observado na Equação 1 (TYAGI; LO, 2013a).



$$\text{Em que: } x = 1/8 (4c + h - 2o - 3n - 2s) \text{ e } y = 1/4 (4c + h - 2o + 3n + 3s)$$

Este processo de conversão é complexo e envolve 4 fases: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese.

Ainda segundo Tyagi e Lo (2013a), na hidrólise, enzimas extracelulares atuam sobre polissacarídeos, proteínas e gordura. Em seguida, esses produtos são convertidos em formatos, acetatos e ácidos graxos voláteis de alto peso molecular na fase chamada acidogênese. Na acetogênese, os ácidos e alcoóis de cadeia curta ainda são processados pelas bactérias formadoras de acetato, resultando na formação de ácido acético, dióxido de carbono e hidrogênio. E, por último, na metanogênese, o hidrogênio, formato e acetato produzido na etapa anterior são responsáveis pela formação de metano e CO<sub>2</sub> (biogás). A Tabela 06 mostra a composição do biogás gerado nos digestores anaeróbios.

**Tabela 06** – Composição do biogás gerado nos digestores anaeróbios.

<b>Parâmetro</b>	<b>Unidade</b>	<b>Valor</b>
Metano	vol. (%)	50 – 75
Hidrogênio	vol. (%)	< 1
Monóxido de carbono	vol. (%)	< 0,3
Dióxido de carbono	vol. (%)	25 – 45
Nitrogênio	vol. (%)	< 2
Oxigênio	vol. (%)	< 2
Sulfeto de hidrogênio (e variação)	mg.L <sup>-1</sup>	< 1000 (0 – 10 <sup>4</sup> )
Amônia	mg.L <sup>-1</sup>	< 100
Cloro total (como Cl <sup>-</sup> )	mg.N <sup>-1</sup> .m <sup>-3</sup>	0 – 5
<b>Outros detalhes</b>		
Quantidade de energia	kWh.m <sup>-3</sup>	6,0 – 6,5
Equivalência com combustível	L de óleo/m <sup>3</sup> de biogás	0,6 – 0,65
Limite de explosão	% biogás em ar	6 – 12
Temperatura de ignição	°C	650 – 750
Pressão crítica	bar	75 – 89
Temperatura crítica	°C	-82,5
Densidade	kg.m <sup>-3</sup>	1,2

Fonte: Adaptado de Tyagi; Lo, 2013a.

Esse processo de estabilização do lodo promove a destruição ou redução do número de microrganismos patogênicos, redução no volume de lodo e estabilização total ou parcial de

compostos instáveis e matéria orgânica, além de permitir que adquira características favoráveis para a redução de umidade e reutilização após sua estabilização.

Após sair dos digestores, o lodo passa por processo de desaguamento para redução de umidade que pode ser realizado através de leitos de secagem, lagoas de lodo, equipamentos mecânicos e secadores térmicos (TELLES; COSTA, 2010). No caso de tratamento anaeróbio com reatores UASB, a técnica de desidratação mais empregada é com leitos de secagem devido ao baixo volume de lodo descartado do sistema.

Destacando os leitos de secagem, nos quais se coletou o lodo utilizado nesta pesquisa, são tanques retangulares projetados e construídos para receber o lodo produzido durante o tratamento de esgoto. Eles apresentam um fundo falso, pois acomoda um sistema de drenagem formado por camadas de britas e areia. Sobre a camada de areia, geralmente são colocados tijolos de forma a permitir a passagem do excesso de água e reter a parte sólida. Eles podem ser cobertos (porém com abertura lateral) ou ao ar livre (SILVA, 2001).

Segundo Silva (2001), o lodo deve ser removido dos leitos de secagem, após atingir um teor de sólidos próximo a 30% a fim de facilitar o processo de remoção e deve-se evitar a permanência prolongada desse material nos leitos para impedir o crescimento de vegetação. No caso do lodo de esgoto algumas sementes são destruídas, porém as de tomate, por exemplo, não perdem seu poder germinativo e se desenvolvem rapidamente nos leitos de secagem, como pode ser observado na Figura 06.



**Figura 06.** Desenvolvimento de vegetação nos leitos de secagem da ETE Mangueira.

(Imagens obtidas em julho/2013)

Esse processo de secagem, trata-se de um processo natural de redução de umidade, portanto, está sujeito a ação da radiação solar, temperatura e umidade do ar, ventos e precipitações pluviométricas. De acordo com Telles e Costa (2010), os ciclos de secagem variam entre 20 e 40 dias.

## 2.5 A PROBLEMÁTICA SOBRE A DESTINAÇÃO E DISPOSIÇÃO DO LODO DE ESGOTO

Sem dúvida, a destinação final dos resíduos decorrentes de atividades humanas e industriais, inclusive do lodo gerado nas estações de tratamento de efluentes, é um dos grandes problemas ambientais a ser resolvido (FONTS *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2013). A produção de lodo de esgoto no Brasil é estimada entre 150 a 220 mil toneladas de matéria seca por ano (VIEIRA *et al.*, 2011), valores que tendem a aumentar devido ao crescimento populacional e industrial que vêm sendo observados no decorrer dos anos.

Muitos dados reportados na literatura mostram o aumento da produção de lodo com o tempo, e, portanto, a necessidade em gerir adequadamente esses resíduos. No Japão, esse valor aumentou de 1,63 milhões de toneladas em matéria seca em 1994 para 2,17 milhões de toneladas em 2004 (CAO *et al.*, 2013). Em 2006, na Coreia do Sul foram geradas por volta de 2,7 milhões de toneladas em base seca por ano, valor que passou a 4 milhões em 2013 (PARK *et al.*, 2010; KWON *et al.*, 2013).

Em 2005, a produção de lodo pelos 12 estados membros da Europa (EU-12) foi estimada em torno de 1,1 milhões de toneladas em base seca por ano. Enquanto que os 15 outros membros (EU-15) foram responsáveis por mais 9,8 milhões de toneladas no mesmo ano, totalizando 10,9 milhões de toneladas em base seca por ano para todos os 27 estados membros (EU-27). Estima-se que esse valor exceda 13 milhões de toneladas em 2020 (AZUARA *et al.*, 2013; KELESSIDIS; STASINAKIS, 2012). A Tabela 07 mostra a quantidade de lodo produzida por ano em cada um dos 27 membros da EU-27.

De forma a amenizar os impactos ambientais decorrentes da destinação e/ou disposição do lodo, leis e diretrizes estabelecidas tentam manter um padrão para o gerenciamento de resíduos. Na Europa, por exemplo, existem algumas diretrizes que tratam da disposição do lodo em aterros, incineração, medidas de prevenção de poluição do ar, entre outras. A seguir são descritas algumas delas sobre o gerenciamento desse tipo de resíduo (FONTS *et al.*, 2012; MANARA; ZABANIOTOU, 2012):

- ✓ Diretriz 1975/442/EEC, relativo aos resíduos juntamente com as ementas 1991/156/EEC e 2006/12/EC do Parlamento Europeu e do Conselho.
- ✓ Diretriz 1999/31/EEC, visa reduzir a quantidade de resíduos urbanos biodegradáveis em aterros em 35% até 2016.

- ✓ Diretriz dos resíduos (*‘Waste Directive’*), complementada por menções de atos subsequentes da Comunidade Europeia, e estabelece regras sobre o problema de lidar com o lodo de esgoto.
- ✓ Diretriz 2003/33/EEC, estabelece critérios e procedimentos de admissão de resíduos em aterros, nos termos do Artigo 16 e do Anexo II da Diretriz 1999/31/EEC.
- ✓ Diretriz 2000/76/EEC relativa à incineração de resíduos.
- ✓ Diretriz 1989/369/EEC relativa à prevenção da poluição do ar decorrente das instalações de incineração de resíduos municipais.
- ✓ Diretriz 1991/676/EEC relativa à prevenção de poluição de águas por nitratos decorrentes de fontes agrícolas.
- ✓ Diretriz 91/689/EEC do Conselho, relativa aos resíduos perigosos.
- ✓ Decisão 200/532/EC, que estabeleceu uma lista de resíduos.

**Tabela 07** – Quantidade de lodo e quantidade de lodo específico produzido por ano na Europa. (Continua)

<b>País</b>	<b>Produção de lodo de esgoto (10<sup>3</sup> ton peso seco/ano)</b>	<b>Produção específica de lodo de esgoto (kg p.e./ano)</b>
Alemanha (2005)	2170	26,3
Reino Unido (2005)	1771	29,5
Espanha (2005)	1121	26,0
França (2004)	1059	17,0
Itália (2005)	1053	18,1
Holanda (2005)	348	22,0
Áustria (2006)	254	30,8
Suécia (2005)	210	23,3
Portugal (2007)	189	18,0
Finlândia (2005)	148	28,2
Dinamarca (2007)	140	26,0
Grécia (2005)	115	10,5
Bélgica (2004)	103	10,8
Irlanda (2005)	60	14,6
Luxemburgo (2003)	14	27,8
<b>EU - 15</b>	<b>9806</b>	<b>21,9</b>

**Tabela 07** – Continuação.

<b>País</b>	<b>Produção de lodo de esgoto (10<sup>3</sup> ton peso seco/ano)</b>	<b>Produção específica de lodo de esgoto (kg p.e.*/ano)</b>
Polônia (2005)	486	12,7
Hungria (2004)	184	18,2
República Tcheca (2005)	172	16,8
Romênia (2005)	68	3,1
Lituânia (2005)	66	19,1
Eslováquia (2005)	56	10,5
Bulgária (2005)	42	5,4
Estônia (2005)	29	22,1
Látvia (2005)	27	12,5
Eslovênia (2005)	14	6,8
Chipre (2005)	7	11,1
Malta (2005)	0,1	0,1
<b>EU - 12</b>	<b>1151</b>	<b>11,5</b>
<b>EU - 27</b>	<b>10957</b>	<b>17,7</b>

\* p.e. = população equivalente. Fonte: Kelessidis; Stasinakis, 2012.

No Brasil, existe a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), criada pela Lei N° 12.305 de 2 de Agosto de 2010, que altera a Lei N° 9.605 de 12 de Fevereiro de 1998 e fornece outras providências. Essa Política Nacional está fortemente associada a algumas leis como: Lei Federal de Saneamento Básico, Lei de Consórcios Públicos, Política Nacional de Meio Ambiente e de Educação Ambiental (BRASIL, Lei N° 12.305 de 2 de Agosto de 2010).

Da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), surgiu o Plano Nacional de Resíduos Sólidos que tem vigência por prazo indeterminado e prevê atualizações a cada 4 anos. Ele está associado aos Planos Nacionais de Mudanças do Clima (PNMC), Recursos Hídricos (PNRH), Saneamento Básico (Plansab) e de Produção e Consumo Sustentável (PPCS). Nele, são contemplados os seguintes conteúdos:

- ✓ Diagnóstico da situação atual dos resíduos sólidos.
- ✓ Proposição de cenários, que inclui as tendências internacionais e macroeconômicas.

- ✓ Metas de redução, reutilização e reciclagem, com o objetivo de reduzir a quantidade de resíduos e rejeitos encaminhados para uma disposição final ambientalmente adequada.
- ✓ Metas para o aproveitamento energético dos gases gerados pelos resíduos sólidos.
- ✓ Metas para a eliminação e recuperação dos lixões (até 2014), que estão associadas a programas de inclusão social e emancipação econômica de catadores de materiais recicláveis e reutilizáveis. Para isto, serão respeitadas as exigências estabelecidas pela Lei N° 12.305/2010 e Lei N° 11.445/2007.
- ✓ Programas, projetos e ações para o atendimento das metas previstas.
- ✓ Medidas para incentivar e viabilizar a gestão regionalizada de resíduos sólidos.
- ✓ Diretrizes para o planejamento e demais atividades de gestão de resíduos sólidos das regiões integradas de desenvolvimento instituídas por lei complementar, assim como áreas de interesse turístico.
- ✓ Normas e diretrizes para a disposição final de rejeitos e, quando couber, de resíduos.
- ✓ Meios para controle e fiscalização.

Destacando o saneamento básico, já que a política Nacional de Resíduos Sólidos é mais ampla e envolve vários tipos de resíduos: urbanos, industriais, de construção civil, de atividades de mineração, agrosilvopastoris, etc., pode-se destacar a Lei Federal N° 11.445 (BRASIL, Lei Federal N° 11.445 de 5 de Janeiro de 2007). Nela, foram estabelecidas algumas diretrizes referentes ao conjunto de serviços públicos de abastecimento de água potável; bem como coleta, tratamento e disposição final adequada dos esgotos sanitários.

O sistema de saneamento brasileiro e a prestação de serviços ainda apresentam muitas deficiências. É importante destacar que não é só procurar desenvolver serviços em tratamento de águas e esgotos. É necessário, além disso, destinar e dispor adequadamente o lodo produzido e incluir essa missão como parte do processo. O ministério das cidades declarou que seriam necessários investimentos de R\$ 9 bilhões anuais durante 20 anos para que universalização dos serviços em saneamento no País fosse resolvida (Revista SANEAS, 2009).

A Lei N° 12.305/2010, distingue destinação e disposição ambientalmente adequada dos resíduos sólidos. Segundo ela, a disposição em aterros sanitários somente se dará quando não houver mais possibilidade de reutilização, reciclagem ou tratamento do resíduo que, por sua vez, torna-se rejeito. Enquanto que a destinação final ambientalmente adequada, inclui qualquer

técnica em que este resíduo possa ser reciclado e/ou reutilizado, seguindo para aterros, somente quando não houver mais possibilidade de reaproveitamento. Mesmo diante dessas determinações, aqui no Brasil é muito comum observar a destinação de lodo, assim como outros tipos de resíduos sólidos diretamente em aterros sem nenhuma tentativa de reaproveitá-los (BRASIL, Lei N° 12.305 de 2 de Agosto de 2010).

Muitas vezes isto acontece porque a gestão adequada referente ao lodo de esgoto geralmente representa 20 a 60% dos custos operacionais de uma ETE. Quanto maior o sistema de tratamento, maior será a dificuldade em destinar o lodo produzido adequadamente. O valor de produção final do lodo em uma ETE apresenta variações de pesos e volumes. Os europeus adotam um valor de produção *per capita* entre 82 - 90 gramas de sólidos em base seca por dia. Enquanto que aqui no Brasil, a estimativa *per capita* é bem mais baixa, ficando em torno de 36 gramas de sólidos em base seca por dia na região Metropolitana de São Paulo (FYTILI; ZABANIOTOU, 2008; TELLES; COSTA, 2010).

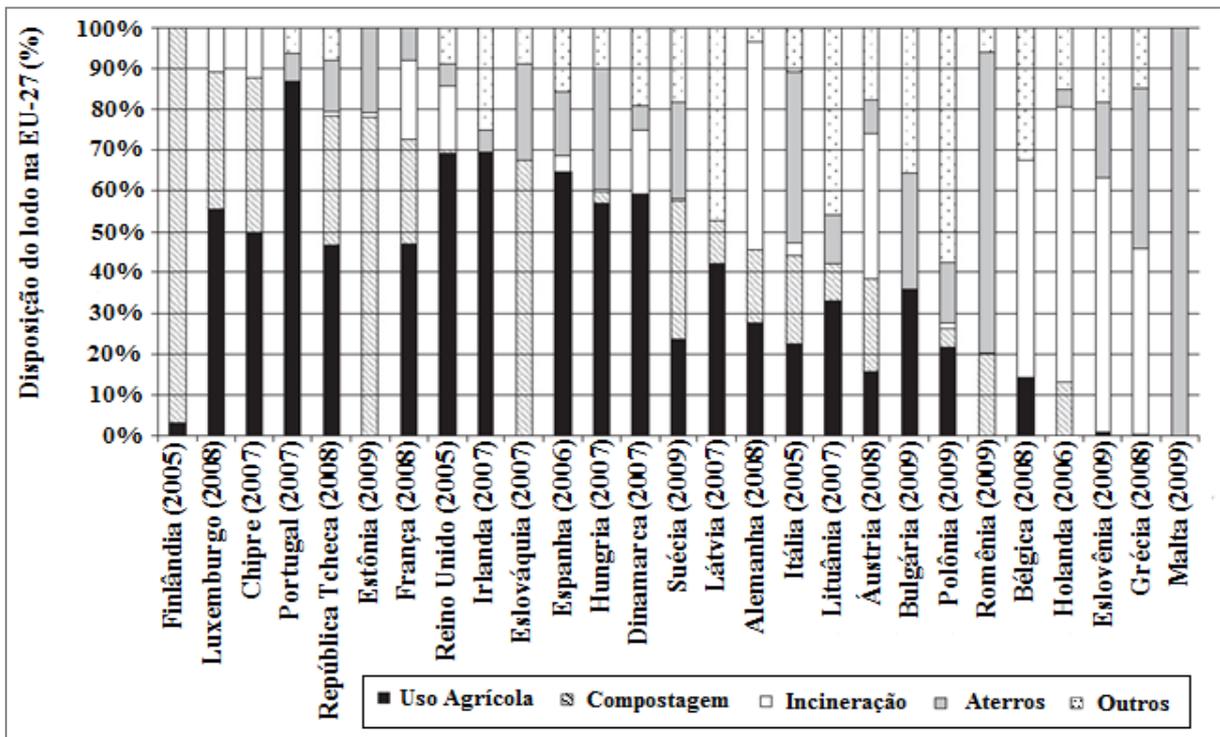
Então diante de toda essa situação, o foco principal para um gerenciamento ambientalmente adequado é priorizar a reutilização desses resíduos sólidos derivados do processo de tratamento de esgotos. Porém, é importante destacar que muitas alternativas apresentam vantagens e desvantagens e, portanto, cada caso deve ser estudado e escolhido adequadamente de acordo com as características do resíduo gerado e de forma a atender os padrões exigidos pela legislação.

Existem várias técnicas para o reaproveitamento do lodo de esgoto. Dentre elas, está a destinação para a recuperação de áreas degradadas e de mineração, melhoria de solos agrícolas, aplicação na agricultura e em florestas, produção de agregados leves para concretos, tijolos de cerâmica vermelha, compostagem, disposição em aterros sanitários e incineração (CUKJATI *et al.*, 2012; FYTILI; ZABANIOTOU, 2008; LIN *et al.*, 2012a; RUSHDI, *et al.*, 2013; TELLES; COSTA, 2010).

## 2.6 A NECESSIDADE E VALORIZAÇÃO DE MELHORES ALTERNATIVAS

Muitas são as alternativas em estudo e em operação para tentar resolver a questão da destinação do lodo resultante do tratamento de esgotos. Porém, nem todas essas alternativas permitem um uso adequado deste resíduo e/ou apresentam limitações.

As estratégias mais comuns no Brasil, assim como na Europa, são: a disposição em aterros, práticas agrícolas e incineração (CAO *et al.*, 2010; FONTS *et al.*, 2012; KELESSIDIS; STASINAKIS, 2012; LIU *et al.*, 2010; MANARA; ZABANIOTOU, 2012; TELLES; COSTA, 2010; VELGHE *et al.*, 2013). Embora, a destinação desses resíduos em aterros ainda seja a forma mais adotada pelas estações de tratamento no Brasil entre os demais métodos convencionais (VIEIRA *et al.*, 2011). A Figura 07, mostra os principais métodos aplicados para destinação e disposição do lodo de esgoto na Europa (EU-27).



**Figura 07.** Métodos aplicados para destinação do lodo de esgoto na Europa.

Fonte: Adaptado de Kelessidis; Stasinakis, 2012.

A disposição em aterros, por exemplo, a princípio não é indicada, por exigir um maior espaço para receber a quantidade que é gerada, representar um risco em potencial à saúde e ao meio ambiente devido a presença de agentes patogênicos, metais pesados, etc.; e também, pela geração de gás metano ( $\text{CH}_4$ ) decorrente da elevada quantidade de matéria orgânica, que contribui ainda mais para o efeito estufa em relação ao  $\text{CO}_2$  (FONTS *et al.*, 2012; FYTILI; ZABANIOTOU, 2008; NIU *et al.*, 2013; TSAI *et al.*, 2009; RUSHDI *et al.*, 2013).

Essa necessidade de maiores espaços para destinar e/ou dispor o lodo em aterros associada à produção crescente deste resíduo tem aumentado o custo dessa atividade. Devido

a isto, muitos países como os da EU-27 e os Estados Unidos, vêm tentando reduzir essa prática (KELESSIDIS; STASINAKIS, 2012; VIEIRA *et al.*, 2011).

Na Europa, a disposição em aterros foi reduzida de 33% em 1992 para 15% em 2005. Já a incineração quase duplicou, passou de 11% para 21%. O reuso desse material em compostagem e práticas agrícolas, teve um pequeno aumento, enquanto que 9% da produção total de lodo de esgoto foram gerenciadas com outras técnicas, como: pirólise, estocagem por curtos (ex. Grécia e Itália) e longos (ex. Polônia, Estônia e Lituânia) períodos de tempo, reuso em áreas verdes e silvicultura (ex. Irlanda, Látvia e Eslováquia), cobertura em aterros (ex. Suécia e partes da Bélgica, França e Holanda). Além disso, parte do lodo produzido é exportada para incineração, compostagem, etc. (KELESSIDIS; STASINAKIS, 2012; MANARA; ZABANIOTOU, 2012).

A reutilização deste material no solo, seja para uso em florestas ou fins agrícolas, é feito principalmente por fornecer nutrientes (N e P, principalmente) para as culturas e aumentar o teor de matéria orgânica no solo. O emprego do lodo de esgoto no solo, permite uma maior capacidade de retenção de água, oferece maior resistência à erosão, reduz o uso de fertilizantes minerais e aumenta da resistência das plantas à fitopatogênicos (VIEIRA *et al.*, 2011).

Porém, deve-se levar em consideração a presença e concentração de metais pesados e compostos orgânicos tóxicos que permanecem no resíduo mesmo após o tratamento como: dioxinas, furanos, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, etc.; que tendem a se acumular no solo (FONTS *et al.*, 2012; POKORNA *et al.*, 2009). A maioria desses elementos está combinada aos compostos orgânicos e são pouco absorvidos pelas plantas, mas podem passar pela cadeia alimentar, contaminando os seres humanos pela ingestão de alguma planta e/ou derivados contaminados; animais que por sua vez, podem ter sido contaminados, etc. (FYTILI; ZABANIOTOU, 2008; VIEIRA *et al.*, 2011).

Além das limitações citadas, existe a presença de microrganismos patogênicos. No lodo de esgoto podem ser encontrados helmintos, bactérias, protozoários, fungos e vírus. Alguns desses microrganismos são resistentes as variações físicas e químicas, o que favorece a propagação de doenças (VIEIRA *et al.*, 2011).

Portanto, a reutilização do lodo de esgoto em práticas agrícolas, mesmo sendo uma alternativa simples e com benefícios econômicos, merece devida atenção frente às limitações existentes. Aqui no Brasil, a legislação para estes resíduos ainda é vista de uma forma mais

ampla, não tão exigente e específica como nos países da Europa, por exemplo. Então, antes de escolher esta alternativa, é necessário saber as características (físicas, químicas e biológicas) do lodo de esgoto a ser destinado, a existência de legislação referentes às restrições do método e, principalmente, os possíveis danos ambientais.

Já incineração dos resíduos de ETE, é um processo térmico que promove a redução no volume de lodo através da desidratação e volatilização da matéria orgânica (TELLES; COSTA, 2010). Além de reduzir o volume em aproximadamente 70%, esse processo permite a destruição térmica de organismos patogênicos e compostos orgânicos voláteis (FONTS *et al.*, 2012). Porém, para que esse processo seja considerado adequado, é necessário tomar cuidados com os gases liberados durante a queima do material e com as cinzas.

Para que a incineração seja empregada corretamente, tem-se um alto custo de instalação e operação, o que muitas vezes são motivos suficientes para que seu uso seja limitado às grandes estações de tratamento. Normalmente, é bem aplicada em países desenvolvidos. Em Minnesota, nos Estados Unidos, existe uma ETE que reutiliza o lodo através de incineração. A estação chega a apresentar uma capacidade de 3,5 MW, sendo responsável pela redução de aproximadamente 18% de gases responsáveis pelo efeito estufa (TYAGI; LO, 2013a).

Outro ponto questionado em alguns estudos, é a quantidade de cinzas produzidas durante o processo. Estima-se que sejam geradas em torno de 30% de cinzas durante a incineração. Elas geralmente seguem para aterros, mas em certos casos são consideradas perigosas, podendo provocar danos ambientais, principalmente pela quantidade de metais pesados acumulados na mesma (FONTS *et al.*, 2012; FYTILI; ZABANIOTOU, 2008; POKORNA *et al.*, 2009).

Em contrapartida, estudos como o de Chang *et al.* (2010), Chen *et al.* (2013) e Lin *et al.* (2012a), têm mostrado que as cinzas podem ser empregadas na produção de cimento e materiais de construção, fornecendo uma nova aplicação para os resíduos gerados pelo processo de incineração.

A técnica de incineração tem se mostrado como uma boa alternativa para a destinação do lodo de esgoto, porém, como mencionado anteriormente, são necessários elevados custos. Além disto, segundo Fonts *et al.* (2012) e Pokorna *et al.* (2009), o principal obstáculo para que o processo de incineração seja visto como uma boa alternativa é a pequena visibilidade e aceitação pública.

Diante das limitações encontradas na aplicação desses processos, a necessidade de encontrar algum que reutilize esse resíduo da melhor forma, torna-se fundamental. A idéia é aproveitar o máximo possível o material, gerando produtos que tenham valor agregado e possam ser reaplicados em outros fins (CALVO *et al.*, 2013; SHAO *et al.*, 2010).

Pensando nisso, muitos autores compararam diversos métodos para a reutilização do lodo de esgoto. Não há um método específico em destaque para o gerenciamento do lodo de esgoto, no entanto, os trabalhos mais recentes indicam que os processos de aproveitamento energético estarão entre as alternativas priorizadas e mais valorizadas dentre as convencionais (CAO; PAWLOWSKI, 2012; FONTS *et al.*, 2012; FYTILI; ZABANIOTOU, 2008; KELESSIDIS; STASINAKIS, 2012; MANARA; ZABANIOTOU, 2012; TYAGI; LO, 2013a; VIEIRA *et al.*, 2011).

Diante disso, os processos térmicos como: a *oxidação úmida com ar*, *pirólise* e *gaseificação* têm sido estudadas e sugeridas como alternativas em potencial para o aproveitamento do lodo de esgoto. Segundo Tyagi e Lo (2013a), a *oxidação supercrítica com água* e os *tratamentos hidrotérmicos* também estão entre os métodos emergentes para a reutilização de resíduos.

Como o lodo de esgoto é rico em matéria orgânica e apresenta poder calorífico semelhante ao do carvão, ele pode ser empregado como fonte de energia limpa, sendo considerado portanto, como uma biomassa combustível. Os processos térmicos utilizam a parte orgânica presente em sua composição e, como resultado, tem-se a geração de energia e cinzas. A Tabela 08, mostra o valor do poder calorífico para diferentes tipos de lodo.

**Tabela 08** – Poder calorífico para diferentes tipos de lodo de esgoto.

<b>Tipo de Lodo</b>	<b>Poder Calorífico (MJ.kg<sup>-1</sup> de lodo seco)</b>
Lodo bruto primário	23 – 29
Lodos ativados	16 – 23
Lodo primário digerido anaerobicamente	9 – 13
Lodo anaeróbio digerido	12,8

Fonte: Adaptado de Fytilli; Zabaniotou, 2008 e Vieira *et al.*, 2011.

Então o principal objetivo da aplicação dos processos térmicos é a utilização da energia armazenada nesse tipo de biossólido visando a redução dos impactos ambientais e atender as exigências estabelecidas pela legislação (FYTILI; ZABANIOTOU, 2008). A

seguir, está apresentada uma breve descrição sobre alguns desses processos, citados pela literatura como alternativas em potencial para a questão da destinação do lodo de esgoto.

✓ **Oxidação úmida com ar:**

Este processo ocorre em fase aquosa com temperatura entre 150 e 330°C, alta pressão, geralmente 1 - 22 MPa; e presença de oxigênio. Durante a oxidação úmida, a matéria orgânica contida no lodo de esgoto é termicamente degradada, hidrolisada, oxidada e convertida em CO<sub>2</sub>, água e nitrogênio (FYTILI; ZABANIOTOU, 2008). Na Tabela 09, estão as principais vantagens e limitações desta técnica.

**Tabela 09** – Vantagens e limitações do processo de oxidação úmida com ar.

<b>Vantagens</b>	<b>Limitações</b>
Facilita a desidratação do resíduo.	Exige alto capital e custos de manutenção.
Baixa necessidade energética e dispensa o uso de combustíveis.	A redução de sólidos totais não é significativa (~7%).
Menor preocupação com a poluição do ar em relação ao processo de incineração, por exemplo.	Problemas de corrosão muitas vezes são responsáveis pela suspensão de algumas operações.
Pode ser empregado em lodos contendo metais em sua composição.	Elevada produção de amônia.
Redução na geração de gases responsáveis pelo efeito estufa.	
Os sólidos residuais são resistentes à lixiviação.	
Redução de DQO e nitrogênio orgânico em 70%; e sólidos voláteis suspensos em 90%.	

Fonte: Adaptado de Tyagi; Lo, 2013a.

✓ **Oxidação supercrítica com água:**

Segundo Tyagi e Lo (2013a), este processo ocorre em elevadas temperaturas e pressões, geralmente em torno de 600°C e 25 MPa, respectivamente. Nele, carbono, hidrogênio, constituintes orgânicos e biológicos são convertidos em dióxido de carbono e

água. Enquanto que o nitrogênio, enxofre e fósforo são convertidos em:  $N_2$ , sulfato ( $SO_4^{-2}$ ) e fosfato ( $PO_4^{-3}$ ). Os metais também são oxidados, assim como o cloro que passa para a forma  $Cl^-$ .

Diferentemente da incineração, esta técnica não necessita secar o resíduo antes de inseri-lo no processo. Além disto, o tratamento dos gases produzidos é mais simples, o que reduz bastante o custo da oxidação supercrítica com água em relação ao processo de incineração. Embora a experiência em larga-escala ainda não está disponível.

Assim como a oxidação úmida com ar, este método apresenta limitações como: problemas devido à corrosão, produção de amônia, elevados custos de instalação e manutenção. Além destes, existe a necessidade de estudos em escala piloto para definir condições como: tempo de reação, seleção de agentes oxidantes, temperatura e pressão.

#### ✓ **Tratamento hidrotérmico:**

Nesse método, o lodo é aquecido em fase aquosa entre 150 e 450 °C em ausência de oxigênio ou outro agente oxidante, resultando na produção e acumulação de elevadas concentrações de compostos orgânicos dissolvidos. Segundo Tyagi e Lo (2013a), a experiência prática deste processo ainda é limitada.

Este processo é responsável principalmente pela produção de biogás e redução da quantidade de biossólidos. Assim como a oxidação úmida com ar, para a aplicação desta técnica, são necessários custos moderados. Também é responsável pela remoção de metais pesados do resíduo.

#### ✓ **Gaseificação:**

A gaseificação é um processo térmico que resulta na geração de gases combustíveis e cinzas. Em outras palavras pode-se dizer que ela é responsável pela quase conversão total do carbono orgânico contido no lodo em gases e resíduos minerais (cinzas). Normalmente ocorre em temperatura próxima a 1000°C e em atmosfera com quantidade de oxigênio reduzida. Além disto, pode ser considerada como um processo auto-sustentável, pois em condições estáveis não necessita de energia (FYTILI; ZABANIOTOU, 2008).

Geralmente, os produtos da gaseificação são destinados para geração de energia e processos de aquecimento. Na Europa, por exemplo, esse reaproveitamento é estimulado pela

existência de incentivos em torno de 0,1 Euros/kWh pela produção de energia através de recursos renováveis (FYTILI; ZABANIOTOU, 2008; TYAGI; LO, 2013a).

No início da gaseificação, o lodo perde umidade o que caracteriza um processo de secagem. Depois de seco, ele é decomposto termicamente produzindo cinzas, vapores condensáveis e não condensáveis. Esses vapores são simultaneamente oxidados e, em seguida, reduzidos, passando para a forma de gases permanentes nesta zona de redução. Para aumentar a qualidade do gás gerado, o mesmo passa por processo de remoção de CN, NH<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>S (TYAGI; LO, 2013a). A Tabela 10, apresenta os principais gases produzidos durante a gaseificação.

**Tabela 10** – Principais gases combustíveis resultantes do processo de gaseificação.

Gás	% Vol
Monóxido de carbono (CO)	6,28 – 10,77
Hidrogênio (H <sub>2</sub> )	8,89 – 11,17
Metano (CH <sub>4</sub> )	1,26 – 2,09
Etano (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	0,15 – 0,27
Acetileno (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	0,62 – 0,95

Fonte: Fytily; Zabaniotou, 2008.

A gaseificação, diferentemente da incineração é um processo químico em que ocorre a redução dos produtos obtidos, evitando problemas como emissão de óxidos de enxofre e nitrogênio, metais pesados, cinzas e produção potencial de dibenzodioxinas e dibenzofuranos (FYTILI; ZABANIOTOU, 2008).

✓ **Pirólise:**

A pirólise é um processo de degradação térmica que promove a decomposição de materiais orgânicos na ausência total ou parcial de um agente oxidante. Nela geralmente é empregada uma temperatura que varia de 400°C até 750°C (temperatura de início da gaseificação), pois acima desta temperatura as taxas das reações para obtenção de bio-óleo são reduzidas (CENBIO, 2002; PEDROZA, *et al.*, 2010). Basicamente, a pirólise fornece como produtos: bio-óleo, gases e resíduo sólido (carvão e cinzas) (CAO; PAWLOWSKI,

2012; DOMÍNGUEZ *et al.*, 2008; FONTS *et al.*, 2012; FYTILI; ZABANIOTOU, 2008; MANARA; ZABANIOTOU, 2012; SANCHÉZ *et al.*, 2009; RUSHDI, *et al.*, 2013; TSAI *et al.*, 2009; TYAGI; LO, 2013a).

Diferentemente dos processos de incineração, combustão e gaseificação; a pirólise é um processo endotérmico, o qual apresenta rentabilidade se os produtos apresentarem maior poder calorífico ou valor agregado em relação ao material inicial (VELGHE *et al.*, 2013).

No entanto, segundo Cao e Pawlowski (2012) e Fonts *et al.* (2012), o processo de pirólise permite a obtenção de produtos com uma maior faixa de aplicação em relação aos produzidos por incineração e gaseificação. Kim e Parker (2008) fizeram um estudo técnico e econômico da pirólise de lodo visando a obtenção de biocombustíveis e encontraram que a quantidade de energia contida nos sólidos e líquidos obtidos era maior do que no material inicial.

Uma das vantagens da pirólise, é que durante o processo, os metais pesados se concentram no resíduo sólido final e possuem baixa capacidade de lixiviação em relação aos resíduos gerados pela incineração e combustão. Durante a pirólise, também há uma menor emissão de poluentes (NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, compostos tóxicos voláteis) em relação aos outros processos térmicos (MANARA; ZABANIOTOU, 2012; TYAGI; LO, 2013a; ZUO *et al.*, 2011).

## 2.7 PIRÓLISE: UMA ALTERNATIVA EM POTENCIAL PARA O APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS ORGÂNICOS

Entre as alternativas emergentes para o aproveitamento de resíduos orgânicos, a pirólise tem atraído maior atenção por fornecer a possibilidade de otimizar as condições do processo visando a obtenção de produtos desejados (DOMÍNGUEZ *et al.*, 2008; SHAO *et al.*, 2010).

Além do lodo de esgoto, muitos estudos destacaram a obtenção de bio-óleo e compostos de interesse através de métodos pirolíticos em resíduos de madeira, palha de arroz, bagaço e palha de cana-de-açúcar, casca de coco, algas, entre outros (AZIZ *et al.*, 2013; BU *et al.*, 2012; FU *et al.*, 2009; HUANG *et al.*, 2013; KUAN *et al.*, 2013; SINGH *et al.*, 2012; TSAI *et al.*, 2006).

Outro ponto importante é que todos os produtos da pirólise têm uso potencial como é o caso das cinzas, que podem ser utilizadas como adsorventes; do gás, que pode ser utilizado como combustível e do bio-óleo, que pode ser utilizado como matéria-prima para biocombustíveis e produtos químicos (CAO; PAWLOWSKI, 2012; POKORNA *et al.*, 2009; SANCHÉZ *et al.*, 2009; TSAI *et al.*, 2009).

Muitos estudos apresentam modificações nos métodos pirolíticos visando melhorar a conversão da biomassa em compostos pré-combustíveis e/ ou produtos com valor agregado para que os mesmos possam ser reaplicados em diversos fins. Geralmente, estes trabalhos apresentam modificações que variam de acordo com as condições do processo de pirólise (temperatura, taxa de aquecimento, etc), equipamento (forno microondas, reator de leito fixo ou fluidizado, etc.), características do biossólido e tipo de pirólise (lenta, rápida, flash, hidropirólise, etc.) (BALAT *et al.*, 2009; DEMIRBAS, 2007; FONTS *et al.*, 2009; INGUANZO *et al.*, 2002; POKORNA *et al.*, 2009; RUSHDI *et al.*, 2013; SANCHÉZ *et al.*, 2009; TIAN *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2011; ZUO *et al.*, 2011).

Existem basicamente 2 tipos de pirólise: a *lenta*, também conhecida como convencional; e a *rápida*. A pirólise convencional é feita com baixas taxas de aquecimento e prioriza a produção de carvão (fase sólida). Na pirólise rápida, faz-se uso de altas taxas de aquecimento e baixo tempo de residência da biomassa. Após a produção e condensação dos vapores nesse processo, ocorre a formação de um líquido marrom escuro, chamado bio-óleo. Esse tipo de pirólise é empregado quando se deseja priorizar a obtenção produtos líquidos do material (CAO; PAWLOWSKI, 2012; CARVALHO, 2011; POKORNA *et al.*, 2009).

Existe também a pirólise catalítica, que visa melhorias na qualidade do bio-óleo obtido. Quando um catalisador sólido é utilizado nesse processo, primeiro acontece a pirólise da biomassa e depois a catalítica dos vapores. A função do emprego de catalisadores nos processos pirolíticos é produzir um bio-óleo mais leve, ou seja, torná-lo menos viscoso, por ajudar nas reações de quebra das moléculas pesadas; reduzir a acidez do bio-óleo e melhorar a formação de hidrocarbonetos e outros compostos.

O trabalho de Shao *et al.* (2010) avaliou o efeito catalítico de óxidos metálicos como:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , e  $\text{ZnO}$  na pirólise do lodo e comprovou alterações decorrente da presença deles nas amostras. A presença de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZnO}$  nas amostras de lodo, reduziram a velocidade de decomposição da matéria orgânica, resultando em uma maior quantidade de sólidos e aumento do tempo de pirólise. Já a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  foram responsáveis pela redução no tempo de pirólise, enquanto que o  $\text{CaO}$  pelo aumento.

Park *et al.* (2010), também estudaram o efeito catalítico de alguns óxidos metálicos durante a pirólise de lodo de esgoto. Foi concluído que óxidos como CaO e La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, contribuíram para uma pequena redução na produção de bio-óleo e um aumento na quantidade de água, embora tenham favorecido a remoção de cloro do bio-óleo.

Segundo Fonts *et al.* (2012), os estudos com catalisadores no processo de pirólise de lodo de esgoto, ainda são limitados. A maioria deles é baseada em trabalhos com materiais lignocelulósicos, lipídeos e triglicérides. No primeiro caso, são empregados principalmente zeólitas, enquanto que nos dois últimos gama-alumina ( $\gamma$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). O foco desses trabalhos tem sido a redução na quantidade de oxigênio visando melhorias no poder calorífico e viscosidade do bio-óleo obtido.

No caso do lodo de esgoto, alguns trabalhos como os de Cao *et al.* (2010) e Cao *et al.* (2013), analisaram a presença e transformações dos compostos nitrogenados contidos no lodo durante o processo de pirólise. Cao *et al.* (2010) também reportaram a possibilidade de aplicar os compostos orgânicos nitrogenados obtidos da pirólise do lodo em outros fins, pois muitos desses compostos fazem parte da composição de fármacos e outros tipos de produtos.

Estudos como o de Izhar *et al.* (2012), testaram catalisadores visando a remoção da quantidade de compostos nitrogenados em favor da obtenção de hidrocarbonetos alifáticos, ou seja, melhorias na qualidade do bio-óleo obtido; apresentando resultados da completa desnitração do bio-óleo e elevada quantidade de hidrocarbonetos nos produtos.

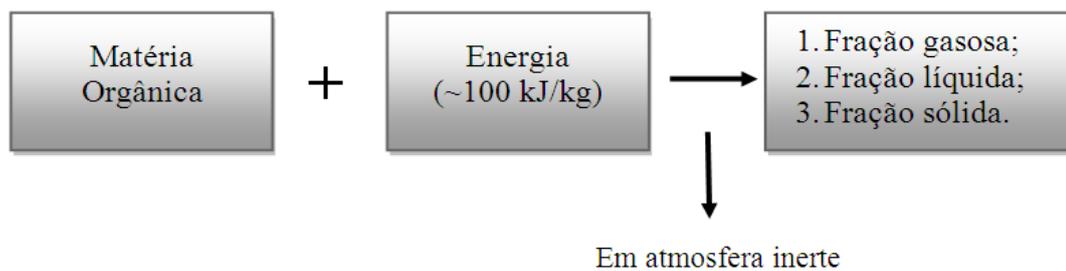
Alguns estudos sobre a pirólise de lodo de esgoto têm sido desenvolvidos procurando maneiras de reutilizar esses resíduos da melhor e mais rentável forma. Recentemente, pesquisadores como Rushdi *et al.* (2013) usaram processos de hidropirólise no qual hidrogênio é aplicado ao processo visando a obtenção de compostos de maior interesse. Nesse caso, o hidrogênio favorece reações de hidrogenação permitindo a obtenção de um número menor de compostos insaturados.

Pesquisadores tais como Cao e Pawlowski (2012), Fytili e Zabaniotou (2008), Fonts *et al.* (2012), Manara e Zabaniotou (2012) e Tyagi e Lo (2013a), fizeram uma revisão sobre a pirólise do lodo incluindo tópicos como: produção de sólidos adsorventes, 'syngas' (gás de síntese), produtos líquidos, características do lodo que estudaram, parâmetros que afetam o rendimento dos produtos, aplicação de catalisadores no processo pirolítico, etc.; permitindo observar de forma mais completa a aplicação da pirólise para o gerenciamento do lodo de esgoto.

Entretanto, ainda há muito que estudar e desenvolver em relação aos possíveis métodos para a destinação de resíduos de constituição complexa e variável, como é o caso do lodo proveniente das estações de tratamento de esgoto.

## 2.8 PRODUTOS OBTIDOS ATRAVÉS DA PIRÓLISE DO LODO DE ESGOTO: ESTUDOS E APLICAÇÕES

Conforme mencionado anteriormente, a pirólise é um processo endotérmico diferente dos demais processos térmicos. Segundo Khiari *et al.* (2004), estima-se que a energia requerida seja da ordem de  $100 \text{ kJ.kg}^{-1}$  e seja função da temperatura de pirólise utilizada. De posse da matéria orgânica contida no material e da energia inicial requerida, obtêm-se 3 frações de produtos, como mostra o esquema representado pela Figura 08.



**Figura 08.** Esquema simplificado do processo de pirólise.

Fonte: Adaptado de Fytily; Zabaniotou, 2008.

### 2.8.1 Produtos Gasosos

Segundo Fytily e Zabaniotou (2008) e Manara e Zabaniotou (2012), a fração gasosa, representada pelos gases não condensáveis, é composta por hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano e hidrocarbonetos de baixo peso molecular, metanol, clorometano, ácido acético, óxidos de nitrogênio e de enxofre. Sua formação é consequência da quebra e decomposição do carvão (parte sólida) e reações entre as espécies formadas durante a pirólise.

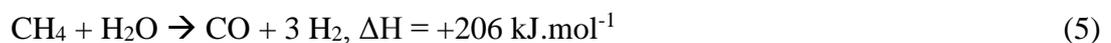
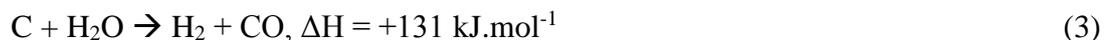
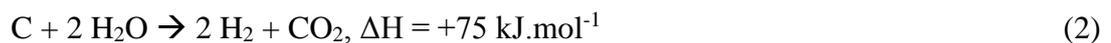
Além destes, muitos outros estudos como os de Domínguez *et al.* (2006), Inguanzo *et al.* (2002), Menéndez *et al.* (2002) e Zhang *et al.* (2011), mostraram que a parte gasosa obtida por pirólise é composta principalmente por:  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e, em menor quantidade

hidrocarbonetos leves (C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>), os quais são destinados para produção de calor e geração de energia. De acordo com Sánchez *et al.* (2009), esse gases também podem ser aplicados para produzir energia no próprio processo de pirólise ou promover a secagem de matérias-primas.

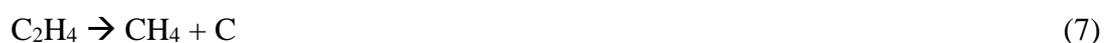
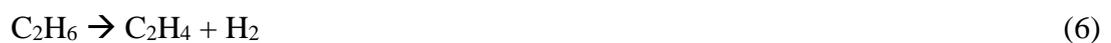
A produção de hidrogênio é destacada em alguns estudos assim como sua produção associada ao monóxido de carbono na forma de gás de síntese, também conhecido como ‘*syngas*’. Eles ressaltam a utilização da energia proveniente do hidrogênio em substituição à dos combustíveis fósseis, visto que o mesmo apresenta energia em torno de 2,75 vezes maior que a dos hidrocarbonetos (HAN; SHIN, 2004; TYAGI; LO, 2013a).

No trabalho de Manara e Zabaniotou (2012), foi mostrado que a obtenção de uma fração gasosa com maior percentual de hidrogênio foi obtida da pirólise de lodo úmido em comparação ao processo com lodo seco. Segundo Zhang *et al.* (2011), um gás combustível rico em hidrogênio é obtido do lodo com maior percentual de água e quando submetido a elevadas temperaturas. Nesse trabalho, a quantidade de H<sub>2</sub> produzida aumentou de 14 a 31,6 % (vol) à medida que a temperatura aumentou de 600 a 1000 °C, o que caracterizou uma faixa térmica entre os processos de pirólise e gaseificação.

O percentual de umidade no resíduo permite a formação de uma atmosfera rica em vapor a elevadas temperaturas. Uma parte deste vapor condensa e passa a fazer parte da fração líquida. A outra, favorece a ocorrência de reações endotérmicas entre o vapor de água e os produtos da pirólise, contribuindo para a geração de H<sub>2</sub>, como mostram as reações 2 – 5.



De acordo com Manara e Zabaniotou (2012) e Zhang *et al.* (2011), em elevadas temperaturas, alguns compostos são reduzidos, como mostram as reações 6 e 7.



O gás de síntese obtido pode ser aplicado em substituição aos combustíveis fósseis na geração de eletricidade e na produção de líquidos combustíveis como o diesel sintético,

dimetil-éter e metanol; contribuindo para redução dos problemas ambientais (DOMÍNGUEZ *et al.*, 2006; TYAGI; LO, 2013a).

A produção do gás de síntese ( $H_2 + CO$ ), assim como apenas a de  $H_2$ , é priorizada em elevadas temperaturas. Domínguez *et al.* (2006), Lv *et al.* (2007) e Zhang *et al.* (2011) analisaram a composição da produção gasosa em temperaturas próximas a  $1000^\circ C$  e comprovaram aumento na produção tanto de hidrogênio como gás de síntese. Lv *et al.* (2007) chegaram a obter um valor máximo de 38% para o hidrogênio e 66% para o ‘*syngas*’.

Domínguez *et al.* (2006) e Zhang *et al.* (2011) estudaram os produtos obtidos numa ampla faixa de temperatura, em geral, de  $350$  a  $1000^\circ C$  para analisar as 3 frações resultantes do processo. Porém é importante destacar que a produção de gás é favorecida em elevadas temperaturas ( $750 - 1000^\circ C$ ) e a fração líquida em menores temperaturas ( $< 750^\circ C$ ).

### 2.8.2 Produtos Líquidos

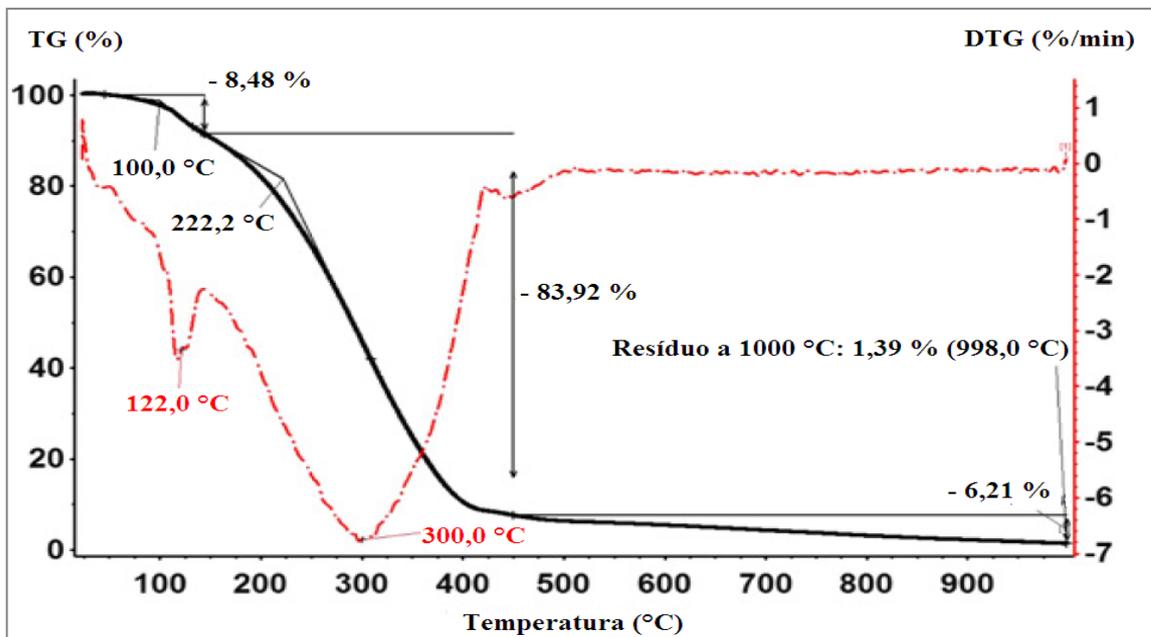
A fração líquida é representada pelo bio-óleo, que por sua vez apresenta uma mistura complexa de compostos. Esse produto líquido obtido pode ser facilmente armazenado e transportado. Ele pode ser empregado como combustível líquido ou diesel e aplicado em diversos fins como: fornos, caldeiras e motores para produção de calor e energia. (AKHTAR; AMIN, 2012; POKORNA *et al.*, 2009; VIEIRA *et al.*, 2011).

Além disso, o produto líquido pode ser destinado para produção de adesivos, resinas, açúcares anidro como o levoglucosan, que é utilizado na fabricação de fármacos, surfactantes e polímeros biodegradáveis; substituição de fenol petroquímico ou fracionado para dar origem a novos produtos químicos (fertilizantes, ácidos, etc.) (XIU; SHAHBAZI, 2012; VIEIRA *et al.*, 2011).

Normalmente, as pesquisas que envolvem algum processo de conversão da biomassa, utilizam a cromatografia gasosa associada à espectroscopia de massa (GC/MS) para identificar os compostos que fazem parte dos produtos obtidos. Além disto, técnicas complementares como infravermelho (FTIR) e análises termogravimétricas (TG/DTG) podem auxiliar na compreensão do processo.

Com as análises termogravimétricas é possível identificar os pontos em que ocorre perda de massa no material à medida que a temperatura aumenta. Essa perda de massa inclui

perda de água e matéria volátil, como mostra a Figura 09. Portanto, ela auxilia na caracterização da amostra já que permite um estudo do comportamento da biomassa frente à atmosfera inerte ( $N_2$  na maioria dos casos) ou atmosfera com  $O_2$ /ar, simulando o processo de combustão (MAGDZIARZ; WILK., 2013).



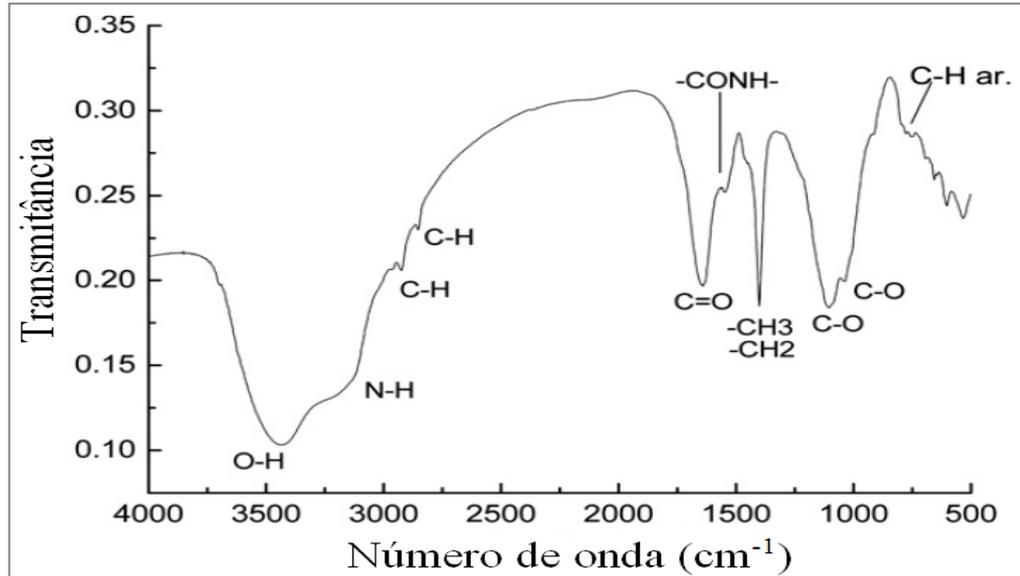
**Figura 09.** Exemplo de curva termogravimétrica (TG) e derivada (DTG) do bio-óleo resultante da pirólise de lodo de esgoto. Fonte: Adaptado de Silva *et al.*, 2012.

Alguns estudos têm mostrado a utilização de técnicas termoanalíticas no estudo cinético de biomassas. Enquanto outros, apresentam resultados de sistemas acoplados como: TGA-MS e TGA-FTIR, para obter uma cinética dos parâmetros do processo de pirólise e um estudo mais detalhado das espécies voláteis (SINGH *et al.*, 2012).

As análises de infravermelho são empregadas para ajudar na identificação dos principais grupos funcionais que fazem parte dos constituintes da amostra. No caso do lodo de esgoto, geralmente os espectros são obtidos entre  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ . A Figura 10, mostra como exemplo o espectro de infravermelho obtido para uma amostra de lodo bruto.

De posse das técnicas citadas, trabalhos como os de Pokorna *et al.* (2009), Lin *et al.* (2012b), Sánchez *et al.* (2009), Silva *et al.* (2012) e Zhang *et al.* (2011), avaliaram a composição do bio-óleo e encontraram compostos pertencentes a vários grupos orgânicos como: hidrocarbonetos de médio e alto peso molecular (alifáticos e aromáticos), ácidos graxos saturados, fenóis, compostos aromáticos e heteroaromáticos nitrogenados (pirrol, piridina,

indol, etc.), cetonas, nitrilas (cadeias alifáticas e aromáticas), furanos, alcoóis, éteres, ésteres, amidas, entre outros.

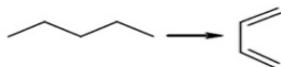


**Figura 10.** Exemplo de espectro de infravermelho obtido para amostra de lodo bruto. Fonte: Adaptado de Zhang *et al.*, 2011.

Os mecanismos das reações que ocorrem durante o processo de pirólise ainda vêm sendo estudados, pois devido a 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.

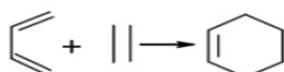
Algumas pesquisas como a desenvolvida por Sánchez *et al.* (2009) e Zhang *et al.* (2011), têm sugerido que os mecanismos de reação de Diels-Alder e reações secundárias entre compostos aromáticos oxigenados como fenóis são responsáveis pela formação de hidrocarbonetos poliaromáticos (PAHs) na fração líquida obtida durante a pirólise, como pode ser observado nas reações 8 - 10.

- Desidrogenação de alcanos a alcenos/dienos:



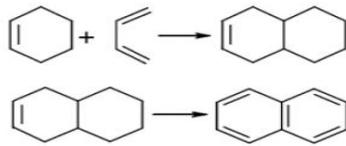
(8)

- Formação de compostos cíclicos:



(9)

- Exemplo para a formação de PAHs:



(10)

Segundo Akhtar e Amin (2012) e Fonts *et al.* (2012), a eficiência do processo de pirólise interfere na composição dos produtos. Então é importante observar alguns fatores como: temperatura, efeito do tamanho das partículas da biomassa e composição, taxas de aquecimento, efeito da atmosfera inerte de reação e efeito da presença de metais. A seção 2.9 destaca os efeitos desses parâmetros sobre os produtos do processo de pirólise.

### 2.8.3 Produtos Sólidos

A fração sólida obtida pelo processo de pirólise apresenta grande quantidade de metais e compostos inorgânicos. Além disto, ela é rica em carbono, por isso a maior parte dos trabalhos encontrados na literatura cita sua aplicação como adsorvente (FONTS *et al.*, 2012; JINDAROM *et al.*, 2007; LIN *et al.*, 2012c; LIU *et al.*, 2010; MANARA; ZABANIOTOU, 2008; TYAGI; LO, 2013a).

O carvão ativado obtido do lodo de esgoto apresenta área superficial em torno de 360  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , menor que o carvão ativado comercial (500 – 1200  $\text{m}^2/\text{g}$ ). No entanto, de acordo com alguns autores, a capacidade de adsorção desse material resultante da pirólise desempenha um papel importante na remoção de contaminantes como  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NO}_x$ , metais, corantes e fenóis (FONTS *et al.*, 2012; JINDAROM *et al.*, 2007; TYAGI; LO, 2013a). Para produção de adsorventes do lodo de esgoto, primeiro é necessária uma ativação química na qual ele é imerso em ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Em seguida, tem-se o processo de pirólise e, por último, lavagem com ácido clorídrico diluído ( $\text{HCl} \sim 10\%$ ) (TYAGI; LO, 2013a).

Outra aplicação para o resíduo sólido resultante da pirólise é em materiais de construção (VIEIRA *et al.*, 2011). Segundo Chen *et al.* (2013), as propriedades das cinzas resultantes dos processos térmicos com lodo de esgoto são semelhantes às do cimento. No citado trabalho, tanto a mistura entre lodo e cimento como a de lodo e areia para produção de concreto ou argamassa, permitiram a estabilização de molibdênio (Mo) e selênio (Se), indicando uma boa destinação para as cinzas.

## 2.9 EFEITO DE ALGUNS PARÂMETROS SOBRE OS PRODUTOS DE PIRÓLISE

A temperatura é um parâmetro responsável por fornecer calor necessário para decompor a matéria orgânica contida na biomassa. No início do processo, a produção de bio-óleo aumenta com a temperatura, já que ela permite a devolatilização da matéria orgânica através da quebra de ligações entre os compostos (AKHTAR; AMIN, 2012; FONTS *et al.*, 2012).

Em baixas temperaturas, a tendência é obter na fração líquida da pirólise, produtos derivados dos grupos funcionais existentes na biomassa. Segundo Akhtar e Amin (2012), à medida que a temperatura aumenta e as reações secundárias envolvendo a quebra de ligações acontecem, tem-se a obtenção de compostos mais estáveis.

Quando a temperatura do processo ultrapassa a condição ótima (que depende do tipo de biomassa utilizada), o rendimento dos produtos líquidos é reduzido. Isso acontece porque acima dessa temperatura, ocorrem reações secundárias, que segundo alguns autores, favorecem a obtenção de produtos gasosos não condensáveis (FONTS *et al.*, 2012; MANARA; ZABANIOTOU, 2012).

A temperatura ótima para a pirólise de lodo encontrada por alguns autores apresenta diferenças. Os que trabalharam com reatores de leito fixo ou fluidizado concluíram que este valor estaria entre 500°C e 550°C, enquanto outros trabalhos mostram valores diferentes (DERMIBAS, 2007; DOMÍNGUEZ *et al.*, 2006; SANCHÉZ *et al.*, 2009). De acordo com Fonts *et al.* (2012), isto acontece porque os parâmetros estão interligados. Então, assim como há influência da temperatura no processo, ao mesmo tempo há influências decorrentes de outros parâmetros.

Um parâmetro importante para o estudo das reações secundárias durante a pirólise e da reatividade do carvão produzido ao longo do processo é a presença de compostos inorgânicos, principalmente os metálicos (K, Na, Mg, Ca, etc.). Normalmente, esses compostos são responsáveis pela aceleração das reações de desidratação e carbonização durante as reações primárias e secundárias. Como resultado, tem-se uma redução na quantidade líquida obtida (principalmente de hidrocarbonetos) e um aumento na produção de gases e sólidos (AKHTAR; AMIN, 2012; ZUO *et al.*, 2013).

O tempo de residência do vapor também afeta o rendimento dos produtos líquidos. Sugere-se a aplicação de baixos tempos de residência pois os produtos na forma de vapor

podem reagir ou repolimerizar. Porém, nessas condições há uma maior dificuldade no processo de conversão da biomassa porque a transferência de calor na superfície das partículas é afetada. Para tentar otimizar o tempo de residência, devem ser feitas algumas considerações a respeito do tamanho das partículas da biomassa, das características do bio-óleo que se deseja obter, da maximização da conversão da biomassa e das rápidas taxas de aquecimento; para inibir as reações de quebra e repolimerização (AKHTAR; AMIN, 2012; FONTS *et al.*, 2012).

O tamanho das partículas é considerado um fator importante no rendimento e propriedades do líquido produzido; e na redução dos problemas relacionados à transferência de calor. Estudos como o de Park *et al.* (2010) reportaram que partículas menores aquecem mais rapidamente e, portanto, atingem uma temperatura média mais elevada contribuindo com um tempo menor para a devolatilização da matéria orgânica. Embora, segundo Akhtar e Amin (2012), esse conceito possa variar de acordo com o tipo de biomassa e tipo do pirolisador.

A taxa de aquecimento da biomassa define o tipo dos produtos de decomposição. Aquecimentos rápidos como na pirólise rápida, são responsáveis pela fragmentação da biomassa com aumento da produção de voláteis que ocorre principalmente devido à decomposição do coque em altas temperaturas (AKHTAR; AMIN, 2012; FONTS *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2011).

Estudos como os de Lu *et al.* (2011), apresentaram resultados obtidos com a micropirólise rápida de biomassa lignocelulósica. Nesse trabalho, foram utilizadas em torno de 30 mg de celulose para analisar o efeito da temperatura (400 – 700°C) e tempo de pirólise (5, 10 e 30 s). Esse sistema de micropirólise, detecta principalmente os vapores formados durante o aquecimento do material e, diferentemente dos trabalhos citados anteriormente, as 3 fases de produtos obtidas não são removidas e analisadas separadamente. Em geral, este método é empregado para analisar variáveis para posterior aplicação em larga escala.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 COLETA E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras de lodo foram coletadas no leito de secagem da estação de tratamento de efluentes domésticos (ETE Mangueira) de uma empresa pública (COMPESA) que utiliza o processo de tratamento anaeróbio através de reatores tipo UASB, em períodos climáticos distintos: chuvoso e de estiagem. No total foram realizadas quatro coletas: uma em período chuvoso e uma em período de estiagem (Junho e Setembro de 2011, respectivamente); e outras duas, também em período chuvoso e de estiagem, porém em Julho e Abril de 2013, respectivamente.

Para cada coleta, em torno de 1,5 kg de lodo foram armazenados em um recipiente plástico previamente limpo. Após cada uma delas, o lodo permaneceu em processo de secagem ao sol em um recipiente plástico por aproximadamente 1 semana para redução de umidade. Depois disso, o mesmo passou por um processo manual para separação de resíduos grosseiros (embalagens plásticas, resíduos vegetais), moagem, peneiramento e homogeneização. Em seguida, as amostras foram separadas em pequenas quantidades através do processo de quarteamento e, por último, estocadas em frascos âmbar em temperatura ambiente.

No caso das duas primeiras coletas (2011), foram analisadas apenas amostras de lodo peneiradas em malha de 120 mesh, a fim de eliminar o máximo de sólidos grosseiros, permitindo um estudo prévio do processo de pirólise do lodo em diferentes condições climáticas. Tomando como base estudos como os de Shao *et al.* (2010), Thipkhunthod *et al.* (2006) e Zhang *et al.* (2013), para as duas coletas seguintes (Abril e Julho/2013), além da granulometria em malha de 120 mesh, foram definidas mais 2 granulometrias obtidas em malhas de 80 e 45 mesh, fornecendo partículas menores ou iguais a 0,125 mm, 0,177 mm e 0,354 mm, respectivamente. Essa escolha foi feita com o objetivo de analisar a influência deste fator nos produtos de pirólise.

##### 3.1.1 Condições Climáticas

As condições climáticas referente ao mês e ano em que cada coleta foi realizada como: quantidade de chuvas, insolação total diária, temperaturas mínima, média e máxima; foram

obtidas através de informações disponibilizadas pelo INMET - Instituto Nacional de Meteorologia ([www.inmet.gov.br](http://www.inmet.gov.br)).

## 3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE LODO

### 3.2.1 Determinação do Percentual de Umidade e Matéria Volátil

Para a determinação do teor de umidade, tomou-se como base a ASTM D2216-98 (2005) na qual, uma determinada quantidade de lodo foi colocada em uma estufa a 110°C por 2h. Após atingir temperatura ambiente, foram realizadas pesagens até peso constante. O percentual de umidade foi determinado conforme mostra a Equação 11.

$$Umidade (\%) = \left( \frac{x - y}{x - z} \right) \times 100 \quad (11)$$

Sendo: 'x' = peso do cadinho + amostra de lodo antes do aquecimento; 'y' = peso do cadinho + amostra após aquecimento e 'z' = peso do cadinho.

A fim de obter uma indicação da quantidade de material orgânico presente nas amostras, foi feita uma estimativa da quantidade de voláteis nas amostras de lodo. Portanto, após o processo de determinação da umidade, o mesmo material seguiu para uma mufla a 550°C por 1h em atmosfera de ar. O novo peso permitiu a determinação do teor de voláteis contidos nas amostras (AGRAFIOTI *et. al*, 2013). O percentual de material volátil foi determinado como mostra a Equação 12 a seguir:

$$(\%) Voláteis = \left( \frac{A - B}{A - C} \right) \times 100 \quad (12)$$

Em que: 'A' = peso do cadinho + amostra de lodo antes da calcinação; 'B' = peso do cadinho + amostra após calcinação e 'C' = peso do cadinho.

### 3.2.2 Análise Elementar

Foram necessários entre 2 a 3 mg de cada amostra para a realização da análise elementar, que foi feita em um analisador elementar da CE Instruments (Modelo EA110). No equipamento, as amostras passaram por processo de combustão, no qual nitrogênio, carbono,

hidrogênio e enxofre foram convertidos a  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  e  $SO_2$ .

Em seguida, por meio de uma curva de calibração, o software do equipamento forneceu o percentual referente a esses elementos.

### **3.2.3 Análises de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)**

Para identificação dos componentes inorgânicos das amostras de lodo, empregou-se a técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X, para a qual foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios-X da Shimadzu (modelo EDX-700) (CAO *et al.*, 2013).

Essas análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis (LAC) do Departamento de Engenharia Química na Universidade Federal de Pernambuco (DEQ-UFPE) com as amostras de lodo nas diferentes granulometrias antes e após calcinação (a  $550^\circ C$ ) para efeito comparativo. Aproximadamente 10 mg de amostra foram inseridos no equipamento e, em seguida, o software do mesmo forneceu um gráfico e uma lista com os percentuais dos principais picos identificados (componentes inorgânicos).

### **3.2.4 Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura – Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-EDS)**

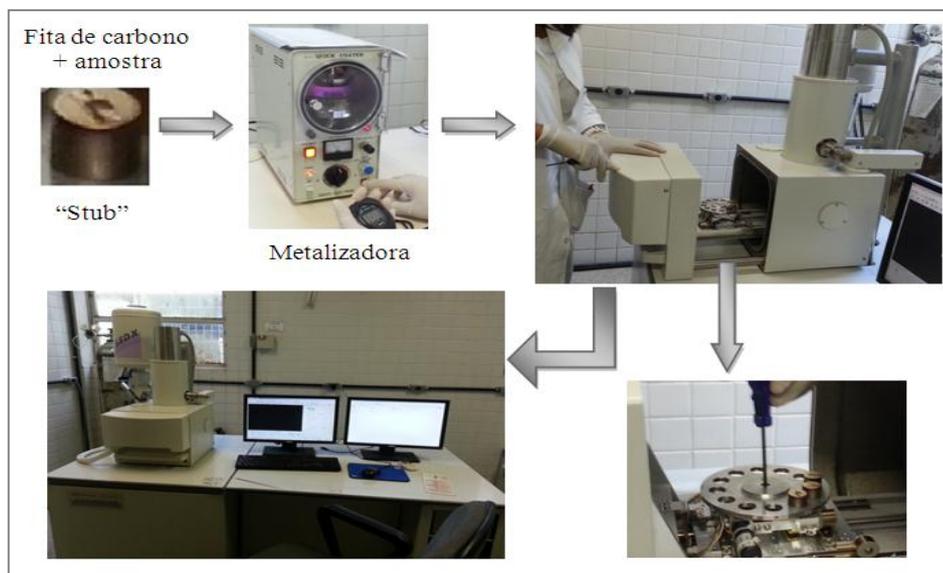
As análises de MEV-EDS foram realizadas no Departamento de Química Fundamental (DQF) na UFPE. Para tanto, utilizou-se uma metalizadora da Sanyu Electron (modelo SC-701) e um microscópio eletrônico de varredura da Shimadzu (modelo SS-550 Superscan).

Para a realização das análises foi necessário uma preparação prévia das amostras. Para evitar danos ao equipamento, foram utilizadas amostras de lodo calcinado ( $550^\circ C$  por 1h) nas 3 granulometrias selecionadas para as duas últimas coletas (0,354 mm, 0,177 mm e 0,125 mm) e nas de 0,125 mm para as 2 primeiras (referentes ao estudo prévio).

Depois disto, uma pequena quantidade de cada amostra foi fixada em suportes de alumínio ('stub' para MEV) através de uma fita de carbono e, em seguida, levadas à metalizadora por 2 min para que a espessura da camada de amostra sobre a fita de carbono ficasse próxima a 20 nm. Após essa etapa, os suportes de alumínio foram fixados através de

parafusos no equipamento para a realização das análises de MEV-EDS, conforme observado na Figura 11.

Para o MEV, foram escolhidas 2 imagens em cada amostra a fim de observar o aspecto geral das partículas. Para isto, foi feita uma varredura na fita de carbono na qual foram capturadas imagens de partículas com diferentes aspectos (lisas/porosas). Essa escolha foi feita apenas para mostrar a heterogeneidade entre elas. A área com menor porosidade de uma das imagens escolhidas durante o MEV foi utilizada para a realização das análises de EDS.



**Figura 11.** Esquema para realização das análises de MEV-EDS.

### 3.2.5 Análises Termogravimétricas (TGA)

As amostras de lodo também passaram por análises termogravimétricas em um analisador da Perkin Elmer (modelo STA 6000) sob atmosfera de nitrogênio para simular o comportamento da biomassa em atmosfera inerte, a um fluxo de aproximadamente 20 mL.min<sup>-1</sup> entre 30°C e 850°C a uma taxa de aquecimento de 20 °C.min<sup>-1</sup>. Aproximadamente 7 mg de amostra foram colocados em um cadinho de platina para a realização de cada análise. Em seguida, foram feitas novas análises nas amostras, nas mesmas condições, porém sob atmosfera de ar sintético (simulando o processo de combustão) no lugar de N<sub>2</sub>, utilizado para simular o processo de pirólise (POKORNA *et al.*, 2009).

### 3.2.6 Análises de Infravermelho (FTIR)

As análises de infravermelho foram realizadas em um equipamento da marca Bruker (modelo Tensor 27) com janelas de seleneto de zinco (ZnSe). Todas as amostras foram analisadas após processo de moagem e peneiramento para comparar os espectros obtidos na faixa de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$  (FONTES *et al.*, 2009), resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 150 scans.

Os espectros foram obtidos através do método ATR, para o qual uma pequena quantidade da amostra é colocada com auxílio de uma fina espátula sem preparo prévio no suporte ATR platinum conectado ao equipamento de infravermelho, conforme mostra o esquema representado pela Figura 12 a seguir. Depois disto, o software do equipamento fornece o espectro de transmitância obtido. A retirada da amostra e limpeza do sensor é feita com um lenço macio umedecido com etanol e outro seco.



**Figura 12.** Esquema simplificado para análise de infravermelho.

### 3.2.7 Análises Microbiológicas

Além de análises citadas nos tópicos anteriores, foram feitos ensaios presuntivos e confirmativos para determinação de Coliformes totais e fecais e, também testes presuntivos para determinação de *Pseudomonas aeruginosa* apenas nas amostras de lodo das coletas 3 e 4

(coletadas em 2013) após serem trituradas. Esses testes foram realizados com o objetivo de fornecer alguns dados microbiológicos do lodo como parte de sua caracterização.

As análises foram realizadas no Laboratório de Análises Microbiológicas do Departamento de Engenharia Química (DEQ-UFPE), tomando como base as Normas Técnicas CETESB L5.202 (1993) e CETESB L5.220 (2001). O procedimento para a realização das mesmas encontra-se descrito no ANEXO A.

### 3.3 PIRÓLISES TÉRMICAS DAS AMOSTRAS DE LODO DE ESGOTO

A pirólise rápida ocorreu em um micropirolisador CDS Pyroprobe 5200, acoplado a um cromatógrafo a gás com espectrômetro de massa Shimadzu GC/MS QP 2010 Plus. Aproximadamente 500 µg de amostra foram colocadas em um tubo de quartzo entre uma pequena quantidade de lã de quartzo para fixá-la no tubo.

Utilizou-se o hélio como gás de arraste ( $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ), coluna DB-5MS com espessura de 0,25 µm, 30 m de comprimento e diâmetro de 0,25 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  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  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 40-533 m/z. As pirólises foram realizadas nas temperaturas de 450°C, 600°C e 750°C para as amostras, numa taxa de aquecimento teórica de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{ms}^{-1}$  e um tempo total de aquecimento de 40 segundos. Essas temperaturas foram escolhidas tomando como base o trabalho de Sánchez *et al.* (2009), que estudou os efeitos da temperatura sobre os produtos obtidos através da pirólise de lodo de esgoto.

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 e a válvula do pirolisador foram mantidas a 325°C. O tempo total de análise (py-GC/MS) foi 87 min. Os produtos de reação foram identificados pela análise semi-quantitativa dos espectros de massa usando a biblioteca de compostos NIST. Foram considerados apenas os 70 picos principais, cada um com área percentual igual ou superior a 0,50%.

Para cada amostra, os experimentos foram feitos em duplicata para tentar confirmar a reprodutibilidade do procedimento (exceto para as amostras das coletas 1 e 2 referentes ao

estudo prévio). Para cada produto identificado, foi utilizado o valor médio referente à área percentual dos picos, conforme realizado nos trabalhos de Lu *et al.* (2011) e Zhu *et al.* (2010).

O percentual referente ao teor de oxigênio e nitrogênio nos produtos pirolíticos identificados foi determinado conforme as Equações 13 e 14 a seguir:

$$TO (\%) = \sum_i^n \left( \frac{16 \times nO_i \times A_i}{MM_i} \right) \quad (13)$$

Em que: 'TO' = teor de oxigênio nos produtos, 'n' = número de compostos identificados, 'nO<sub>i</sub>' = número de átomos de oxigênio no composto i, 'A<sub>i</sub>' = área percentual do composto i e 'MM<sub>i</sub>' = massa molar do composto i. Para os cálculos do teor de oxigênio apenas os compostos orgânicos contendo oxigênio foram contabilizados, ou seja, o CO<sub>2</sub> não foi considerado.

$$TN (\%) = \sum_i^n \left( \frac{14 \times nN_i \times A_i}{MM_i} \right) \quad (14)$$

Sendo: 'TN' = teor de nitrogênio, 'n' = número de compostos identificados e 'nN<sub>i</sub>' = número de átomos de nitrogênio no composto i, 'A<sub>i</sub>' = área percentual do composto i e 'MM<sub>i</sub>' = massa molar do composto i.

### 3.3.1 Procedimento de Limpeza do Py-GC/MS

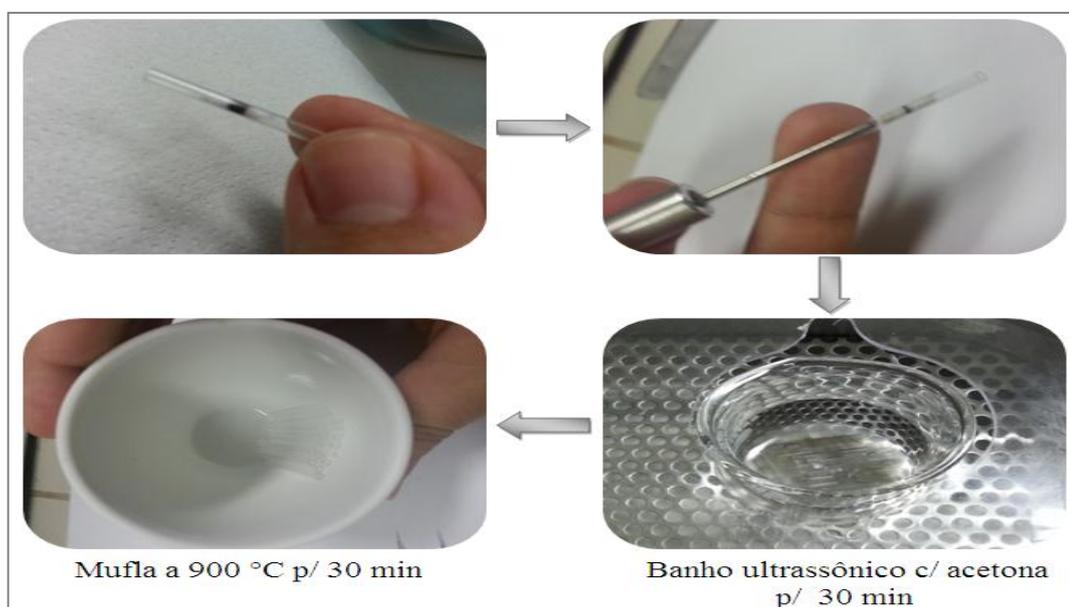
Após cada análise, foram feitas corridas de limpeza no pirolisador acoplado ao GC/MS, sem amostra no tubo de quartzo. Portanto, foi criado um método de limpeza que utiliza um fluxo de He de 0,8 mL.min<sup>-1</sup>, iniciando com temperatura de 45°C na coluna durante 1 min e aumentando para 325°C a uma taxa de 20 °C.min<sup>-1</sup>, permanecendo por 1 min. A fonte de íons foi mantida a 280°C e a interface a 290°C.

A pirólise para limpeza do sistema foi realizada na temperatura de 1000°C e um tempo total de aquecimento de 15 segundos. A interface do pirolisador foi aquecida até 325°C permanecendo nesta temperatura por 5 minutos. A linha de transferência e a válvula do pirolisador foram mantidas a 325°C.

### 3.3.2 Procedimento para Limpeza dos Tubos de Quartzo Utilizados nas Pirólises

Após as pirólises, a lâ de quartzo e o resíduo resultante do processo de pirólise foram removidos dos tubos. Em seguida, eles foram previamente lavados com acetona e levados para um banho ultrassônico da marca Unique (modelo MaxiClean 1400A) em um béquer contendo o mesmo solvente por 30 min.

Na etapa seguinte, todos os tubos foram colocados em um cadinho e seguiram para a mufla a 900°C por 30 min, como pode ser visto na Figura 13. Ao atingir temperatura ambiente, os mesmos foram guardados em um recipiente com tampa previamente limpo.



**Figura 13.** Esquema para limpeza dos tubos de quartzo utilizados nas pirólises.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Até 2011, havia poucos trabalhos reportados na literatura com pirólise de lodo em comparação aos que apresentavam estudos com materiais lignocelulósicos, por exemplo. Então, tomando como base alguns trabalhos sobre pirólise de lodo como os Pokorna *et al.* (2009), Sánchez *et al.* (2009) e Domínguez *et al.* (2006); e, tendo em vista a baixa quantidade de trabalhos contendo dados com pirólise de lodo de esgoto no Brasil, surgiu a iniciativa de analisar e comparar os resultados com a literatura, já que o lodo é uma biomassa cuja constituição varia bastante de acordo com a região de origem e com o processo de geração do mesmo. Outro ponto não encontrado foi a comparação entre produtos de pirólise com lodo coletado em diferentes condições climáticas.

Segundo Fonts *et al.* (2009), a maioria das pesquisas envolvendo pirólise de lodo utilizaram amostras de lodo anaeróbio ou anaeróbio digerido porque acredita-se que este tipo de resíduo seja produzido em maior quantidade nas estações de tratamento já que muitos países adotam o processo anaeróbio, principalmente os de clima quente como o Brasil. Além disto, durante o desenvolvimento desta pesquisa, a ETE Mangueira era uma das poucas estações de tratamento que mantinha os leitos de secagem em funcionamento. Por isso, foi definido que o lodo a ser analisado seria o anaeróbio.

Trabalhos como o de Kassab *et al.* (2010), mostraram que a eficiência obtida pelos reatores UASB durante o verão e inverno é diferente. Associando este ponto, ao citado anteriormente, sugeriu-se o desenvolvimento de um estudo semi-quantitativo dos produtos obtidos através da micropirólise de lodo em diferentes condições climáticas visando contribuir com o desenvolvimento de uma metodologia eficiente para o aproveitamento do lodo de esgotos, comprovando a obtenção de compostos com valor agregado e sugerindo métodos para reduzir os danos ambientais decorrentes da destinação e disposição ambientalmente inadequada deste resíduo.

Para o estudo prévio foram feitas 2 coletas em diferentes condições climáticas e com granulometria menor ou igual a 0,125 mm (malha de 120 mesh) a fim de eliminar o máximo de sólidos grosseiros como areia, resíduos plásticos e vegetais, etc. No entanto, de acordo com a literatura e conforme citado na seção 2.9, o tamanho das partículas influencia na obtenção dos produtos durante a pirólise (AKHTAR; AMIN, 2012; FONTS *et al.*, 2012). Por isso, para

as coletas realizadas após o estudo prévio, foram feitos testes com amostras em diferentes granulometrias.

#### 4.1 CONDIÇÕES DE REALIZAÇÃO DAS COLETAS

As coletas referentes ao período chuvoso foram feitas em: Junho de 2011 e Julho de 2013, enquanto que as referentes ao período de estiagem foram em: Setembro de 2011 e Abril de 2013. Elas foram realizadas durante o período de retirada do lodo e em apenas um ponto do leito de secagem.

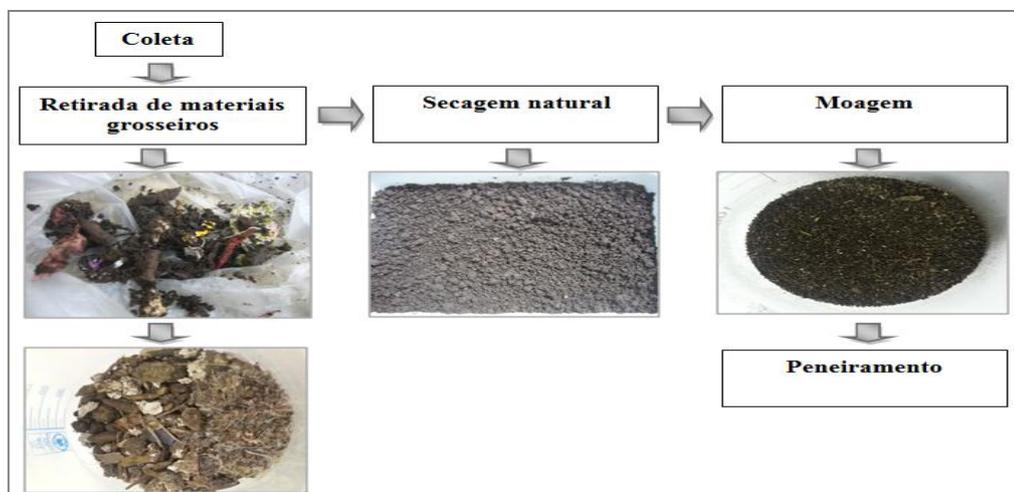
A quantidade de chuvas acumuladas nestes meses em Recife, estão contidas na Tabela 11 e foram obtidas de acordo com dados disponíveis no Instituto Nacional de Meteorologia – INMET ([www.inmet.gov.br](http://www.inmet.gov.br)).

**Tabela 11** – Quantidade de chuvas acumuladas nos meses de realização das coletas.

	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>C4</b>
<b>Chuva acumulada mensal (mm)</b>	300	50	410	220

Sendo: C1 (Junho/2011), C2 (Setembro/2011), C3 (Julho/2013) e C4 (Abril/2013).

Após a realização de cada coleta, as amostras foram postas para secar ao sol visando reduzir ainda mais a umidade, entre 3% e 12% segundo Akhtar e Amin (2012). Durante esta etapa, foram retirados manualmente materiais grosseiros presentes nas mesmas (Figura 14).



**Figura 14.** Esquema da preparação das amostras de lodo após as coletas.

A presença desses resíduos poderia interferir nos produtos resultantes da micropirólise, visto que esse processo necessita de uma pequena quantidade de biomassa, dessa forma, uma parte do que seria contabilizado como material fixo ou inerte seria eliminado.

## 4.2 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

### 4.2.1 Percentual de Umidade e Matéria Volátil

Esta etapa foi feita com o objetivo de determinar o percentual de umidade e matéria em base seca das amostras. Os percentuais referentes aos componentes voláteis e fixos foram determinados apenas como uma forma de estimar a quantidade de compostos presentes nas amostras e que pudessem ser degradados e transformados em compostos de interesse durante a pirólise (AGRAFIOTI *et al.*, 2013). Um estudo mais detalhado sobre essas frações está descrito na seção 4.2.5 através das análises termogravimétricas, com as quais foram distinguidos os valores para as cinzas e carbono fixo.

Para as coletas feitas em 2011 e com granulometria em torno de 0,125 mm, os resultados obtidos durante as pesagens das amostras antes e após aquecimento conforme descrito na seção 3.2.1, estão reunidos na Tabela 12, e para as realizadas em 2013 com as diferentes granulometrias, na Tabela 13.

**Tabela 12** – Elementos de composição das amostras de lodo referentes às coletas 1 e 2.

<b>Parâmetro</b>	<b>C1 – 0,125 mm</b>	<b>C2 – 0,125 mm</b>
Umidade (%)	4,96	5,40
Material em base seca (%)	95,04	94,60
Material Volátil (%)	24,07	15,37
Material Fixo (%)	70,98	79,23

C1 = amostra de lodo coletada em período chuvoso (Jun/2011) e C2 = amostra de lodo coletada em período de estiagem (Set/2011).

O percentual em base seca das coletas ficou entre 92% e 96%. Deste valor, foram calculados os percentuais de matéria orgânica (quantidade que foi volatilizada) e fixa (que

permaneceu após o aquecimento). Destacando o percentual de matéria volátil do lodo das coletas 1 e 2, observa-se que eles foram maiores para a amostra referente à coleta 1, em período chuvoso, sendo igual a 24,1%.

**Tabela 13** – Elementos de composição das amostras de lodo referentes às coletas 3 e 4 em diferentes granulometrias.

<b>Granulometria</b>	<b>C3</b>		
	<b>0,354 mm</b>	<b>0,177 mm</b>	<b>0,125 mm</b>
Umidade (%)	8,08	7,30	6,46
Material em base seca (%)	91,92	92,70	93,54
Material Volátil (%)	46,13	43,02	35,05
Material Fixo (%)	45,79	49,68	58,49
<b>Granulometria</b>	<b>C4</b>		
	<b>0,354 mm</b>	<b>0,177 mm</b>	<b>0,125 mm</b>
Umidade (%)	4,43	6,98	4,26
Material em base seca (%)	95,57	93,02	95,74
Material Volátil (%)	50,82	48,50	42,59
Material Fixo (%)	44,75	44,52	53,15

C3 = amostra de lodo coletada em período chuvoso (Jul/2013) e C4 = amostra de lodo coletada em período de estiagem (Abr/2013).

A amostra da coleta 2 (período de estiagem), é um exemplo da variabilidade que pode ser verificada na composição do lodo de esgoto. Como pode ser observado na Tabela 12, o percentual de matéria orgânica é muito menor do que o encontrado para as demais amostras.

Além disto, a diferença entre a quantidade de chuvas também pode ter contribuído para estes resultados. Conforme exposto na seção anterior (Tabela 11), os dados apresentados indicaram que a quantidade de chuvas referente ao período chuvoso foi 6 vezes maior em relação ao de estiagem.

Em período chuvoso, espera-se que o tempo de retenção no reator seja menor em virtude da elevada vazão de esgoto e águas pluviais que a estação de tratamento recebe, proporcionando um menor tempo de contato entre o efluente e a biomassa bacteriana do leito de lodo. Nessas condições, a eficiência do reator UASB é menor, resultando em um menor consumo de material orgânico.

Enquanto que no período de estiagem, muitas vezes observa-se o contrário porque o esgoto chega à estação mais concentrado e em menor volume, então a quantidade de biomassa bacteriana para a de matéria orgânica disponível é suficiente para degradar uma maior parte do material orgânico (AIYUK *et al.*, 2006; KHAN *et al.*, 2011).

No caso das coletas 3 (estação chuvosa) e 4 (estação seca), o valor referente à quantidade de material orgânico foi um pouco maior para a coleta feita em período de estiagem, sendo a diferença entre 4 e 7 %. Isto pode ter acontecido, porque a diferença entre a quantidade de chuvas para elas tenham sido de aproximadamente 2 vezes sem influência significativa no processo de tratamento nos reatores UASB como no caso anterior.

Os resultados para matéria volátil das amostras de lodo anaeróbio das coletas 3 e 4 foram semelhantes aos apresentados em trabalhos com lodo digerido como os de Pokorna *et al.* (2009) e Fonts *et al.* (2009). Nos dois casos, os autores trabalharam com três tipos de lodos. No trabalho de Pokorna *et al.* (2009), o lodo digerido apresentou 40,5% para os voláteis. Enquanto que no de Fonts *et al.* (2009), todas as três amostras eram de lodo digerido anaeróbio, para os quais 47,0%, 38,3% e 46,6% representaram esse parâmetro.

Espera-se que quanto maior o teor de material volátil no lodo, maior a chance de se obter compostos de interesse durante sua pirólise, principalmente hidrocarbonetos (FONTS *et al.*, 2012; POKORNA *et al.*, 2009). Embora, é importante reforçar que o processo de pirólise sofre influência de outros fatores.

#### **4.2.2 Resultados da Análise Elementar**

Os resultados obtidos com a análise elementar das amostras estão contidos na Tabela 14. Nesta etapa também foram feitas análises no lodo após processo de moagem para as coletas 3 e 4 (C3 - M e C4 - M), para efeito comparativo.

Entre as coletas 1 e 2, a quantidade de carbono e hidrogênio foi maior para a coleta 1 (período chuvoso), reforçando a ideia fornecida na seção anterior de que esta amostra apresenta maior possibilidade de produzir hidrocarbonetos e compostos de interesse, embora estes valores tenham ficado muito abaixo dos valores encontrados na literatura.

Já as coletas 3 e 4, apresentaram valores maiores e poucos dependentes da granulometria, inclusive do material sem peneiramento. Estes valores também de aproximaram dos resultados reportados na literatura (Tabela 14).

**Tabela 14** – Percentual de C, N, H e S nas amostras de lodo.

<b>Amostra</b>	<b>% N</b>	<b>% C</b>	<b>% H</b>	<b>% S</b>
C1 – 0,125 mm	1,13	10,73	1,71	1,34
C2 – 0,125 mm	0,04	3,86	0,97	0,96
C3 – M	2,35	20,33	3,32	0,90
C3 – 0,125 mm	2,07	18,79	3,20	1,85
C3 – 0,177 mm	2,60	24,33	3,64	0,75
C3 – 0,354 mm	2,23	20,21	3,34	0,80
C4 – M	3,50	27,77	3,66	2,10
C4 – 0,125 mm	2,46	20,86	3,25	2,50
C4 – 0,177 mm	3,01	26,96	4,45	2,36
C4 – 0,354 mm	3,28	28,05	3,93	2,63
<b>Referências</b>				
Fonts <i>et al.</i> (2009) – L <sub>1</sub>	3,20	23,10	3,10	0,90
Fonts <i>et al.</i> (2009) – L <sub>2</sub>	3,90	27,70	4,40	0,80
Fonts <i>et al.</i> (2009) – L <sub>3</sub>	4,10	28,50	4,30	0,80
Pokorna <i>et al.</i> (2009)	3,50	27,60	4,40	1,00
Sánchez <i>et al.</i> (2009)	9,95	55,27	7,78	1,36
Fonts <i>et al.</i> (2012) – Revisão	2,50-7,90	23,10-39,9	3,80-5,90	0,80-1,00

\*L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> e L<sub>3</sub> = três tipos de lodo anaeróbico digerido que os autores analisaram. C3-M e C4-M = amostras de lodo das coletas 3 (período chuvoso) e 4 (período de estiagem) após processo de moagem, sem peneiramento.

A revisão feita no trabalho de Fonts *et al.* (2012) mostra valores médios encontrados na literatura para os componentes básicos (Tabela 14). Nela é possível observar que estudos como os de Fonts *et al.* (2009) e Pokorna *et al.* (2009) apresentaram valores dentro do intervalo, conforme a maioria dos estudos analisados. Já o de Sánchez *et al.* (2009) forneceu valores superiores, mesmo tendo analisado amostras de lodo digerido anaeróbico da mesma forma como os outros autores (Tabela 14), mostrando a variabilidade que pode ser encontrada na composição do lodo de esgoto.

Esses valores podem ser maiores ou menores, depende da eficiência do tratamento e composição do esgoto a ser tratado, visto que esse parâmetro varia com alguns fatores como: consumo de água, clima, porte e condições econômicas do lugar, entre outros.

#### 4.2.3. Caracterização da Matéria Mineral/ Metais

Os percentuais dos elementos identificados com as análises de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X para todas as coletas após processo de moagem e nas granulometrias em estudo antes e após calcinação a 550°C, estão expostos no APÊNDICE A.

As análises foram feitas nas amostras após calcinação para testar e comparar o que foi exposto na literatura em relação à quantidade de metais nas cinzas. Segundo estes estudos, a quantidade de metais se concentra nas cinzas após aquecimento, assim como acontece durante a pirólise e podem influenciar nos produtos obtidos através deste processo (AKHTAR; AMIN, 2012; MANARA; ZABANIOTOU; 2012; ZUO *et al.*, 2013). Além disto, o objetivo destas análises foi identificar a presença de elementos citados na literatura como interferentes no processo de pirólise.

Em geral os elementos identificados nas amostras foram: Si, Fe, Ca, P, S, K, Ti, Mn, Zn, Zr, Cu, Sr, Ba e V em conformidade com os apresentados pela literatura, sendo Si e Fe em maior quantidade (CAO *et al.*, 2013; DOMÍNGUEZ *et al.*, 2006; FONTS *et al.*, 2009; INGUANZO *et al.*, 2002; LIN *et al.*, 2012a; SHAO *et al.*, 2010).

Para a coleta 1 (estação chuvosa), foram identificados: Fe, Ca, S, K, Ti, Zn, Cu, Sr e Zr, sendo este último identificado apenas nas amostras com granulometria de 0,125 mm antes e após calcinação. Nestas estas amostras, observou-se que a quantidade identificada de Fe foi reduzida após calcinação (de 71,4% para 65,6%), assim como a de S (de 10% para 8,5%). Por outro lado, esses valores foram um pouco maiores para o Ca, K, Ti, Zn, Zr e Cu (APÊNDICE A).

Na coleta 2 (estação seca), a quantidade de Fe foi menor após calcinação (de 63,4% para 57,5%) e a de Ca maior (de 16% para 17,5%), assim como na coleta anterior. Diferentemente da coleta 2, os valores encontrados para o K, Ti, Zn e Zr foram reduzidos.

Comparando estas duas primeiras coletas, os valores encontrados foram maiores para a coleta 2 (período de estiagem), principalmente Ca e K, sendo 16% e 8,8% para o lodo

coletado em período de estiagem e 9,9% e 3,6%, respectivamente para a amostra da coleta em período chuvoso (coleta 1). Segundo a literatura, metais como: Na, Ca, Mg e K são responsáveis por reduzir o rendimento de bio-óleo durante o processo de pirólise. Eles aceleram as reações de desidratação e carbonização durante as transformações primárias e secundárias do processo (AKHTAR; AMIN, 2012; SHAO *et al.*, 2010).

Segundo Park *et al.* (2010) e Shao *et al.* (2010), elementos como Fe e Zn reduzem a decomposição da matéria orgânica e, conseqüentemente aumentam o tempo de pirólise. Neste ponto, a amostra de lodo da coleta 2 apresentou maior percentual de Zn (3%) enquanto que este não foi identificado na amostra da coleta 1. Já o percentual de Fe foi maior na amostra da coleta 1 (71,4%).

Para a coleta 3 (chuvosa), observou-se que em todas as granulometrias as quantidades de Si, P, K, e Ba aumentaram após calcinação. Enquanto que Fe, Ca, S, Zn, Cu e Sr apresentaram-se em menor quantidade.

Assim como na coleta 3, os percentuais observados para o Si, P, K foram menores após calcinação para as amostras da coleta 4 (período de estiagem). Da mesma forma, os elementos Fe, Ca, S, Zn, Cu, Sr e dessa vez o Mn, foram identificados em menor quantidade.

Comparando os valores encontrados nas coletas 3 e 4, é possível observar que os dados obtidos para a coleta 4 (em todas as granulometrias) apresentaram maiores percentuais para estes elementos, principalmente Ca, K, Fe e Zn em relação às amostras da coleta 3, da mesma forma como foi encontrado para a amostra da coleta 2, também em período de estiagem. Esses percentuais podem ser observados no APÊNDICE A. Isso sugere que o desempenho do processo de pirólise nas amostras da coleta 4 pode ser reduzido devido à presença desses elementos.

Dos metais pesados citados no lodo de esgoto citados pela literatura (Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Hg, As, Co e Cr), apenas foram identificados Cu e Zn nas amostras (AGRAFIOTI *et al.*, 2013; FYTILI; ZABANIOTOU, 2008; TYAGI; LO, 2013a). Para uma análise mais detalhada de metais pesados, o ideal seria utilizar análises de espectroscopia de emissão atômica em plasma indutivamente acoplado ou espectroscopia de absorção atômica, pois o limite de detecção desses elementos é maior (FONTS *et al.*, 2012).

Este resultado é muito importante porque pode habilitar o uso do carvão obtido da pirólise térmica do lodo para uso como aditivo em solo, com relação à ausência desses elementos tóxicos. Embora, neste caso, as análises de EDX foram empregadas para detectar

elementos que possam influenciar no processo de pirólise, como é o caso dos metais alcalinos e alcalinos terrosos e dos óxidos dos elementos identificados neste estudo.

Segundo Shao *et al.* (2010), elementos como Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, S e Si juntamente com uma pequena quantidade de Cu, Ti, Zn e Cl, são encontrados nas cinzas decorrentes da pirólise. Geralmente esses elementos podem se apresentar na forma de óxidos, silicatos, carbonatos, sulfatos, cloretos e fosfatos. No entanto, frequentemente eles são encontrados na forma de óxidos, podendo influenciar positiva ou negativamente o processo.

#### **4.2.4 Caracterização Geral das Partículas Quanto ao Aspecto e Composição Mineral**

Alguns estudos como o de Lin *et al.* (2012c) e Liu *et al.* (2010), reportaram estudos sobre a capacidade adsorvente do carvão resultante do processo de pirólise. Esses trabalhos apresentaram resultados para a ativação química do resíduo carbonáceo e seu emprego na remoção de metais e corantes em efluentes industriais.

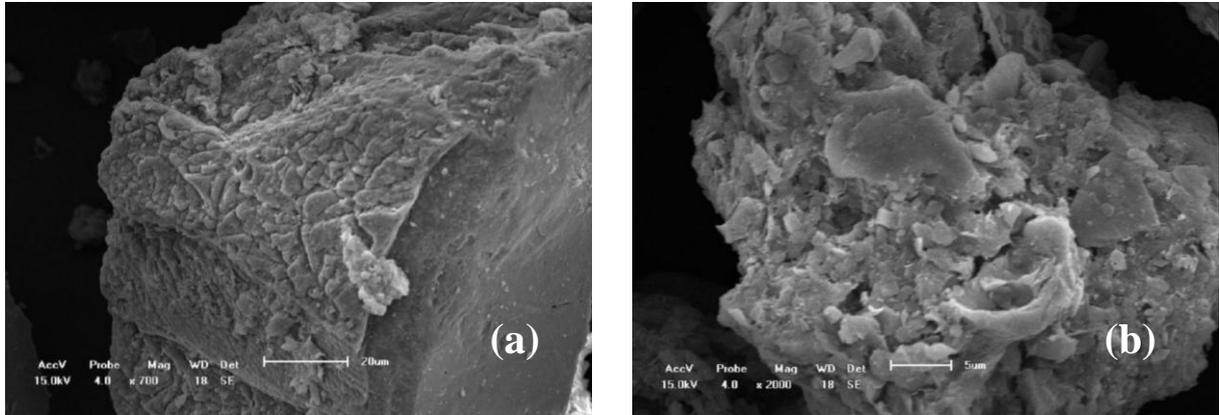
Agrafioti *et al.* (2013), também estudou este material e comparou o comportamento do tamanho dos poros com a temperatura de pirólise, encontrando uma relação linear entre eles, ou seja, o aumento da temperatura de pirólise proporciona um aumento no tamanho dos poros. A obtenção deste resultado foi atribuída a mudanças na estrutura química do material inicial durante o processo de pirólise. Ainda foi citado que o aumento da temperatura de pirólise (de 300°C a 500°C) foi responsável pelo aumento na aromaticidade do sólido produzido, resultando na formação de micro e meso poros (relacionados ao aumento na área dos poros).

Como o tempo para realização deste trabalho foi curto, não foi possível fazer análises para fornecer um estudo mais detalhado dos poros obtidos para as cinzas do lodo, como as que utilizam o método BET para encontrar a área superficial específica.

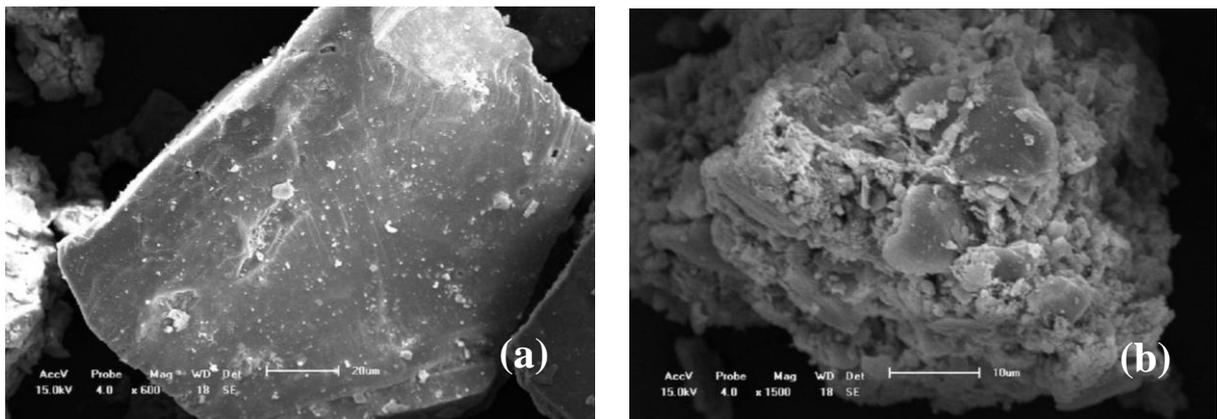
Então, foram feitas análises de MEV apenas para mostrar o aspecto dos grãos após calcinação (550°C) e EDS para ajudar a identificar algum elemento não detectado pelas análises de EDX. Já que o mesmo é feito em uma partícula da amostra, enquanto que o EDX fornece o teor global em relação a uma determinada quantidade de amostra. Para estas análises, foram utilizadas amostras calcinadas para evitar danos ao equipamento, conforme orientação do laboratório responsável pela realização das mesmas.

Foram observadas imagens do MEV de duas partículas com diferentes aspectos nas cinzas de cada amostra analisada (Figuras 15 a 22). As análises de EDS foram feitas na área

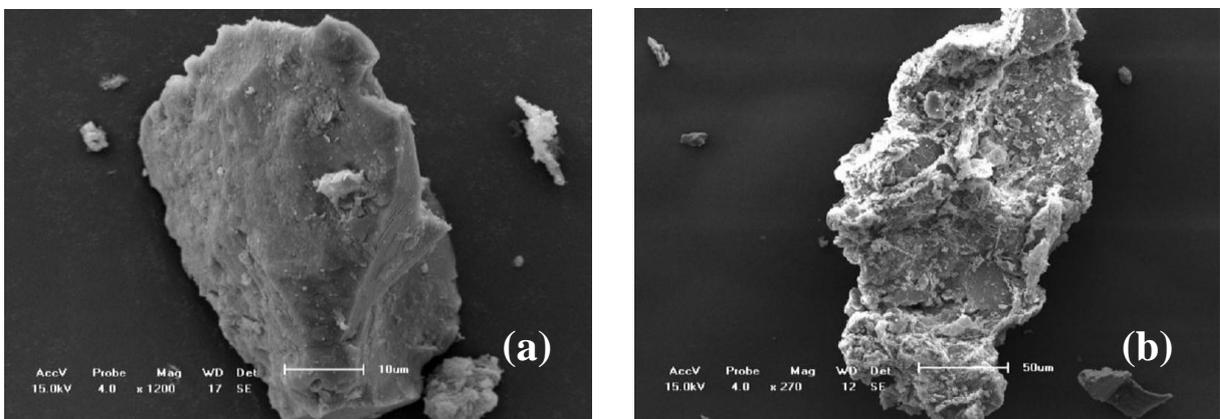
com menor porosidade a fim de analisar uma área mais homogênea e reduzir possíveis erros. Os gráficos contendo os resultados desta análise estão apresentados no APÊNDICE B.



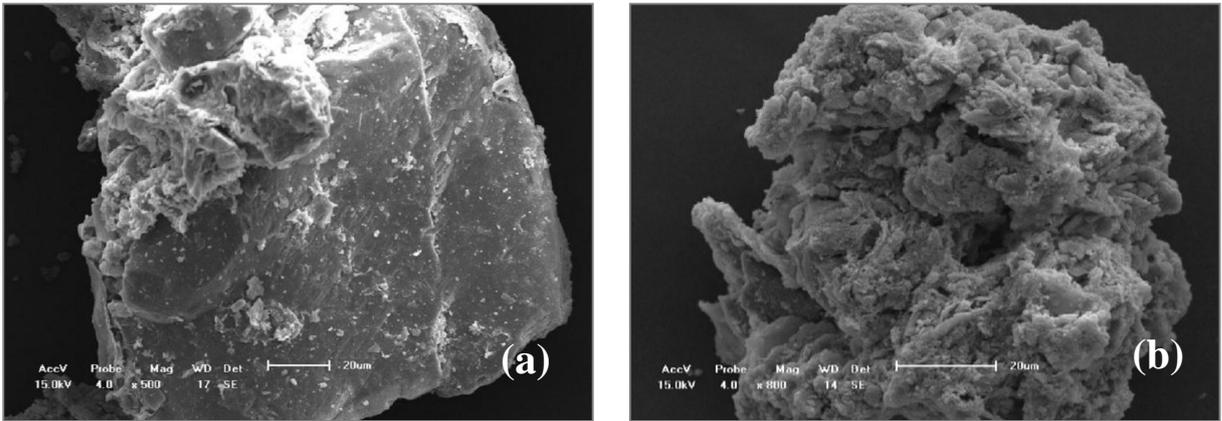
**Figura 15.** Imagens para partículas da C1 (a) partícula 1 (700x) e (b) partícula 2 (2.000x).



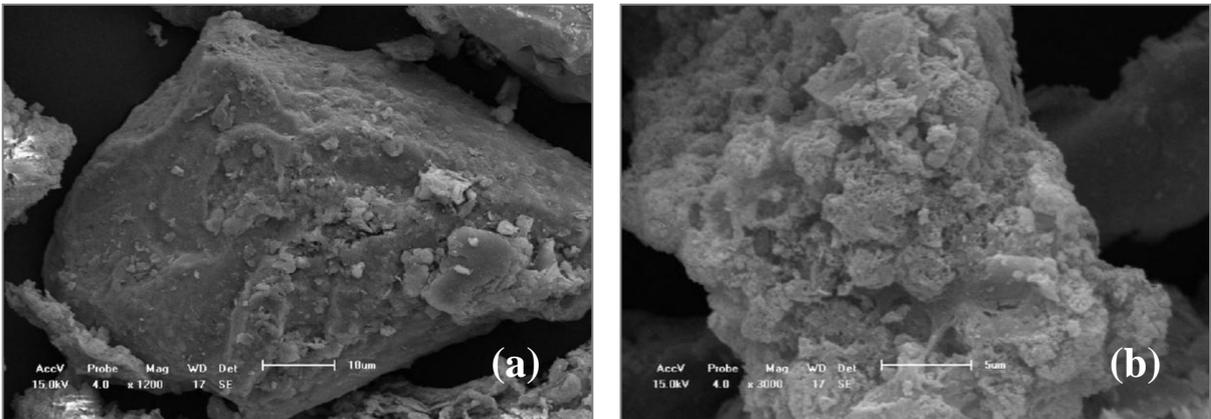
**Figura 16.** Imagens para partículas da C2 (a) partícula 1 (600x) e (b) partícula 2 (1.500x).



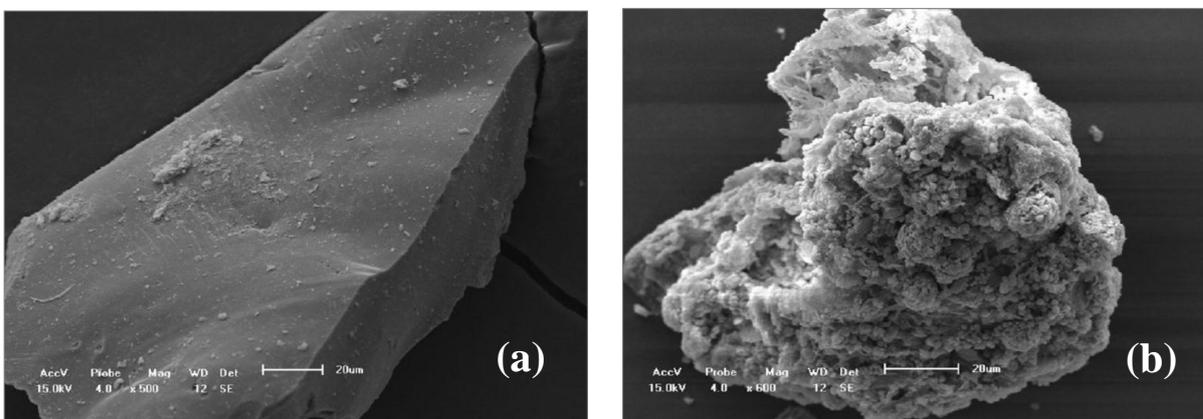
**Figura 17.** Imagens para partículas da C3 – 0,354 mm (a) partícula 1(1.200x) e (b) partícula 2 (270x).



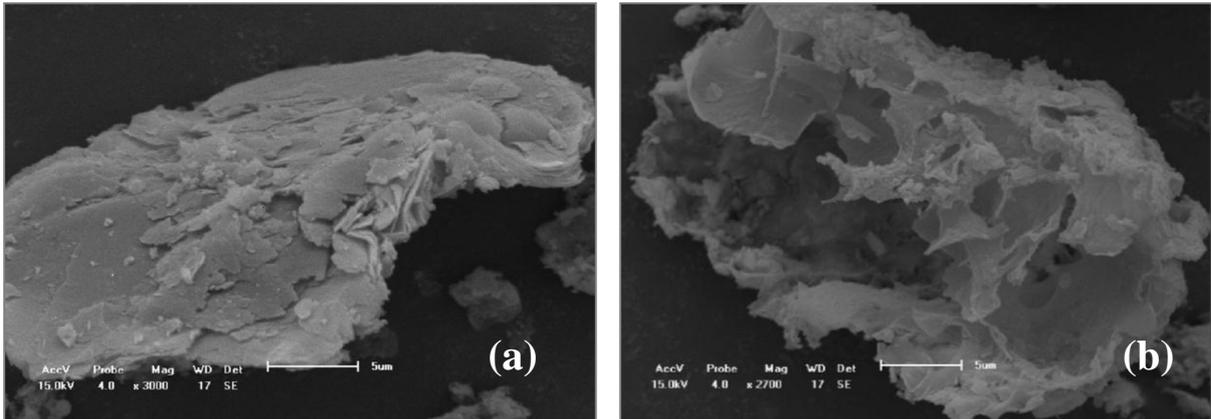
**Figura 18.** Imagens para partículas da C3 – 0,177 mm (a) partícula 1 (500x) e (b) partícula 2 (800x)



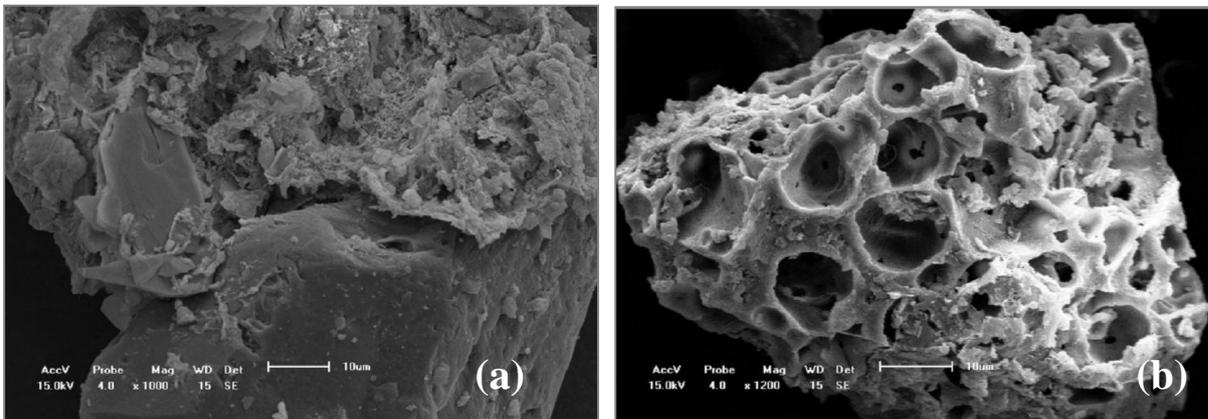
**Figura 19.** Imagens para partículas da C3 – 0,125 mm (a) partícula 1 (1.200x) e (b) partícula 2 (3.000x).



**Figura 20.** Imagens para partículas da C4 – 0,354 mm (a) partícula 1 (500x) e (b) partícula 2 (600x).



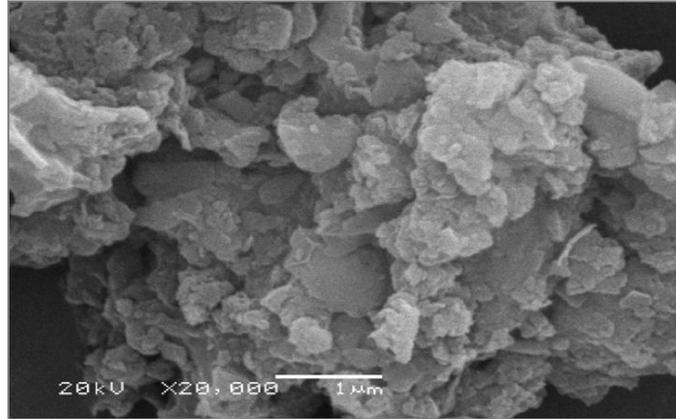
**Figura 21.** Imagens para partículas da C4 – 0,177 mm (a) partícula 1 (3.000x) e (b) partícula 2 (2.700x).



**Figura 22.** Imagens para partículas da C4 – 0,125 mm (a) partícula 1 (1.000x) e (b) partícula 2 (1.200x).

A Figura 22 (b) aparenta ser uma partícula macro porosa. A porosidade observada nesta figura pode ser resultado de explosão algumas vezes verificada quando nitratos e outros reagentes com decomposição explosiva são submetidos à decomposição térmica.

De acordo com Lin *et al.* (2012c), para empregar o lodo de esgoto como adsorvente é necessário aplicar processos físicos ou químicos para ativá-lo. Na ativação física, durante o aquecimento/carbonização, utiliza-se o dióxido de carbono ou vapor. Enquanto que a ativação química está relacionada ao uso de agentes desidratantes como: KOH, NaOH,  $K_2CO_3$ ,  $ZnCl_2$ ,  $H_2SO_4$  e  $H_3PO_4$ ; e pode ou não ser realizada em presença de gases inertes. Geralmente ela é realizada com ar, só que em temperaturas menores do que na ativação física. A Figura 23 mostra a imagem obtida com o MEV de uma partícula adsorvente produzida através da ativação química das cinzas do lodo de esgoto.



**Figura 23.** MEV do adsorvente obtido a partir do lodo de esgoto (20.000x). Fonte: Lin *et al.* (2012c).

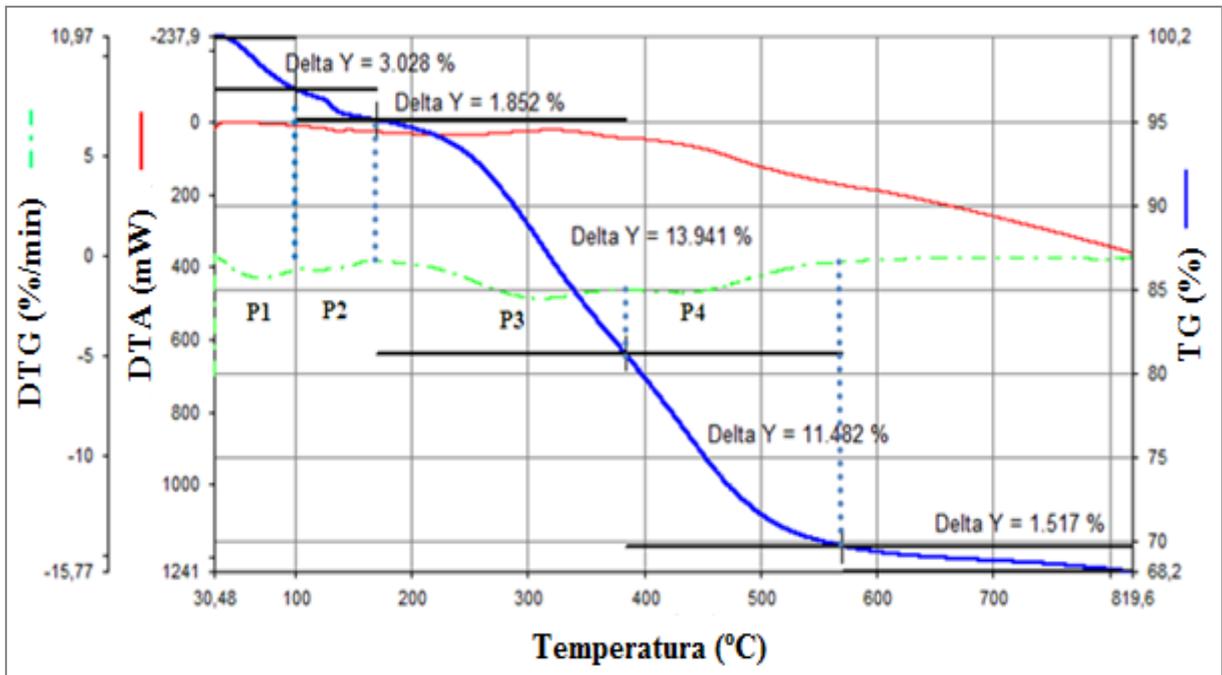
Com as análises de EDS associada ao MEV, foi possível identificar a presença de alguns elementos nas partículas além dos citados na seção anterior como: Na, Mg, Al, Cl e Pb, sendo este último um metal pesado (APÊNDICE B). Em todas as coletas, foram identificados Na e Al. Para coleta 1, foram identificados: Mn, Na, Al, Si e K e, para a segunda: Fe, Na, Al, O e Si.

As coletas 3 e 4 apresentaram praticamente os mesmos elementos nos grãos analisados como: Fe, Na, Mg, Al, Si, S e K. A diferença observada foi a presença de Pb para a análise feita com a amostra em malha de 45 mesh (0,354 mm) da coleta 4 e de Cl na amostra com granulometria em torno de 0,177 mm, também da mesma coleta.

#### 4.2.5 Análises Termogravimétricas

A análise termogravimétrica é mais eficiente para determinar a conversão de materiais orgânicos voláteis do que o método descrito na seção 4.2.1. Como a amostra fica em um ambiente fechado, a absorção de umidade é reduzida, logo, os erros durante as pesagens também são reduzidos. A partir dela, é possível identificar as temperaturas onde ocorrem perda de massa máxima (picos da DTG) e percentuais referentes aos compostos volatilizados no decorrer do processo de aquecimento (TG). Os gráficos da TG e DTG de todas as amostras estão contidos no APÊNDICE C e os resultados de cada um deles estão reunidos nas Tabelas 15 a 22.

Os resultados foram obtidos através do software do equipamento. Para isto, foi necessário definir os intervalos de temperatura associando o comportamento da curva para a perda de massa (TG) e sua derivada (DTG) (JINDAROM *et al.*, 2007; SILVA *et al.*, 2012). A Figura 24 mostra como esses dados foram obtidos.



**Figura 24.** Exemplo para o tratamento de dados das análises termogravimétricas.

A Figura 24 foi obtida através da análise da amostra referente à coleta 1 com ar sintético. Nela, é possível identificar a presença de quatro picos na curva da DTG (taxa de perda de massa em %/min). Para o primeiro pico da DTG (P1), observa-se que a perda de massa foi 3,0% (TG), sendo que a perda máxima ocorreu próximo a 62°C, sugerindo a presença de água de reidratação e compostos voláteis com baixo peso molecular e ponto de ebulição como alguns aldeídos e cetonas.

O pico P2, por sua vez, indica perda de água e compostos na faixa de temperatura entre 100 e 143°C, sendo a perda de massa neste intervalo em torno de 1,8 %. O terceiro e o quarto intervalos apresentaram maior perda de massa, sugerindo que a maior parte do material é perdida (volatilizada) próxima a 297°C e 449°C, respectivamente. Os dados obtidos durante as análises termogravimétricas para o lodo desta coleta em atmosfera inerte (N<sub>2</sub>) e com ar sintético, estão apresentados na Tabela 15.

**Tabela 15** – Resultados das análises termogravimétricas para a coleta 1 (0,125 mm) em presença de ar e N<sub>2</sub>.

<b>c/ ar sintético</b>			
<b>Amostra</b>	<b>Intervalo de Temperatura (°C)</b>	<b>Perda de Massa (%)</b>	<b>T de perda máxima (°C)</b>
	30 - 100	3,03	62
	100 - 170	1,85	143
	170 - 384	13,94	297
	384 - 569	11,48	449
	569 - 820	1,52	
	<b>Perda de Massa Total</b>	<b>31,82</b>	
	<b>Cinzas</b>	<b>68,18</b>	
C1 - 0,125 mm		<b>c/ N<sub>2</sub></b>	
	30 - 103	3,88	60
	103 - 164	1,69	138
	164 - 402	10,42	310
	402 - 532	4,76	482
	532 - 818	5,34	
	<b>Perda de Massa Total</b>	<b>26,08</b>	
	<b>Cinzas + C*</b>	<b>73,92</b>	

Sendo C\* = resíduo carbonáceo.

Na Tabela 15, estão identificados os percentuais referentes à quantidade de cinzas e resíduo carbonáceo, como a literatura costuma citar (CAO *et al.*, 2013; SILVA *et al.*, 2012; SINGH *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2011; ZUO *et al.*, 2013). Esse resíduo também é conhecido como carvão ou coque. A realização destas análises com ar resulta em cinzas, já que em presença de oxigênio a matéria orgânica é consumida. Com nitrogênio, o resultado final consiste na presença de cinzas e carvão. Este fato pode ser observado através da comparação entre as curvas da TG e DTG nos dois casos.

A partir desta comparação entre os gráficos da TG e DTG, é possível observar que com ar a matéria orgânica é consumida, diferentemente das análises em atmosfera inerte (simulando o processo de pirólise), que apresenta gráficos sem o consumo total da matéria orgânica disponível. Com nitrogênio, além das cinzas há carbono que pode existir na forma de

coque ou precursores de coque, por isto foram empregadas temperaturas maiores que 550°C para as pirólises.

**Tabela 16** – Resultados das análises termogravimétricas para a coleta 2 (0,125 mm) em presença de ar e N<sub>2</sub>.

Amostra	c/ ar sintético		
	Intervalo de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	T de perda máxima (°C)
C2 - 0,125 mm	30 - 90	0,37	58
	90 - 175	0,68	126
	175 - 369	3,43	294
	369 - 609	3,41	424
	609- 820	0,80	
	<b>Perda de Massa Total</b>	<b>8,69</b>	
	<b>Cinzas</b>	<b>91,31</b>	
	c/ N <sub>2</sub>		
	30 - 91	0,58	58
	91 -182	0,72	126
182 - 401	3,15	293	
401 - 601	3,14	493	
601 - 818	1,73		
<b>Perda de Massa Total</b>	<b>9,33</b>		
<b>Cinzas + C*</b>	<b>90,67</b>		

Sendo C\* = resíduo carbonáceo.

Para o lodo da coleta 2 (período de estiagem), foram observados baixos valores para a quantidade de matéria orgânica disponível (Tabela 16), o que exemplifica a variabilidade na composição do lodo de esgoto, já que o mesmo é um material heterogêneo e de complexa constituição. Uma pequena parcela dos compostos orgânicos presentes nesta amostra também pode ter sido degradada durante o procedimento de coleta e armazenamento ou ainda pode ter ocorrido alguma variação na composição decorrente do tratamento realizado na ETE.

O resultado para a amostra da coleta 3 em malha de 45 mesh (0,354 mm) referente à quantidade de voláteis (com ar) foi semelhante ao encontrado na seção 4.2.1, como pode ser visto na Tabela 17. Diferentemente das coletas 1 e 2, a quantidade de picos na curva da DTG foi menor, apenas três picos, representando perda máxima de material em temperaturas próximas a 70°C, 300 °C e 460 °C nas duas situações.

**Tabela 17** – Resultados das análises termogravimétricas para a coleta 3 (0,354 mm) em presença de ar e N<sub>2</sub>.

<b>c/ ar sintético</b>			
<b>Amostra</b>	<b>Intervalo de Temperatura (°C)</b>	<b>Perda de Massa (%)</b>	<b>T de perda máxima (°C)</b>
C3 - 0,354 mm	30 - 169	7,57	73
	169 - 377	21,01	306
	377 - 553	17,63	459
	553 - 818	2,28	
	<b>Perda de Massa Total</b>	<b>48,48</b>	
	<b>Cinzas</b>	<b>51,52</b>	
	<b>c/ N<sub>2</sub></b>		
	30 - 164	8,13	70
	164 - 423	21,71	332
	423 - 544	6,88	473
	544 - 817	7,11	
	<b>Perda de Massa Total</b>	<b>43,82</b>	
	<b>Cinzas + C*</b>	<b>56,18</b>	

Sendo C\* = resíduo carbonáceo.

Assim como a amostra em malha de 45 mesh, as de 80 mesh e 120 mesh também apresentaram valores próximos aos apresentados na seção 4.2.1 para os voláteis em presença de O<sub>2</sub>, como mostram as Tabelas 18 e 19. Alguns estudos reportados na literatura como os de Silva *et al.* (2012) apresentaram resultados com o lodo sendo degradado totalmente próximo a 1000°C. Neste estudo foram feitas análises até 850°C (um pouco acima da maior temperatura de pirólise empregada, que foi 750°C) apenas para simular o comportamento do lodo em atmosfera inerte e com ar.

**Tabela 18** – Resultados das análises termogravimétricas para a coleta 3 (0,177 mm) em presença de ar e N<sub>2</sub>.

Amostra	c/ ar sintético		
	Intervalo de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	T de perda máxima (°C)
C3 - 0,177 mm	30 - 173	6,35	73
	173 - 377	21,36	307
	377 - 557	18,07	442
	557 - 819	2,12	
	<b>Perda de Massa Total</b>	<b>47,90</b>	
	<b>Cinzas</b>	<b>52,10</b>	
	c/ N <sub>2</sub>		
	30 - 169	7,20	70
	169 - 404	14,75	323
	404 - 539	6,01	474
539 - 815	5,30		
<b>Perda de Massa Total</b>	<b>33,26</b>		
<b>Cinzas + C*</b>	<b>66,74</b>		

Sendo C\* = resíduo carbonáceo.

**Tabela 19** – Resultados das análises termogravimétricas para a coleta 3 (0,125 mm) em presença de ar e N<sub>2</sub>. (Continua)

Amostra	c/ ar sintético		
	Intervalo de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	T de perda máxima (°C)
C3 - 0,125 mm	30 - 167	7,01	68
	167 - 375	16,47	307
	375 - 515	12,29	449
	515 - 819	2,97	
	<b>Perda de Massa Total</b>	<b>38,74</b>	
	<b>Cinzas</b>	<b>61,26</b>	

**Tabela 19** – Continuação.

Amostra	c/ N <sub>2</sub>		
	Intervalo de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	T de perda máxima (°C)
C3 - 0,125 mm	30 - 170	6,66	67
	170 - 520	19,73	329
	520 - 816	7,24	
	<b>Perda de Massa Total</b>	<b>33,62</b>	
	<b>Cinzas + C*</b>	<b>66,38</b>	

Sendo C\* = resíduo carbonáceo.

No geral, para as amostras da coleta 3, os valores de temperatura onde ocorreu perda máxima de material foram próximos a 70°C, 300°C e 450 °C. Além disto, os percentuais de cinzas e voláteis obtidos para elas foram semelhantes aos citados pela literatura (FONTS *et al.*, 2009; SANCHÉZ *et al.*, 2009; THIPKHUNTHOD *et al.*, 2006; TIAN *et al.*, 2011; ZUO *et al.*, 2013). Segundo Pokorna *et al.* (2009), os valores para a quantidade de matéria orgânica normalmente apresentam-se entre 40 e 50 %. Os resultados para as amostras da coleta 4, estão reunidos nas Tabelas 20, 21 e 22.

**Tabela 20** – Resultados das análises termogravimétricas para a coleta 4 (0,354 mm) em presença de ar e N<sub>2</sub>. (Continua)

Amostra	c/ ar sintético		
	Intervalo de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	T de perda máxima (°C)
C4 - 0,354 mm	30 - 161	5,85	74
	161 - 382	25,18	298
	382 - 545	22,13	484
	545 - 819	2,36	
	<b>Perda de Massa Total</b>	<b>55,52</b>	
	<b>Cinzas</b>	<b>44,48</b>	

**Tabela 20** – Continuação.

Amostra	c/ N <sub>2</sub>		
	Intervalo de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	T de perda máxima (°C)
C4 - 0,354 mm	30 - 101	4,41	68
	101 - 162	2,19	114
	162 - 404	24,37	328
	404 - 530	8,08	463
	530 - 816	7,91	
	<b>Perda de Massa Total</b>	<b>46,96</b>	
	<b>Cinzas + C*</b>	<b>53,04</b>	

Sendo C\* = resíduo carbonáceo.

**Tabela 21** – Resultados das análises termogravimétricas para a coleta 4 (0,177 mm) em presença de ar e N<sub>2</sub>.

Amostra	c/ ar sintético		
	Intervalo de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	T de perda máxima (°C)
C4 - 0,177 mm	30 - 169	8,74	70
	169 - 389	24,77	305
	389 - 547	21,10	481
	547 - 819	2,51	
	<b>Perda de Massa Total</b>	<b>57,11</b>	
	<b>Cinzas</b>	<b>42,89</b>	
Amostra	c/ N <sub>2</sub>		
	Intervalo de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	T de perda máxima (°C)
C4 - 0,177 mm	30 - 105	6,80	67
	105 - 167	2,19	114
	167 - 399	22,97	327
	399 - 817	18,08	
	<b>Perda de Massa Total</b>	<b>50,04</b>	
	<b>Cinzas + C*</b>	<b>49,96</b>	

Sendo C\* = resíduo carbonáceo.

**Tabela 22** – Resultados das análises termogravimétricas para a coleta 4 (0,125 mm) em presença de ar e N<sub>2</sub>.

Amostra	c/ ar sintético		
	Intervalo de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	T de perda máxima (°C)
C4 – 0,125 mm	30 - 105	3,95	59,74
	105 - 167	1,91	145,86
	167 - 398	20,05	246,43
	398 - 541	13,18	467
	541 - 820	2,51	
	<b>Perda de Massa Total</b>	<b>41,59</b>	
	<b>Cinzas</b>	<b>58,41</b>	
	c/ N <sub>2</sub>		
	30 - 104	3,95	66
	104 - 170	1,99	149
170 - 418	18,60	316	
418 - 818	14,40		
<b>Perda de Massa Total</b>	<b>38,94</b>		
<b>Cinzas + C*</b>	<b>61,06</b>		

Sendo C\* = resíduo carbonáceo.

As amostras de lodo da coleta 4, apresentaram menores percentuais de cinzas, sendo estes valores: 44,5 %, 42,9 % e 58,4%, respectivamente. Segundo Zhang *et al.* (2011), quanto menor o teor de cinzas, maior a quantidade de matéria orgânica que pode ser convertida em compostos de interesse durante a pirólise, principalmente biocombustíveis.

Assim como o lodo da coleta 3, o lodo referente à coleta 4 também apresentou resultados semelhantes aos reportados na literatura (AZUARA *et al.*, 2013; MAGDZIARZ; WILK, 2013). As amostras referentes às coletas 3 e 4 apresentaram maior perda de massa em temperaturas próximas a 300°C e 450°C e, valores mais baixos após 550°C, em conformidade com o trabalho de Pokorna *et al.* (2009) (ver gráficos da TG e DTG no APÊNDICE C).

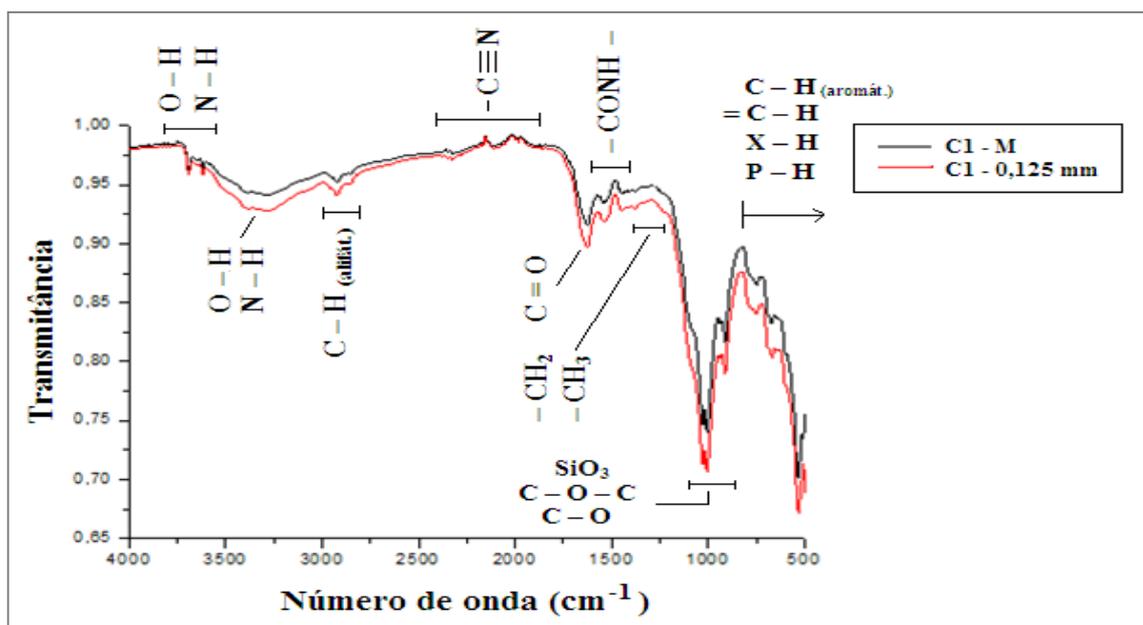
Segundo Cao *et al.* (2013), a perda de água e compostos com pontos de ebulição próximos a ela, ocorre entre 120°C e 180°C. Os dois picos seguintes com maior intensidade

estão associados à decomposição de carboidratos e lipídeos, respectivamente em atmosfera inerte. Os picos que apareceram em torno de 450 °C, podem estar associados à decomposição de proteínas. Enquanto os próximos ou acima de 550°C, estão relacionados a completa decomposição dos demais compostos orgânicos de alto peso molecular presentes na amostra.

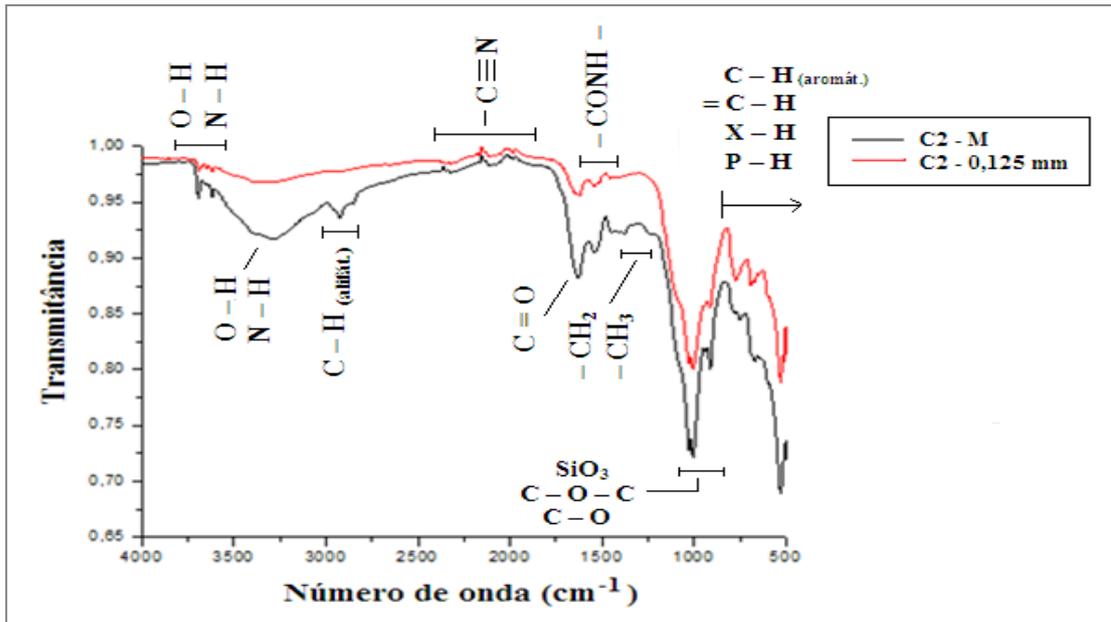
Ao realizar os experimentos em atmosfera inerte, observou-se a formação de um líquido com coloração e cheiro característico do bio-óleo (POKORNA *et al.*, 2009) na parte interna da tampa do equipamento. Então, com o objetivo de fornecer mais detalhes sobre este material, ao final da análise ele foi removido com um papel macio limpo no qual foi feito análise de infravermelho, conforme descrito na seção 4.2.6.1.

#### 4.2.6 Caracterização dos Principais Grupos Funcionais das Amostras de Lodo

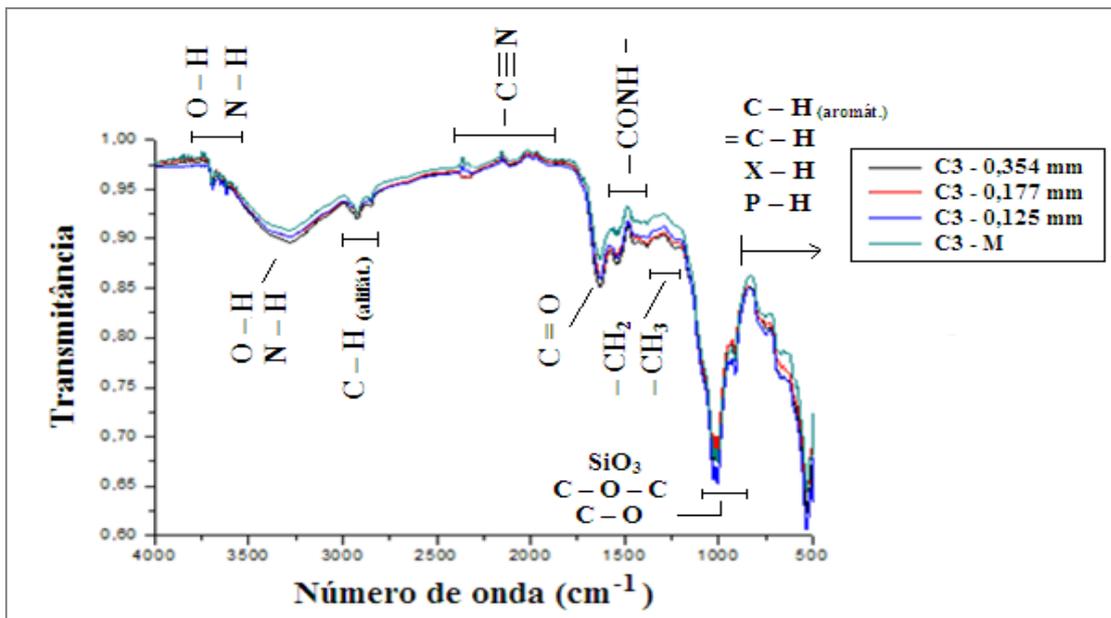
Com as análises de infravermelho foi possível identificar os principais grupos funcionais presentes nas amostras. Como o lodo de esgoto apresenta uma constituição complexa, várias bandas foram observadas no espectro. A interpretação dos resultados foi feita baseando-se em alguns trabalhos da literatura (CAO *et al.*, 2013; DOMÍNGUEZ *et al.*, 2006; FONTS *et al.*, 2009; FU *et al.*, 2009; POKORNA *et al.*, 2009; SINGH *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2011; ZUO *et al.*, 2013). As comparações entre os espectros obtidos para as amostras referentes a cada coleta estão expostas nas Figuras 25 – 28.



**Figura 25.** Espectro de infravermelho das amostras referentes à coleta 1.

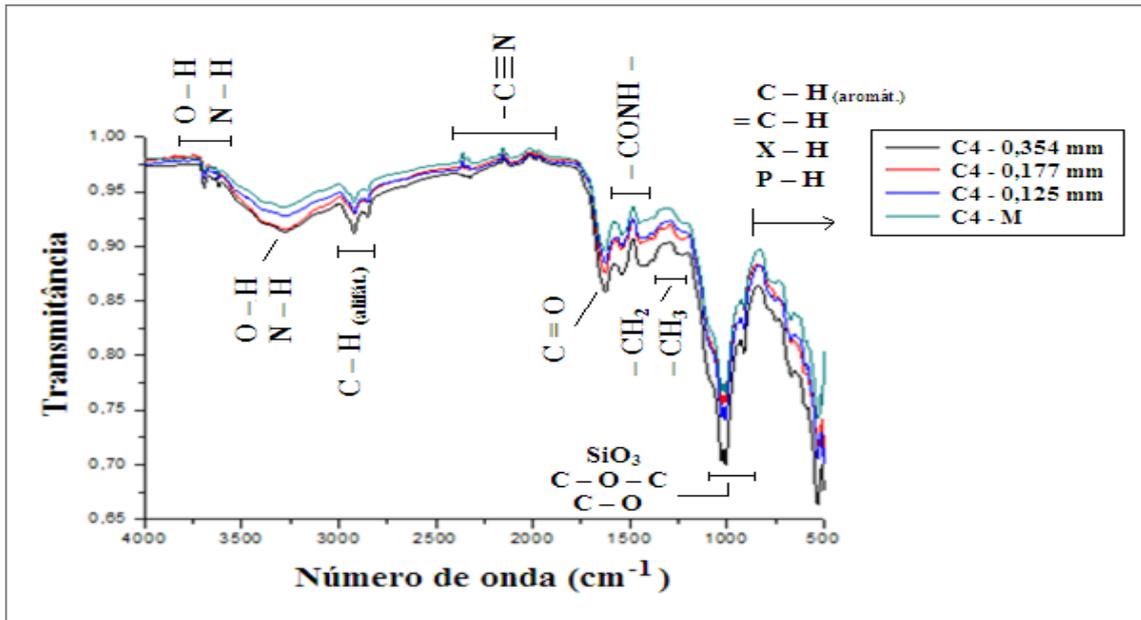


**Figura 26.** Espectro de infravermelho das amostras referentes à coleta 2.



**Figura 27.** Espectro de infravermelho das amostras referentes à coleta 3.

As vibrações observadas entre  $3800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$  foram provocadas por ligações O-H e N-H, indicando a possível presença de água, aminas, alcoóis, fenóis, ácidos carboxílicos e amidas primárias. Os picos observados entre  $3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$  foram devido à presença de ligações C-H, podendo indicar a existência de cadeias alifáticas (bandas mais importantes para produção de biocombustíveis).



**Figura 28.** Espectro de infravermelho das amostras referentes à coleta 4.

As bandas observadas entre  $2300 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ , foram atribuídas às ligações  $\text{C} \equiv \text{N}$  e  $\text{N}=\text{C}$  das nitrilas, que geralmente são formadas pela desidratação de ligações peptídicas. As vibrações próximas a  $1700 \text{ cm}^{-1}$  foram devido aos grupos  $\text{C}=\text{O}$ , indicando a presença de compostos como ácidos carboxílicos, ésteres, aldeídos e cetonas.

As ligações entre grupos  $-\text{CONH}-$ , característicos das amidas, foram observadas entre  $1650 - 1550 \text{ cm}^{-1}$ . Esses grupos funcionais podem ser formados pela desnaturação de proteínas. Alguns autores, como Fonts *et al.* (2009), afirmam que entre  $1600 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ , também é possível encontrar grupos que indicam a presença de alcenos e aromáticos.

A existência de grupos  $-\text{CH}_2$  e  $-\text{CH}_3$ , característicos dos alcanos, foram sugeridas entre  $1500$  e  $1300 \text{ cm}^{-1}$ . Esses grupos são encontrados na celulose, que por sua vez, fazem parte da composição do lodo de esgoto (FONTS *et al.*, 2009).

As vibrações entre  $1150 - 1000 \text{ cm}^{-1}$  podem estar associados a silicatos ( $1080 \text{ cm}^{-1}$ ), polissacarídeos ( $1150 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{C}-\text{O}$  e  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  ( $1064 \text{ cm}^{-1}$ ). Picos observados entre  $1120 - 1045 \text{ cm}^{-1}$ , também podem ser atribuídos a grupos  $\text{C}-\text{NH}-\text{C}$  (isonitrilas).

Já as bandas observadas entre  $900 - 500 \text{ cm}^{-1}$ , foram atribuídas a existência de grupos  $\text{C}-\text{H}$ , sendo o hidrogênio ligado a grupos aromáticos ( $\text{C}-\text{H}_{\text{Aromáticos}}$ ). Essa faixa é dita pela literatura como menos representativa, mas segundo Fonts *et al.* (2009), esta faixa pode indicar

a presença de estruturas cíclicas alifáticas, aromáticas e compostos contendo halogênios e fósforo em sua estrutura.

Em geral, os espectros obtidos foram semelhantes em todas as coletas e apresentaram conformidade com os resultados reportados pela literatura (CAO *et al.*, 2013; DOMÍNGUEZ *et al.*, 2006; POKORNA *et al.*, 2009; SINGH *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2011; ZUO *et al.*, 2013). Eles apresentaram maior intensidade nos picos entre  $1800\text{ cm}^{-1}$  e  $500\text{ cm}^{-1}$ , sugerindo uma maior presença dos compostos constituídos pelos grupos funcionais citados para esta faixa.

A diferença significativa observada foi em relação à intensidade para as amostras de lodo referentes à coleta 2. A Figura 26 mostra que o lodo da coleta 2 após processo de moagem (C2-M) apresentou menor intensidade e maior número de bandas observadas na faixa analisada do espectro do que a amostra com granulometria menor ou igual a 0,125 mm (C2-0,125mm).

Diante dos resultados citados nas seções anteriores e nesta, pode-se associar a variabilidade da amostra aos resultados obtidos. Pela análise do espectro, observou-se que a amostra C2 – 0,125 mm não apresentou bandas comuns à amostra bruta e, conseqüentemente às demais amostras. Para as coletas 1, 3 e 4, observou-se que as amostras apresentaram comportamento semelhante às amostras originais e, portanto, os mesmos grupos funcionais mencionados, sugerindo que a moagem e seleção do tamanho das partículas não alterou as propriedades principais das amostras.

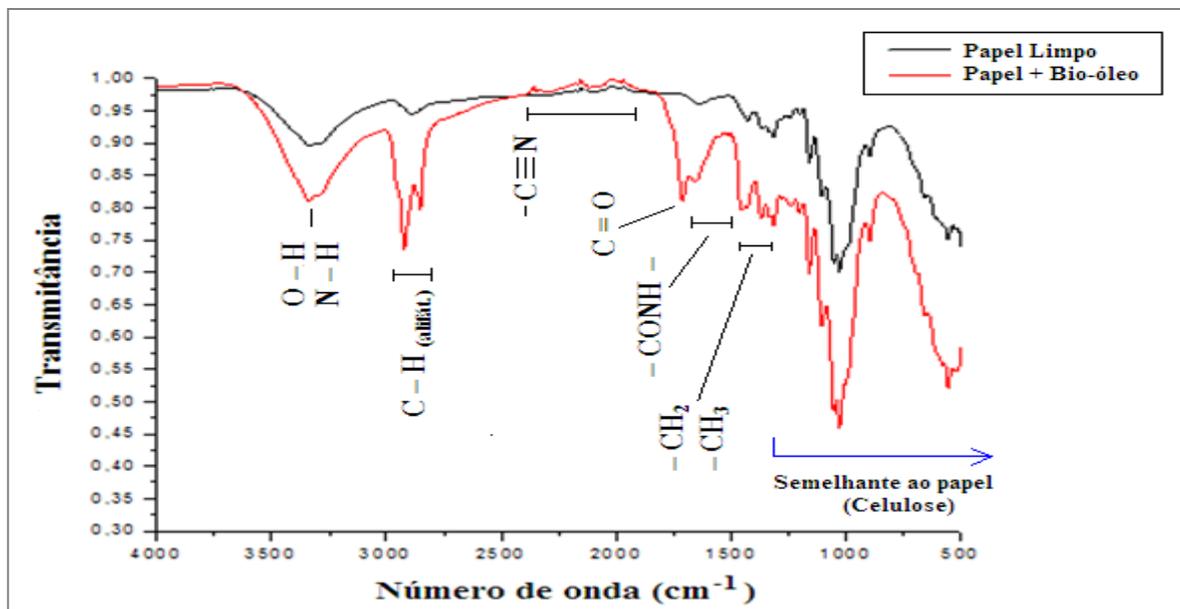
Como o lodo de esgoto é constituído principalmente de materiais orgânicos não-digeridos (ex. celulose), compostos inorgânicos, constituintes microbiológicos (ácidos nucléicos, proteínas, carboidratos e lipídeos) e produtos resultantes da degradação dos mesmos; os resultados obtidos com as análises de infravermelho refletiram a presença destes compostos através da identificação dos grupos funcionais (FONTS *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2011).

#### *4.2.6.1 Espectro de Infravermelho do Bio-óleo Obtido Durante as Análises Termogravimétricas*

Para analisar os principais grupos funcionais do óleo formado durante as análises de TGA, foram feitas análises de infravermelho dos produtos condensados numa parte fria acima

da amostra tratada termicamente. As condições aplicadas na realização dos experimentos foram as mesmas das amostras de lodo. O estudo desse material foi feito a fim de fornecer um estudo mais detalhado, já que a micropirólise não permite a separação das 3 fases de produtos, sendo, portanto, um método inicial que permite estudar condições e parâmetros para posterior aplicação em larga escala (LU *et al.*, 2011).

O espectro de infravermelho obtido apresenta bandas semelhantes às encontradas na amostra original de lodo (para todas as coletas), sendo que bandas bem definidas e com menor valor de transmitância foram observadas, como mostra a Figura 29.

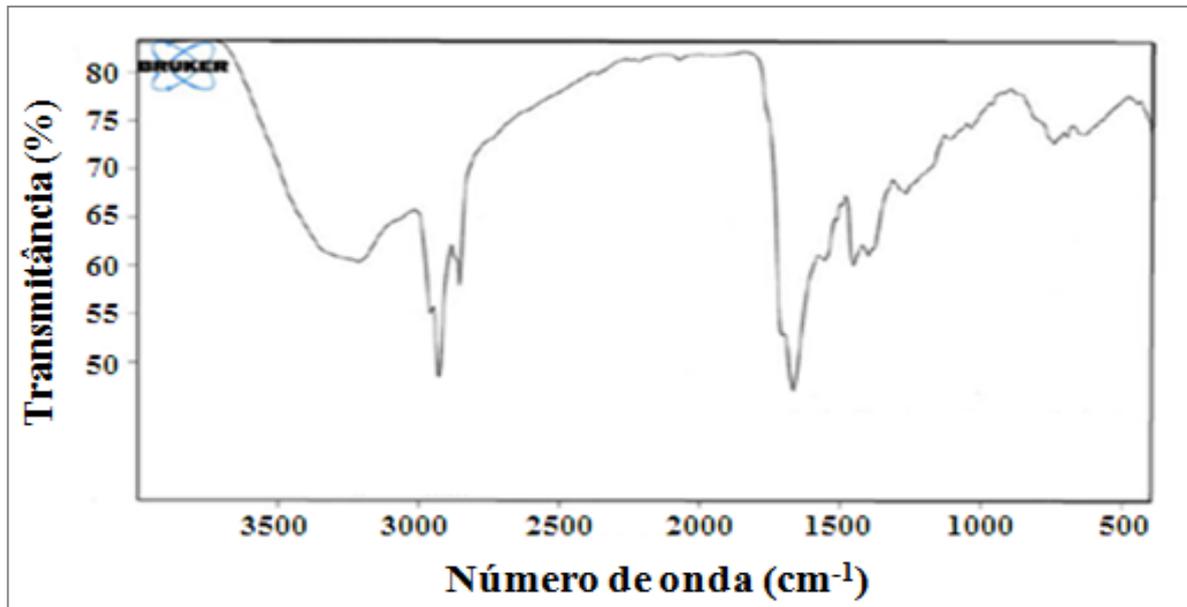


**Figura 29.** Espectro de infravermelho do bio-óleo produzido durante as análises termogravimétricas.

Essa intensidade observada foi maior principalmente para os grupos C-H ( $3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ ), indicando a presença de longas cadeias alifáticas. A presença desses compostos também é confirmada entre  $1300 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ , com indícios de grupos  $-\text{CH}_2$  e  $-\text{CH}_3$ , também mais intensos em relação ao material inicial (CAO *et al.*, 2013; FONTS *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2011).

As ligações C=O ( $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ ),  $-\text{CONH}-$  ( $1650 - 1550 \text{ cm}^{-1}$ ), O-H e N-H ( $3500 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ ) foram um pouco menos intensas. Esses grupos, principalmente C=O sugerem a existência de compostos como ácidos carboxílicos, que no caso do bio-óleo é responsável pelo aumento da acidez e viscosidade (POKORNA *et al.*, 2009). Para uma melhor qualidade

do bio-óleo obtido, principalmente para seu uso como biocombustível, o ideal seria ter uma menor quantidade de ácidos (e substâncias corrosivas), compostos oxigenados e nitrogenados (XIU; SHAHBAZI, 2012).



**Figura 30.** Espectro de infravermelho do bio-óleo obtido da pirólise de lodo (literatura).

Fonte: Adaptado de Pokorna *et al.* (2009).

Comparando o espectro obtido (Figura 29) com o apresentado no trabalho de Pokorna *et al.* (2009) para o bio-óleo obtido através da ‘flash’ pirólise em um reator de escala laboratorial semi-contínuo (Figura 30), é possível observar semelhança entre os grupos funcionais identificados, principalmente entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  e  $1700\text{ cm}^{-1}$ . Abaixo de  $1300\text{ cm}^{-1}$ , o comportamento do bio-óleo neste estudo apresenta-se semelhante ao do papel sem o mesmo (celulose).

#### 4.2.7 Análises Microbiológicas e Aplicações

Essas análises foram feitas, com o objetivo de fornecer dados microbiológicos como parte da caracterização do material em estudo. A existência de microrganismos nesse tipo de resíduo é bastante citada pela literatura (ANTOLÍN *et al.*, 2010; CUKJATI *et al.*, 2012; FONTS *et al.*, 2012; MANARA; ZABANIOTOU, 2012; TEJADA *et al.*, 2013; TYAGI; LO,

2013a). Se associado à presença de metais pesados, tornam-se limitantes para o reuso do lodo para fins agrícolas.

O trabalho de Faustino *et al.* (2005) apresentou resultados referentes à presença de ovos de helmintos com o lodo proveniente também da ETE Mangueira, pois o mesmo foi utilizado como substrato para produção de mudas de *Senna siamea* Lam. Foi identificado em maior quantidade helmintos do gênero *Ascaris sp.* A identificação e conseqüente remoção/redução desses microrganismos são essenciais para uma avaliação das condições sanitárias do lodo de esgoto e, principalmente para o estudo de sua utilização no solo.

Neste estudo, apenas as coletas 3 (período chuvoso) e 4 (período de estiagem) passaram por análises para identificação de bactérias do grupo *Coliformes*. Os resultados foram positivos para as duas coletas, sendo da ordem de  $10^7$  (NMP/ 100g de matéria seca) para a coleta em período chuvoso tanto para coliformes totais como fecais e,  $10^4$  (NMP/ 100g de matéria seca) para a coleta em período de estiagem. Esses valores são semelhantes ao obtido por algumas ETE brasileiras como: ETE Maringá, ETE Eldorado e ETE CAESB, que apresentaram valores para coliformes fecais da ordem de  $10^4$ ,  $10^3$  e  $10^6$  (NMP/ 100g de matéria seca), respectivamente (SILVA, 2001). Os testes presuntivos para *Pseudomonas aeruginosa* foram positivos para as duas amostras, confirmando a presença destes microrganismos no lodo anaeróbio.

Para destinar o lodo de esgoto em práticas agrícolas é necessário realizar procedimentos para higienização do mesmo provendo uma desinfestação e desinfecção de patógenos. Alguns trabalhos como o de Faustino *et al.* (2005) aplicaram o processo de solarização para atingir esse objetivo. Outros, utilizaram processos para redução de patógenos descrito nos ANEXOS B e C da Norma Técnica CETESB P4.230 de Agosto de 1999.

De acordo com esta Norma Técnica, um lodo de esgoto é considerado pertencente à Classe A se apresentar densidade de coliformes fecais menor que  $10^3$  NMP/g de sólidos totais e 3 NMP/4g de sólidos totais para *Salmonella sp.*, enquanto que para os da Classe B esse valor deve ser menor do que  $2 \times 10^6$  NMP/g de sólidos totais apenas para coliformes fecais. Levando em consideração este critério, o lodo referente ao período chuvoso (coleta 3) poderia estar incluso na classe B, enquanto o referente ao período de estiagem poderia estar incluso na classe A, caso fosse feita análise para quantificação de *Salmonella sp.* e o resultado obtido estivesse de acordo com a Norma.

O lodo da coleta 3 (período chuvoso) apresentou maior quantidade de bactérias do grupo *Coliformes* do que o lodo da coleta 4 (período de estiagem). Isto pode ter acontecido devido à menor eficiência no tratamento anaeróbio em períodos chuvosos, provavelmente por causa do menor tempo de residência do reator anaeróbio causado pelas maiores vazões de esgoto em relação ao período de estiagem (AIYUK *et al.*, 2006; KASSAB *et al.*, 2010).

A presença de *Escherichia coli* no lodo e em outros materiais assim como a presença outros tipos de microrganismos, tem sido estudada com o objetivo melhorar a produção de biocombustíveis. Wang *et al.* (2013), citaram que além do processo de pirólise para obtenção de energia decorrente do lodo de esgoto, também poderia ser empregado o uso de células combustíveis microbiológicas, já que este tipo de biomassa apresenta grande disponibilidade de microrganismos.

Yasín *et al.* (2013) apresentou resultados do uso de lodo de esgoto e óleo de palma como substrato para elevar a produção de hidrogênio a partir da conversão da glicose pela *E. coli*. Os autores adicionaram enzimas como celulase e amilase ao lodo (preparado em forma de pastilhas) e obtiveram resultados para o mesmo com e sem essa adição, sendo o primeiro caso mais eficiente. Para o óleo de palma também foi testada a obtenção de hidrogênio para o mesmo puro e com adição de lodo, sendo o segundo caso mais eficiente. A adição de enzimas ao lodo também tem sido aplicada para elevar a produção de metano (CH<sub>4</sub>) durante o processo de digestão anaeróbia (DONOSO-BRAVO; FDZ-POLANCO, 2013).

### 4.3 PIRÓLISES TÉRMICAS DAS AMOSTRAS

#### 4.3.1 Distribuição Geral dos Compostos Obtidos, Teor de Oxigênio, Nitrogênio e Pré-combustíveis: Estudo Prévio

O material bruto não foi utilizado durante as micropirólises devido ao pequeno diâmetro do tubo de quartzo empregado na micropirólise. A Figura 31 mostra uma comparação entre o tubo de quartzo contendo amostra com partículas em torno de 0,125 mm para realização das análises e os maiores aglomerados do lodo bruto seco. Por isso, para todas as coletas, foi necessário triturar o material original para tentar aproveitar o lodo da melhor forma e obter um material mais homogêneo.

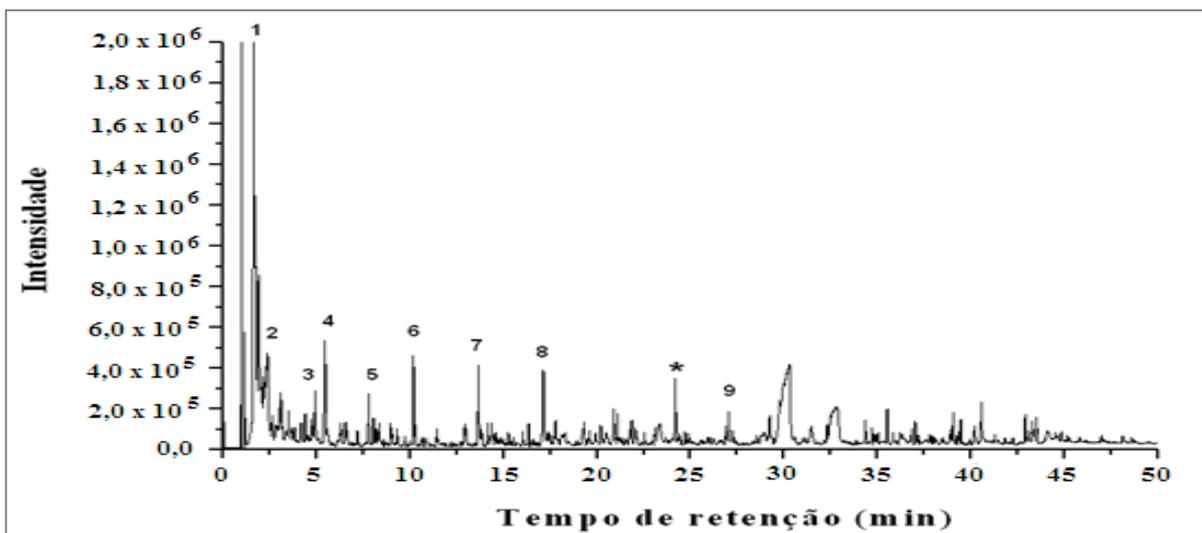


**Figura 31.** Comparação entre o tamanho do tubo de quartzo usado nas pirólises e parte do lodo bruto seco.

A micropirólise do lodo anaeróbio gerou uma mistura de hidrocarbonetos na faixa de C<sub>4</sub>-C<sub>23</sub>, ésteres, éteres, aminas, cianetos orgânicos (nitrilas), ácidos carboxílicos, alcoóis, cetonas, aromáticos oxigenados e nitrogenados, aldeídos e CO<sub>2</sub> apresentando conformidade com os resultados apresentados na literatura e sugestões decorrentes das análises de infravermelho (seção 4.2.6) (DOMÍNGUEZ *et al.*, 2005; FONTS *et al.*, 2009; POKORNA *et al.*, 2009; SANCHÉZ *et al.*, 2009; TIAN *et al.*, 2011; TSAI *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2011, ZHANG *et al.*, 2013).

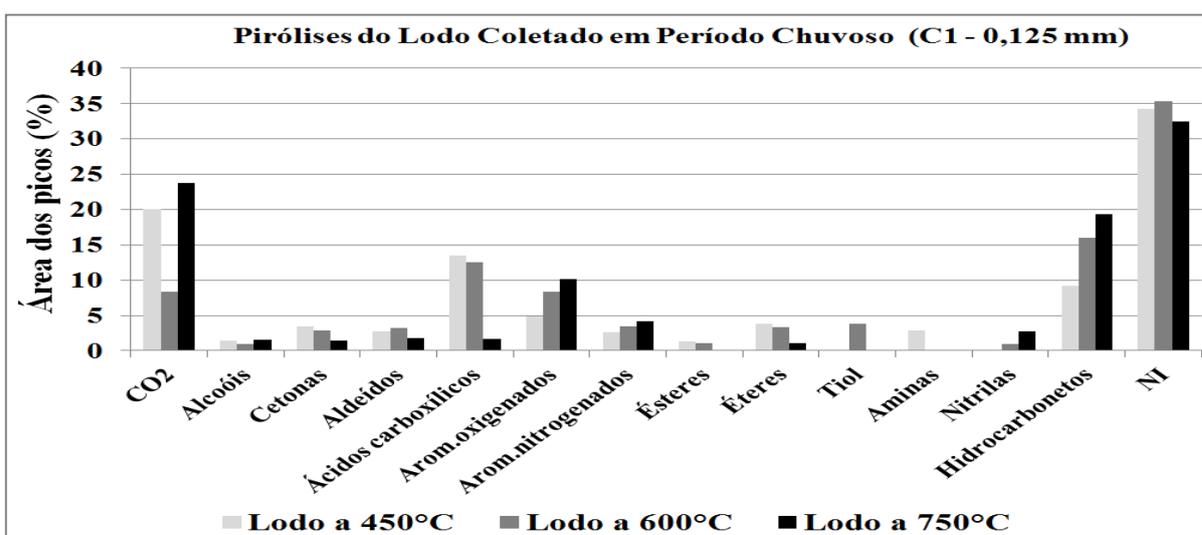
Como o interesse é a possibilidade de utilização da fração líquida, ou seja, do bio-óleo como biocombustível, foram observados principalmente a produção de hidrocarbonetos, éteres, ésteres e alcoóis que podem ser transformados em hidrocarbonetos por desidratação; e ácidos carboxílicos, que indica o grau de acidez do bio-óleo. Os percentuais de oxigênio e nitrogênio também foram analisados para possibilitar um estudo mais completo dos produtos obtidos através da micropirólise.

A cada pirólise, foi obtido um cromatograma dos produtos e o perfil deles foi semelhante independente da temperatura. Para exemplificar, tem-se a Figura 32 que mostra o cromatograma referente à pirólise do lodo da coleta 1 (período chuvoso) a 750°C; no qual estão numerados e nomeados apenas os picos mais intensos, porém para os cálculos e estudos posteriores deste trabalho foram considerados 70 picos por análise.



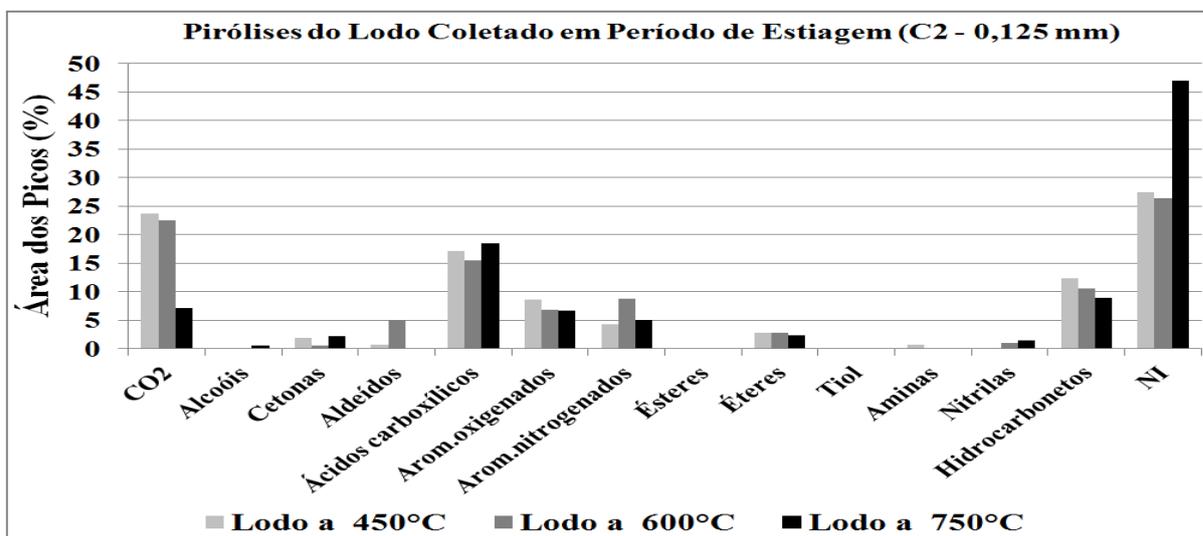
**Figura 32.** Cromatograma dos produtos de pirólise do lodo anaeróbico a 750°C. Sendo: (1) CO<sub>2</sub>, (2) 2-metil-furano, (3) pirrol, (4) Tolueno, (5) Furfural, (6) Estireno, (7) Fenol, (8) 2-metil-fenol, (9) 3-Hexadeceno e (\*) Não identificado.

Realizando as pirólises rápidas do lodo coletado em período chuvoso e do coletado em período de estiagem, percebeu-se que maiores teores de hidrocarbonetos foram obtidos no lodo referente à primeira coleta (período chuvoso), sendo estes de 9,2% a 450°C, 16,0% a 600°C e 19,3% a 750°C, conforme mostra a Figura 33, sendo os compostos com área percentual menor do que 0,5% chamados de ‘NI’ (não identificados).



**Figura 33.** Distribuição dos produtos da pirólise rápida do lodo coletado em período chuvoso (C1) a 450°C, 600°C e 750°C. Sendo ‘NI’ os compostos não identificados.

A pirólise do lodo relativo ao período de estiagem só atingiu valor superior a 450°C, gerando em torno de 3% a mais de hidrocarbonetos; porém, nas demais apresentaram em torno de 5,5% - 10,3% a menos de hidrocarbonetos em termos de área, como pode ser observado na Figura 34.



**Figura 34.** Distribuição dos produtos da pirólise rápida do lodo coletado em período de estiagem (C2) a 450°C, 600°C e 750°C. Sendo ‘NI’ os compostos não identificados.

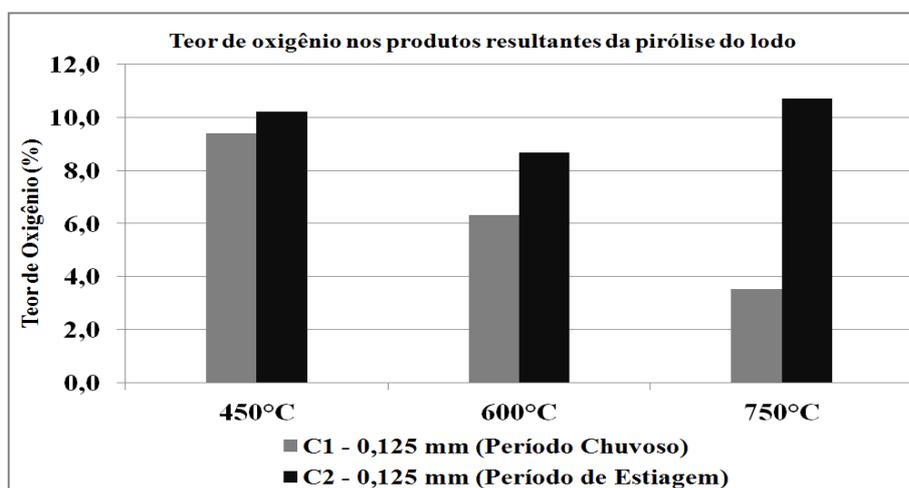
O aumento da temperatura não promoveu mudança significativa na quantidade de ácidos obtidos com o lodo do período de estiagem (C2), porém proporcionou significativa redução da acidez na pirólise do lodo do período chuvoso (C1), o que está de acordo com o reportado por Sánchez *et al.* (2009). Em seu estudo, os ácidos obtidos como o tetradecanóico, pentadecanóico, hexadecanóico e octadecenóico, apresentaram menores valores a 550°C e 950°C quando comparado às temperaturas de 350°C e 450°C.

Assim como no trabalho de Pokorna *et al.* (2009) e Sánchez *et al.* (2009), a maior parte dos ácidos carboxílicos produzidos foram os de cadeia longa, que são responsáveis pelo aumento da viscosidade do bio-óleo obtido. Porém, alguns trabalhos citam que esses compostos e os nitrogenados obtidos com o processo de pirólise, podem representar compostos com maior valor agregado (CAO *et al.*, 2013; ZHANG *et al.*, 2013; ZUO *et al.*, 2013).

A pirólise do lodo referente ao período chuvoso (C1 – 0,125 mm), também apresentou maiores teores de ésteres e alcoóis, enquanto que no caso do lodo coletado em período de estiagem não foram gerados ésteres e obtiveram-se alcoóis apenas a 750°C.

A segunda coleta, gerou menos compostos em relação a primeira e menores percentuais em compostos precursores de biocombustíveis e hidrocarbonetos, o que pode ter acontecido devido a baixa quantidade de compostos orgânicos (AGRAFIOTI *et al.*, 2013; CALVO *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2013), conforme apresentado nas seções referentes às análises de sólidos e termogravimétricas.

A Figura 35 mostra que os produtos de pirólise a 450°C do lodo referente ao período chuvoso (C1) apresentou um percentual em torno de 8,5% de oxigênio. Este percentual diminuiu para 6% na pirólise a 600°C e 3% a 750°C. A pirólise do lodo no período de estiagem apresentou produtos com percentuais de oxigênio entre 8 e 11 % com o aumento da temperatura entre 450°C e 750°C. Lembrando que o CO<sub>2</sub> não foi considerado nestes cálculos.

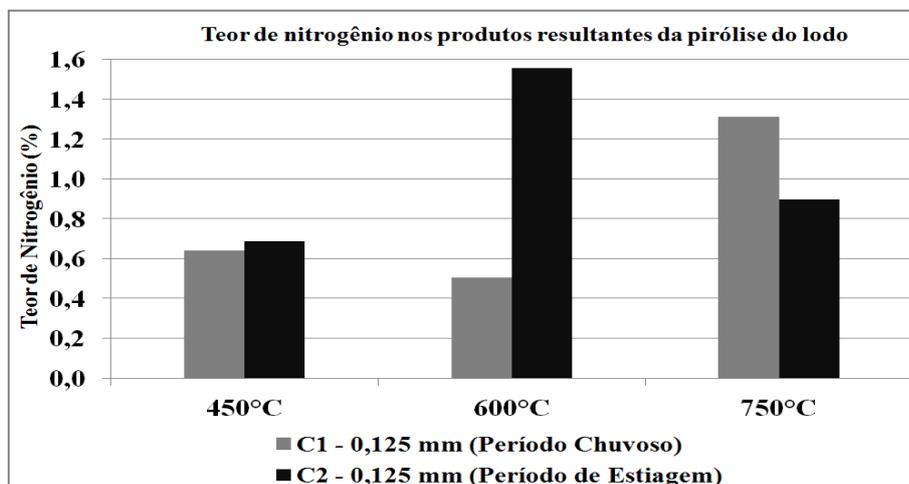


**Figura 35.** Teor de oxigênio nos produtos pirolíticos das amostras C1 e C2 nas temperaturas de 450°C, 600°C e 750°C.

No caso do material referente à primeira coleta, a redução na quantidade de oxigênio pode estar associada com a ocorrência de reações de desoxigenação resultando em uma elevada quantidade de CO<sub>2</sub> observado nos produtos, principalmente a 750°C. A menor obtenção de ácidos coincidiu com elevado percentual de CO<sub>2</sub> e hidrocarbonetos nos produtos, sugerindo a ocorrência de reações de descarboxilação como acontece na pirólise de triglicerídeos (KUBICKOVA; KUBICKA, 2010).

A Figura 36 mostra que a quantidade de nitrogênio nos produtos de pirólise apresentou maiores percentuais a 750°C (C1) e 600°C (C2), coincidindo com a maior quantidade de compostos nitrogenados aromáticos e nitrilas. Segundo Zhang *et al.* (2013) e Zuo *et al.*

(2013), a obtenção de compostos nitrogenados como os heterocíclicos e nitrilas aumenta com a temperatura e podem ser formados durante as reações secundárias entre 500°C e 800°C.



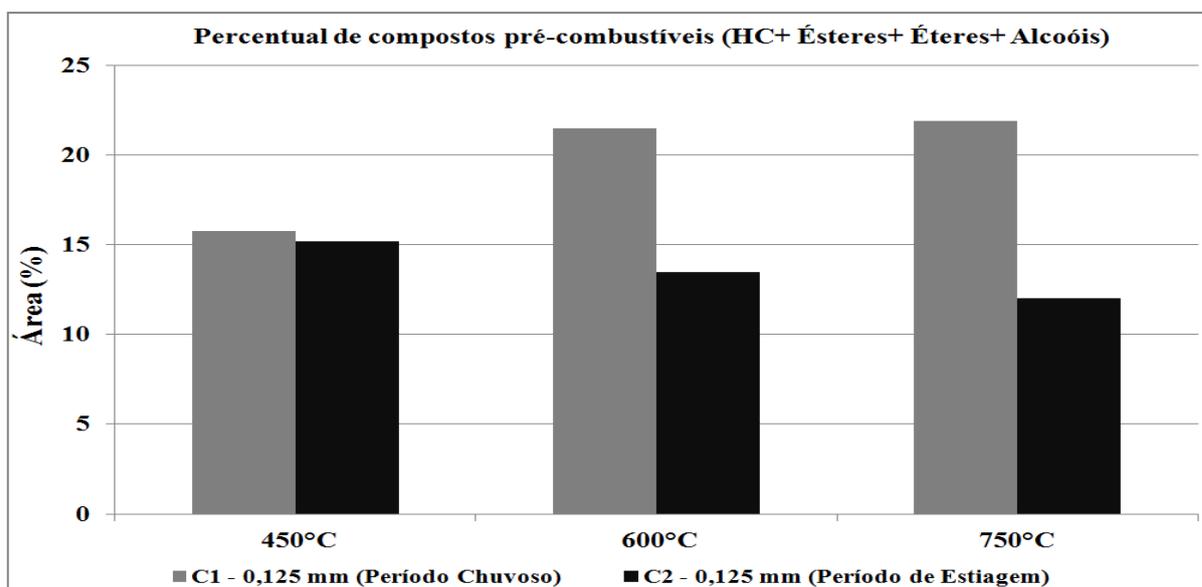
**Figura 36.** Teor de nitrogênio nos produtos pirólíticos das amostras C1 e C2 nas temperaturas de 450°C, 600°C e 750°C.

Através das áreas percentuais obtidas para as funções orgânicas como hidrocarbonetos, alcoóis, ésteres e éteres, que são consideradas pré-combustíveis, foi possível analisar a temperatura e amostra que apresentou maior percentual em compostos que podem ser aplicados como biocombustíveis. Para cada temperatura de pirólise foram somadas as áreas referentes às funções orgânicas citadas anteriormente. A partir destes dados construiu-se o gráfico comparativo conforme a Figura 37.

Com a análise dos dados apresentados na Figura 37, pode-se dizer que a amostra coletada em período chuvoso (C1) forneceu maiores percentuais para os compostos pré-combustíveis produzidos, esses valores a 600°C e 750 °C foram próximos, sendo um pouco maior neste último (21,9 %). Então, relacionando estes resultados com a estimativa da quantidade de matéria orgânica, tem-se que conforme esperado, a amostra com um percentual maior de sólidos voláteis, que representa a matéria orgânica, forneceu maior percentual de compostos pré-combustíveis.

Essa diferença entre a quantidade de matéria orgânica e consequentemente dos produtos obtidos, pode estar relacionado à baixa eficiência dos reatores UASB em períodos chuvosos em comparação aos mais quentes (geralmente de estiagem prolongada). Em períodos de estiagem, principalmente no caso da coleta 2, que apresentou média mensal de

chuvas em torno de 50 mm (muito baixa em relação a coleta 1), geralmente o esgoto chega na estação mais concentrado, então a quantidade de biomassa bacteriana para a de matéria orgânica disponível é suficiente para degradar uma maior parte do material orgânico (AIYUK *et al.*, 2006; KASSAB *et al.*, 2010; KHAN *et al.*, 2011).



**Figura 37.** Percentual de pré-combustíveis (HC + álcool + éster + éter) obtidos a partir da pirólise rápida das amostras C1 e C2 em malha de 120 mesh a 450°C, 600°C e 750°C. Sendo: HC = hidrocarbonetos.

Mesmo apresentando baixa quantidade de matéria orgânica em relação às coletas 3 e 4, as duas primeiras amostras de lodo (C1 e C2) apresentaram composição elementar em % de C e H semelhantes à biomassas como casca de arroz e bagaço de cana, conforme apresentado em estudos com pirólise desses materiais como o de Tsai *et al.* (2006), ainda podendo ser reutilizado através do processo de pirólise para obtenção de biocombustíveis e compostos de interesse.

Outro fator que pode ter influenciado para que a amostra de lodo da coleta 1 apresentasse maiores percentuais de compostos pré-combustíveis foi a presença de metais. Como exposto na seção 4.2.3, entre a C1 e C2, os valores encontrados foram maiores para a coleta 2 (período de estiagem), principalmente Ca e K. Segundo Akhtar e Amin (2012) e Shao *et al.* (2010), metais como: Na, Ca, Mg e K são responsáveis por reduzir o rendimento de bio-óleo durante o processo de pirólise. Esses elementos aceleram as reações de desidratação e carbonização durante as transformações primárias e secundárias do processo.

#### 4.3.2 Distribuição Geral dos Compostos Obtidos, Teor de Oxigênio, Nitrogênio e Pré-combustíveis em Diferentes Granulometrias

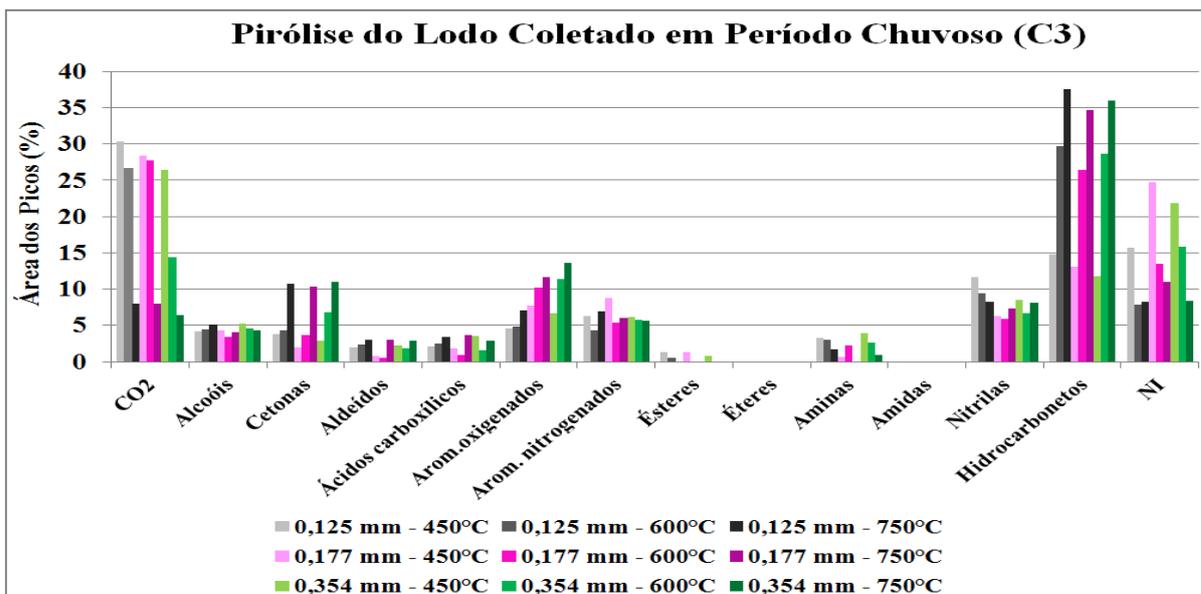
Para cada amostra referente às coletas 3 e 4, os experimentos foram feitos em duplicata para calcular a média e o desvio padrão da área percentual de cada produto identificado. Isso porque, de acordo com Lu *et al.* (2011) e Zhu *et al.* (2010) que trabalharam com celulose e polímero da xilose, porém com o mesmo sistema de micropirólise, a técnica Py-GC/MS pode não fornecer uma análise quantitativa direta dos compostos, principalmente diante da complexidade dos produtos pirolíticos e da dificuldade em encontrar padrões disponíveis comercialmente para todos eles.

Ainda de acordo com estes autores, a área do pico cromatográfico varia linearmente com sua concentração. Portanto, para cada produto, o valor médio da área do pico obtido sob diferentes condições de reação podem ser comparados para analisar as mudanças provocadas pelas condições impostas e avaliar a pirólise em relação aos demais métodos existentes deste processo reportados pela literatura.

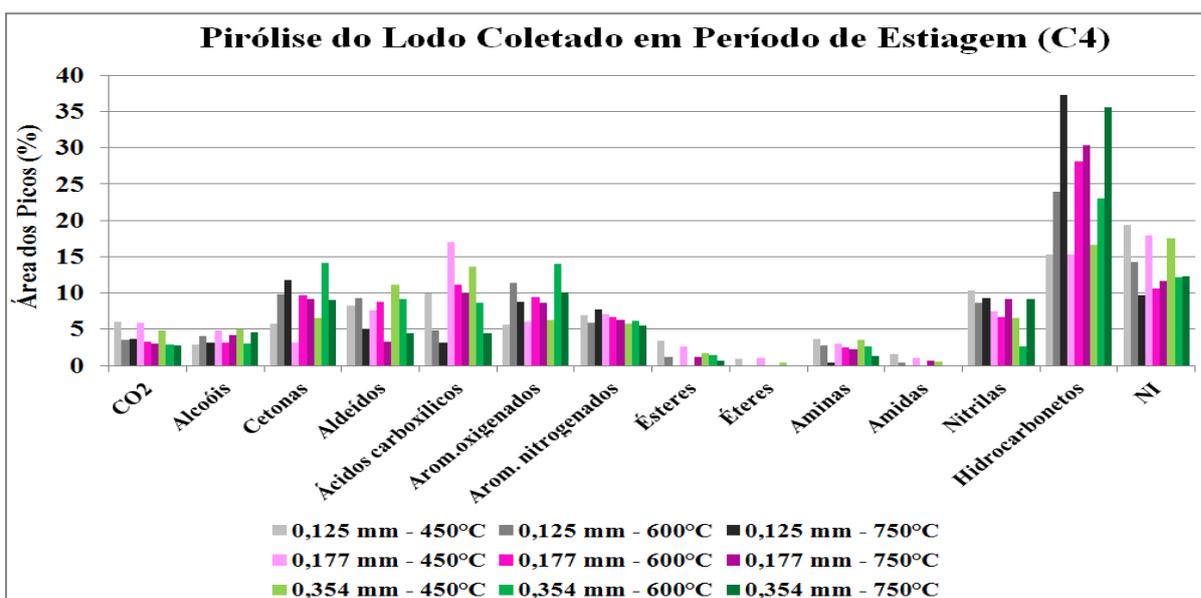
Todas as amostras referentes às coletas 3 e 4, apresentaram os mesmos compostos porém com diferentes áreas percentuais. Em geral, foram gerados hidrocarbonetos na faixa C<sub>4</sub> – C<sub>27</sub>, ácidos carboxílicos (a maioria de cadeia longa), aldeídos, cetonas, aromáticos oxigenados (fenóis, derivados do furano, etc.), aromáticos nitrogenados, aminas, nitrilas e amidas apenas em 450°C para a coleta 4 (nas 3 granulometrias), em conformidade com os resultados das análises de infravermelho.

Assim como nas amostras da C1 e C2, os compostos obtidos foram na maioria os mesmos citados pela literatura e estão reunidos no APÊNDICE D juntamente com o tempo de retenção médio (CAO *et al.*, 2013; DOMÍNGUEZ *et al.*, 2005; FONTS *et al.*, 2009; POKORNA *et al.*, 2009; SANCHÉZ *et al.*, 2009; TIAN *et al.*, 2011; TSAI *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2011, ZHANG *et al.*, 2013).

As Figuras 38 e 39 mostram a distribuição geral dos produtos pirolíticos obtidos para as coletas 3 e 4 nas três granulometrias em estudo. No APÊNDICE E estão os gráficos com suas respectivas barras de erros com desvio padrão para cada granulometria nas três temperaturas em estudo. O detalhamento e discussão dos compostos obtidos para cada grupo orgânico serão feitos na seção 4.3.3.



**Figura 38.** Distribuição dos produtos da pirólise rápida do lodo coletado em período de estiagem (C3) a 450°C, 600°C e 750°C. Sendo ‘NI’ os compostos não identificados.



**Figura 39.** Distribuição dos produtos da pirólise rápida do lodo coletado em período de estiagem (C4) a 450°C, 600°C e 750°C. Sendo ‘NI’ os compostos não identificados.

Comparando as Figuras 38 e 39, é possível observar que a maior quantidade de CO<sub>2</sub> coincidiu com menores percentuais de ácidos carboxílicos e aldeídos, assim como obtido nas coletas 1 e 2, reforçando o que foi citado anteriormente sobre possíveis reações de descarboxilação e desoxigenação (KUBICKOVA; KUBICKA, 2010). Assim como na coleta 2, as amostras da 3 e 4 apresentaram menores percentuais de CO<sub>2</sub> a 750 °C, sendo estes

valores 8,02 %, 8,08 % e 6,5 % para as granulometrias em malha de 120, 80 e 45 mesh para a coleta 3, respectivamente e, para a coleta 4: 3,7%, 3,0% e 2,8%. Enquanto que os maiores percentuais foram obtidos a 450°C (C2, C3 e C4).

Em geral os valores obtidos para os alcoóis (coletas 3 e 4) nas 3 granulometrias não apresentaram diferenças significativas. Esses valores foram maiores a 450 °C para as granulometrias em malha de 80 e 45 mesh. Já em malha de 120 mesh (0,125 mm), as coletas 3 e 4 forneceram maiores percentuais para os alcoóis a 750°C e 600°C, sendo 5,1% e 3,2% respectivamente.

A presença de metais pode ter influenciado na obtenção dos produtos. Mesmo apresentando percentual de matéria orgânica um pouco maior que a coleta 3, a coleta 4 gerou uma menor quantidade de hidrocarbonetos, o que pode estar associado à presença em maior quantidade de Fe, Zn, Ca, Ti. Segundo Shao *et al.* (2010), a presença de Fe e Zn inibem a decomposição da parte orgânica, enquanto a de Ti é responsável pela redução no tempo de pirólise. Esse último pode ter favorecido a obtenção de uma maior variedade de compostos para a C4. De acordo com Kuan *et al.* (2013) e Park *et al.* (2010), a presença de Ca reduz o rendimento em bio-óleo, porém aumenta a produção de H<sub>2</sub>, o que pode ter reduzido os percentuais de hidrocarbonetos obtidos na C4 em relação a C3.

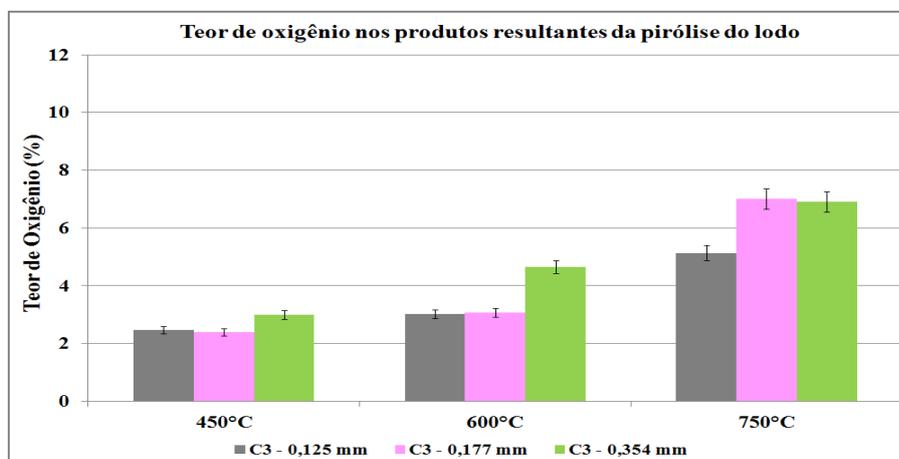
A umidade, maior para as amostras da C3 em relação à C4, pode ter favorecido a elevada produção de CO<sub>2</sub>, conforme mostras as Equações 2-5 (seção 2.8.1). Conforme citado por Manara e Zabaniotou (2012) e Zhang *et al.* (2011), o lodo com maior quantidade de água, favorece a produção de gases, principalmente H<sub>2</sub> e, também pode ter favorecido a ocorrência de reações durante as transformações primárias e secundárias do processo de pirólise, conforme descrito por Yin (2012).

A granulometria em malha de 120 mesh (0,125 mm) deveria apresentar menor percentual principalmente em hidrocarbonetos já que contém menor quantidade de matéria orgânica em relação às demais granulometrias. Porém, pelas Figuras 38 e 39, é possível observar que o resultado obtido foi o inverso, indicando que pode ter ocorrido influência da granulometria durante o processo de pirólise, conforme descrito por Akhtar e Amin (2012) e Park *et al.* (2010).

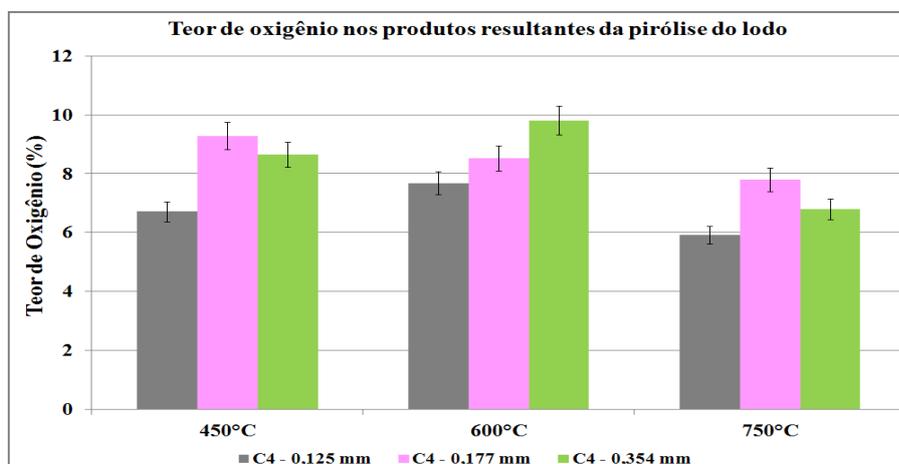
De acordo com estes autores, o tamanho das partículas é considerado um fator importante no rendimento e propriedades do líquido produzido; e na redução dos problemas relacionados à transferência de calor. Isso porque, partículas menores tendem a aquecer

rapidamente e, portanto, atingem uma temperatura média mais elevada contribuindo com um tempo menor para a devolatilização da matéria orgânica.

O produto pirolítico do lodo referente ao período chuvoso (C3) apresentou menor teor de oxigênio nas 3 granulometrias em relação às amostras coletadas em período de estiagem (C4), da mesma forma como encontrado para a C1 (período chuvoso) em relação à C2 (período de estiagem). Para as amostras da C3 (120, 80 e 45 mesh) os menores valores foram a 450 °C e os maiores a 750°C. Para as da C4 (120, 80 e 45 mesh) esses valores foram menores a 750 °C, como pode ser observado nas Figuras 40 e 41. Lembrando novamente que o CO<sub>2</sub> não foi considerado nos cálculos do percentual de oxigênio.



**Figura 40.** Teor de oxigênio nos produtos pirolíticos das amostras referentes à C3 nas temperaturas de 450°C, 600°C e 750°C.



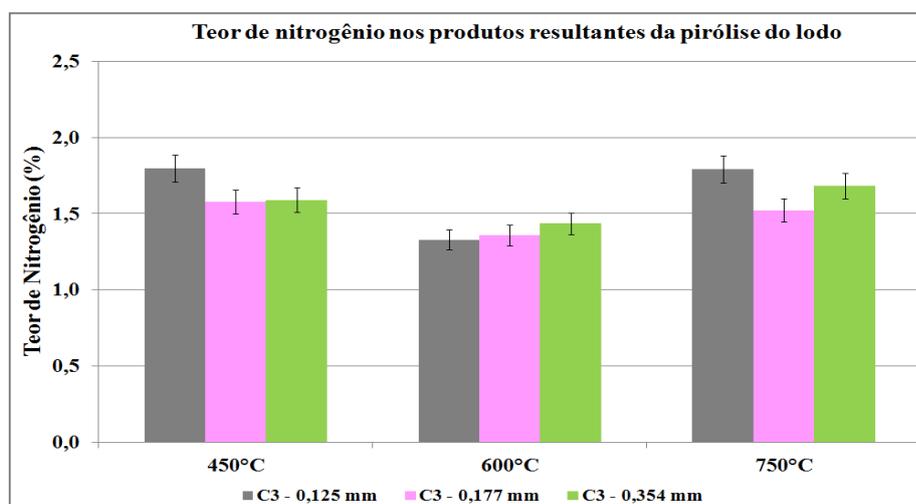
**Figura 41.** Teor de oxigênio nos produtos pirolíticos das amostras referentes à C4 nas temperaturas de 450°C, 600°C e 750°C.

Analisando a Figura 38, observou-se uma menor produção de compostos oxigenados a 450 °C. Esses valores foram maiores a 600°C e 750 °C, principalmente para as amostras em malha de 80 e 45 mesh, de acordo com os resultados apresentados na Figura 40 para teor de oxigênio. Na Figura 41, também foi possível observar que as amostras em malha de 80 e 45 mesh, apresentaram maior percentual de produtos oxigenados em relação à de 120 mesh.

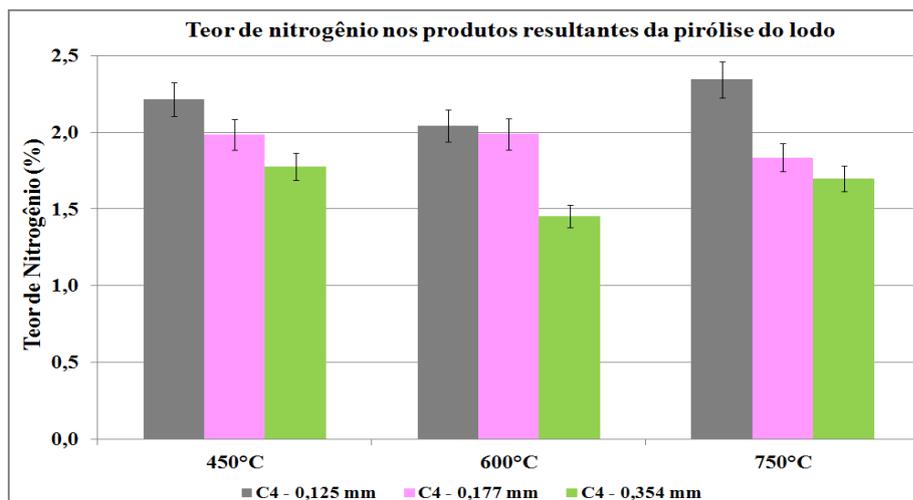
Isso pode ter acontecido por influência de resíduos vegetais presentes em maior quantidade nas maiores granulometrias (0,177 mm e 0,354 mm), principalmente na C4, pois segue o que é descrito em trabalhos com pirólise de biomassas vegetais (BU *et al.*, 2012; LU *et al.*, 2011; TSAI *et al.*, 2006). Estes autores associam a obtenção principalmente de compostos fenólicos a estes tipos de materiais com maior rendimento em temperaturas abaixo de 700°C.

Conforme citado na seção anterior, a redução na quantidade de oxigênio das amostras da C3 pode estar associada com a ocorrência de reações de desoxigenação resultando em uma elevada quantidade de CO<sub>2</sub> observado nos produtos, principalmente a 450°C. A menor obtenção de ácidos coincidiu com elevado percentual de CO<sub>2</sub>, sugerindo a ocorrência de reações de descarboxilação como acontece na pirólise de triglicerídeos (KUBICKOVA; KUBICKA, 2010).

Com os percentuais obtidos para os produtos contendo nitrogênio, foram construídos os gráficos apresentados nas Figuras 42 e 43. Para a C3, os maiores valores foram obtidos a 450°C e 750 °C, sendo estes bastante próximos (Figura 42). Os menores valores foram obtidos a 600°C em todas as granulometrias.



**Figura 42.** Teor de nitrogênio nos produtos pirolíticos das amostras referentes à C3 nas temperaturas de 450°C, 600°C e 750°C.

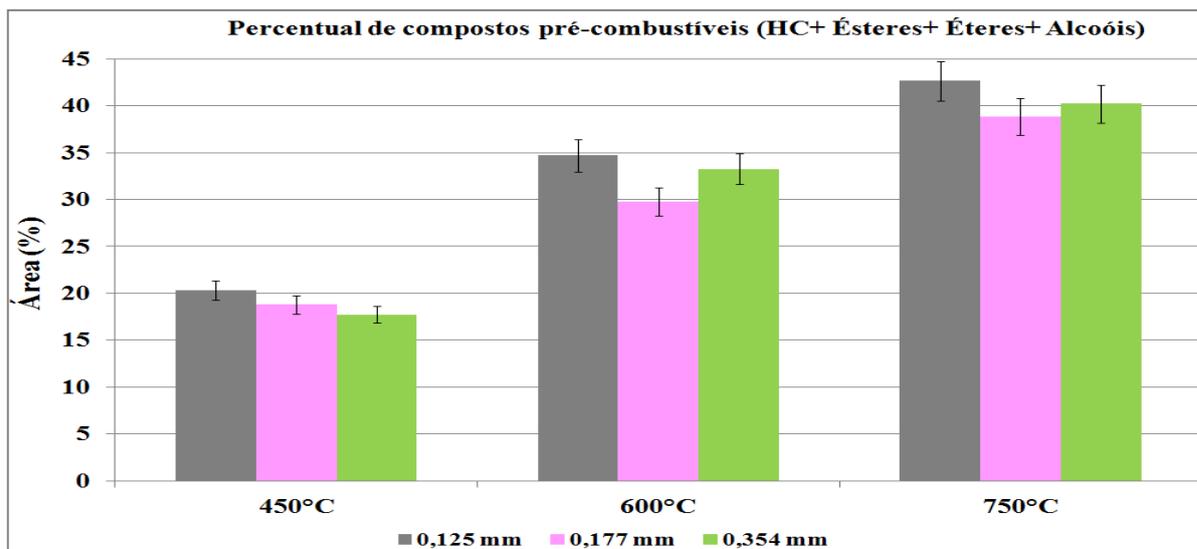


**Figura 43.** Teor de nitrogênio nos produtos pirolíticos das amostras referentes à C4 nas temperaturas de 450°C, 600°C e 750°C.

As amostras em malha de 120 e 45 mesh (C4), apresentaram maiores valores a 450°C e 750°C, sendo próximos da mesma forma com observado para a C3. Os menores percentuais de nitrogênio para estas granulometrias também ocorreu a 600°C. A amostra em malha de 80 mesh, apresentou comportamento diferente das demais, os valores foram próximos a 2% para sendo 1,98% e 1,99% para 450 °C e 600°C, enquanto que o menor valor foi 1,8% a 750°C, como mostra a Figura 43.

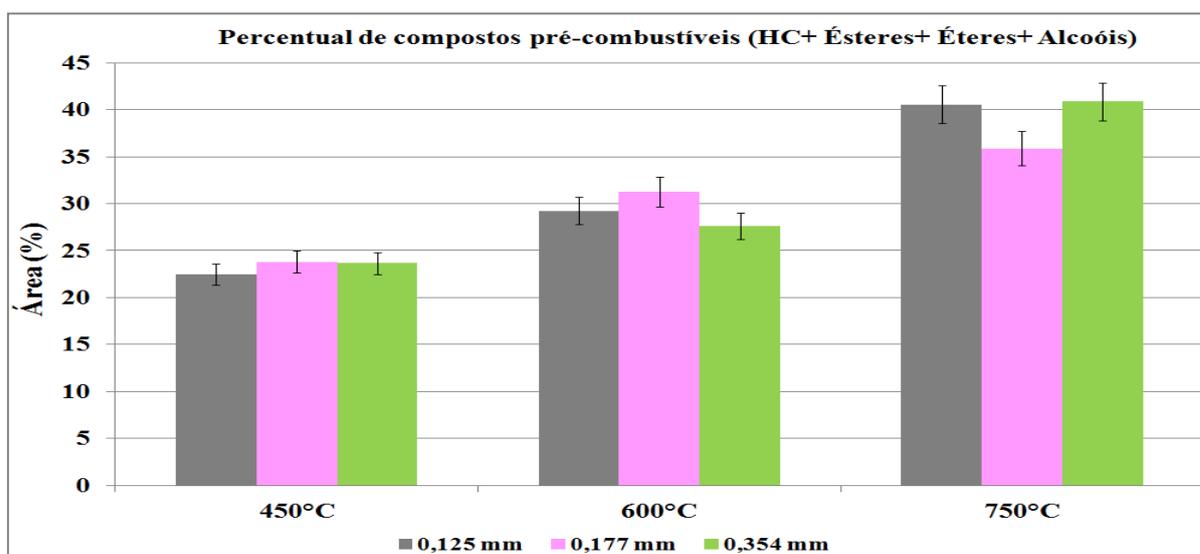
Somando as áreas percentuais para os hidrocarbonetos, alcoóis, éteres e ésteres para as 3 granulometrias a 450°C, 600°C e 750°C, foram construídos os gráficos representados nas Figuras 44 e 45 para as coletas 3 e 4, respectivamente. Assim como para a coleta 1, elas apresentaram maior rendimento para precursores de biocombustíveis com o aumento da temperatura (750°C), conforme encontrado por Sánchez *et al.* (2009) que estudou o efeito da temperatura sobre os produtos obtidos através da pirólise de lodo.

Pela Figura 44 foi possível observar que a amostra C3 – 0,177 mm (80 mesh) apresentou menores percentuais de compostos precursores de biocombustíveis a 600°C e 750°C em relação às de 120 e 45 mesh. Isto pode ter acontecido devido a maior quantidade de Ca presente nesta amostra em comparação com as outras, sendo 14,33% contra 12,28% e 12,29% para as de 45 e 120 mesh, respectivamente, reforçando o que foi citado anteriormente. Esse percentual para o cálcio pode ter influenciado na obtenção de resultados próximos para as amostras de 120 e 45 mesh nestas mesmas temperaturas, visto que a quantidade de matéria orgânica e umidade entre estas são diferentes.



**Figura 44.** Percentual de pré-combustíveis (HC + álcool + éster + éter) obtidos a partir da pirólise rápida das amostras C3 em malhas de 120, 80 e 45 mesh a 450°C, 600°C e 750°C.

Sendo: HC = hidrocarbonetos.



**Figura 45.** Percentual de pré-combustíveis (HC + álcool + éster + éter) obtidos a partir da pirólise rápida das amostras C4 em malhas de 120, 80 e 45 mesh a 450°C, 600°C e 750°C.

Sendo: HC = hidrocarbonetos.

Para as amostras referentes à C4, observou-se um menor rendimento para os compostos precursores de biocombustíveis obtidos com granulometria em malha de 120 mesh (0,125 mm) a 450°C e 600°C. A 750°C o percentual de compostos precursores de biocombustíveis foi próximo ao de 0,354 mm, mesmo com maior obtenção de

hidrocarbonetos em relação a esta última na mesma temperatura. Isto pode ter ocorrido por influência de Ca e K, visto que amostra em malha de 120 mesh apresentou maior percentual destes elementos em relação às demais granulometrias durante as análises de EDX.

Assim como para as coletas 1 e 3, a 4 forneceu melhores resultados a 750 °C em todas as granulometrias, sendo os valores mais baixos a 450°C. Com as amostras pertencentes à coleta 3 (período chuvoso), foram obtidos os maiores percentuais para os pré-combustíveis: 42,6 % em malha de 120 mesh, 38,8 % para a de 80 mesh e 40,2 % para 45 mesh, todos a 750°C. Da mesma forma como foi verificado para a coleta 1, também no período chuvoso.

A coleta 4, apresentou valores um pouco menores em relação a coleta 3, embora como citado anteriormente, há indícios de influências devido a alguns fatores como: presença de metais e umidade. Além disto, a diferença entre a quantidade de matéria orgânica entre estas coletas não foi significativa, sendo a maior em torno de 7,5 % para as amostra em malha de 120 mesh.

Os percentuais de hidrocarbonetos e compostos pré-combustíveis para a coleta 2, não foram próximos aos percentuais obtidos nas demais coletas, sendo maior o percentual em precursores de biocombustíveis apenas a 450°C, em torno de 15,2 %. Isto pode ter acontecido em razão da baixa quantidade de matéria orgânica e maior presença de metais em relação à coleta 1 (AGRAFIOTI *et al.*, 2013; POKORNA *et al.*, 2009; SHAO *et al.*, 2010).

Além disto, a variabilidade decorrente da heterogeneidade da amostra e sua possível degradação também podem ter contribuído para os resultados obtidos. Este fato pode ser observado pela diferença existente entre a intensidade das bandas obtidas com o infravermelho da amostra peneirada e original (Figura 26).

No geral, foi possível comprovar o maior rendimento de compostos precursores de biocombustíveis para as amostras coletadas em período chuvoso (C1 - 0,125 mm e C3 - 0,125 mm) a 750°C, conforme dados reportados na literatura (SANCHÉZ *et al.*, 2009). De acordo com Akhtar e Amin (2012), a eficiência do processo de conversão da biomassa aumenta com a temperatura. Em elevadas temperaturas, há um maior fornecimento de energia necessária para quebrar ligações entre os compostos presentes na biomassa.

Também foi possível verificar alterações nos resultados esperados, o que pode ser atribuído à influência de alguns fatores como: presença de metais, umidade, tamanho das partículas e composição da biomassa, conforme citado por Akhtar e Amin (2012), Fonts *et al.* (2012) e Manara; Zabaniotou (2012). A coleta 1 apresentou maior percentual de matéria

orgânica, menor de metais (Ca, K, Ti, Zn) em relação à coleta 2, produzindo uma maior quantidade de compostos pré-combustíveis.

As amostras da coleta 3 apresentaram percentuais de matéria orgânica um pouco menor do que as da coleta 4, porém forneceram maiores percentuais em compostos pré-combustíveis, provavelmente por possuírem menor quantidade de metais citados como interferentes no processo de pirólise (SHAO *et al.*, 2010; PARK *et al.*, 2010).

A diferença entre os produtos obtidos também pode ter ocorrido devido a composição da biomassa, podendo ser observada pela intensidade das bandas apresentadas nos espectros de infravermelho (AKHTAR; AMIN, 2012; FONTS *et al.*, 2012). Estes dados sugeriram que as amostras referentes às coletas 3 e 4 teriam maiores chances de gerar uma variedade maior de compostos em relação às coletas 1 e 2.

A granulometria também foi um fator que influenciou o processo de pirólise, conforme citado por Akhtar e Amin (2012), Fonts *et al.* (2012) e Park *et al.* (2010). De acordo com estes autores menores partículas facilitam a transferência de calor e, conseqüentemente, a volatilização dos compostos.

Neste estudo, as coletas 3 e 4 apresentaram maior rendimento para as granulometrias de 0,125 mm e 0,354 mm. Porém como o sistema Py-GC/MS não permite a separação das fases líquida, sólida e gasosa; a amostra com partículas menores (0,125 mm) pode ter formado mais compostos gasosos em relação a de 0,354 mm, o que pode ter contribuído para a obtenção de maiores percentuais de compostos em relação às demais granulometrias. Embora muitos trabalhos como o de Cao *et al.* (2010), Shao *et al.* (2010), Thipkhunthod *et al.* (2006) e Zhang *et al.* (2013) tenham utilizado partículas entre 0,106 mm e 0,250 mm para analisar o processo de pirólise do lodo de esgoto na obtenção da fração líquida.

### **4.3.3 Compostos Obtidos e Possíveis Aplicações**

#### *4.3.3.1 Compostos Nitrogenados*

Entre os compostos obtidos inclusos neste grupo, estão as amidas, aminas, nitrilas e aromáticos, sendo estes três últimos produzidos em maior quantidade durante as pirólises,

conforme reportado por Zhang *et al.* (2013). Ainda de acordo com estes autores, estes três grupos de compostos são responsáveis pela produção de gases HCN e NH<sub>3</sub>.

Segundo Cao *et al.* (2010), Cao *et al.* (2013) e Zuo *et al.* (2013), a obtenção de compostos contendo nitrogênio em sua estrutura é atribuída aos aminoácidos, principais constituintes das proteínas. Na Tabela 23 estão reunidos os principais compostos nitrogenados obtidos durante as pirólises das amostras (C1, C2, C3 e C4) e reportados pela literatura.

**Tabela 23** – Principais compostos nitrogenados obtidos neste trabalho e reportados pela literatura.

Composto	F.M./ P.M. (g/mol)	Referência
Acetamida	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO / 59	[1]
Hexadecanoamida	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> NO / 255	[4]
Pirrol	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N / 67	[8]
Metil 1H-Pirrol (isômeros)	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N / 81	[4], [5]
Indol	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N / 117	[3], [7]
3-metil 1H-Indol	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N / 131	[4]
Piridina	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N / 79	[2], [5], [8]
4-metil piridina	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N / 93	[7]
5,10-Dietóxi-2,3,7,8-tetrahidro-1H,6H-dipirrol [1,2-a;1',2'-d] pirazina	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O / 250	[9]
2-Acetil-1,4,5,6-tetrahidropiridina	C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> NO / 125	[5]
3-metil butano nitrila	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N / 83	[4]
Benzeno nitrila	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N / 117	[7]
Benzeno-propano nitrila	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N / 131	[4], [5]
Pentadecano nitrila	C <sub>15</sub> H <sub>29</sub> N / 223	[1]
Hexadecano nitrila	C <sub>16</sub> H <sub>31</sub> N / 237	[2], [6]

Sendo: [1] Cao *et al.* (2010), [2] Domínguez *et al.* (2005), [3] Jindarom *et al.* (2007), [4] Sánchez *et al.* (2009), [5] Tsai *et al.* (2009), [6] Yang *et al.* (2013), [7] Zhang *et al.* (2011), [8] Zhang *et al.* (2013), [9] Zuo *et al.* (2013).

De acordo com Cao *et al.* (2010), Pokorna *et al.* (2009), Zuo *et al.* (2013) os compostos nitrogenados, inclusive os heterocíclicos, produzidos a partir da pirólise do lodo de esgoto, podem ser purificados e utilizados como matéria prima para obtenção de novos produtos, compensando os gastos com o tratamento deste resíduo.

Além disto, segundo Zhang *et al.* (2013), controlando a formação destes compostos durante as reações secundárias no processo de pirólise, é possível reduzir a quantidade de gases HCN e NH<sub>3</sub>, permitindo a obtenção de gases combustíveis de melhor qualidade.

Estudos como o de Izhar *et al.* (2012), reportaram estudos sobre remoção de nitrogênio do bio-óleo produzido através da pirólise rápida do lodo de esgoto. A remoção desses compostos com o xileno como solvente apresentou foi 3 a 4 vezes maior em relação a outros solventes orgânicos. O uso do catalisador a base de NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> também mostrou-se eficiente em relação à remoção de nitrogênio presente como heteroátomo nos compostos.

#### 4.3.3.2 Compostos Aromáticos Oxigenados

Entre os compostos produzidos, estão inclusos neste grupo os fenóis, furanos e seus derivados. Na Tabela 24 estão reunidos os principais compostos aromáticos oxigenados produzidos durante as pirólises das amostras (C1, C2, C3 e C4) e reportados pela literatura.

**Tabela 24** – Principais compostos oxigenados obtidos neste trabalho e reportados pela literatura.

Composto	F.M./ P.M. (g/mol)	Referência
Dimetil-furano (isômeros)	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O / 96	[7]*
Furfural	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> / 96	[4]*, [11]*
Fenol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O / 94	[1]*, [3], [8], [10], [12]
Metil-fenol (isômeros)	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O / 108	[2], [3], [5] – [8], [10], [12]
2,3 dihidro-benzofurano	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O / 120	[6], [7]*
Etil-fenol (isômeros)	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O / 122	[1]*, [7]*, [9]
2-metóxi 4-vinilfenol	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> / 150	[7]*
2,6 dimetóxi fenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> / 154	[1]*, [12]
2-metóxi 5-(1-propenil) fenol	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> / 164	[1]*, [7]*

\* Trabalhos com pirólise de biomassa vegetal. Sendo: [1]\* Bu *et al.* (2012), [2] Domínguez *et al.* (2005), [3] Jindarom *et al.* (2007), [4]\* Lu *et al.* (2009), [5] Sánchez *et al.* (2009), [6] Tian *et al.* (2011), [7]\* Tsai *et al.* (2006), [8] Tsai *et al.* (2009), [9] Yang *et al.* (2013), [10] Zhang *et al.* (2011), [11]\* Zhu *et al.* (2010), [12] Zuo *et al.* (2013).

Conforme citado por Fonts *et al.* (2009) e Zhang *et al.* (2011), uma parte do lodo é constituída por celulose. Diante disso, foi possível observar a presença de produtos pirólíticos derivados da mesma, principalmente fenóis (e seus derivados), furfural (derivado do furano), conforme citados em artigos sobre pirólise de lodo de esgoto e artigos com pirólise de biomassa vegetal (BU *et al.*, 2012; LU *et al.*, 2011; ZHU *et al.*, 2010; TSAI *et al.*, 2006).

Segundo Sánchez *et al.* (2009) além das possíveis reações de Diels-Alder (Equações 8-10), os compostos fenólicos podem contribuir para a formação de hidrocarbonetos poliaromáticos durante as transformações secundárias do processo de pirólise.

Alguns trabalhos como o de Bu *et al.* (2012) e Vieira *et al.* (2011), citam que compostos fenólicos produzidos apresentam valor agregado, até porque produtos industriais que utilizam esses compostos em seu processo de produção estão associados a custos relativamente altos. Os fenóis obtidos do processo de pirólise de biomassa podem ser empregados para a síntese de resinas polifenólicas (em substituição aos fenóis derivados do petróleo), solventes e fármacos.

#### 4.3.3.3 Cetonas e Aldeídos

A variedade de cetonas e aldeídos obtidos com a pirólise das amostras referentes às coletas 1, 2, 3 e 4 foi relativamente baixa. A diferença entre elas foi o valor da área percentual desses compostos, sendo maior para as amostras referentes à coleta 4. Os artigos reportados na literatura citam a obtenção de aldeídos e cetonas nos produtos de pirólise, mas poucos detalharam os compostos produzidos.

As amostras permitiram a identificação de cetonas cíclicas como metil-ciclopentanona e 3-metil 1,2- ciclopentanodiona, conforme citado 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). A lista completa com todos os produtos obtidos neste trabalho está no APÊNDICE D.

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. Porém, os artigos encontrados na literatura apenas citam a obtenção de aldeídos entre os produtos de

pirólise, mas não apresentam os compostos. O único aldeído citado foi o hexadecanal por Jindarom *et al.* (2007).

#### 4.3.3.4 Ácidos Carboxílicos

De acordo com Pokorna *et al.* (2009), assim como os compostos nitrogenados, os ácidos carboxílicos possuem valor agregado. Eles podem ser aplicados na produção de novos produtos químicos ou transformados em hidrocarbonetos através de reações de descarboxilação. Esterificação também é outra opção. A Tabela 25 apresenta os principais ácidos carboxílicos obtidos durante as pirólises das amostras (C1, C2, C3 e C4) e reportados pela literatura.

**Tabela 25** – Principais ácidos carboxílicos obtidos e reportados pela literatura.

Composto	F.M./ P.M. (g/mol)	Referência
Ácido acético	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> / 60	[4]*, [6]
Ácido 2-metil butanóico	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> / 102	[6]
Ácido octanóico	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> / 144	[6]
Ácido undecanóico	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> / 186	[2]
Ácido dodecanóico	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> / 200	[5]
Ácido tetradecanóico	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> / 228	[1], [3], [5]
Ácido pentadecanóico	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> / 242	[3], [5]
Ácido octadecanóico	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> / 284	[2], [5]

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

O ácido acético se faz presente em grande quantidade como produto da pirólise de biomassa lignocelulósica. Entre os ácidos carboxílicos obtidos, o acético e o fórmico apresentam-se em maior quantidade, sendo responsáveis pela acidez do bio-óleo produzido neste tipo de biomassa. No caso do lodo de esgoto, esse composto é obtido em pequena quantidade. A maior quantidade de ácidos produzidos é de cadeia longa, normalmente de C<sub>14</sub> – C<sub>18</sub>, conforme descrito na literatura (POKORNA *et al.*, 2009; SANCHÉZ *et al.*, 2009; TSAI *et al.*, 2009). Neste estudo, as maiores áreas percentuais foram obtidas para ácidos a partir de C<sub>14</sub>.

#### 4.3.3.5 Alcoóis, Ésteres e Éteres

Compostos como alcoóis, ésteres e éteres são conhecidos como pré-combustíveis, pois podem ser transformados em hidrocarbonetos através de reações simples como desidratação. Juntamente com os hidrocarbonetos, eles formam a fração de grande interesse do bio-óleo.

Zuo *et al.* (2013) encontrou alcoóis com 7 átomos de carbono como o 2,2 dimetil pentanol e o metil 2-ciclohexen-1-ol. Sánchez *et al.* (2009) e Tsai *et al.* (2006), encontraram o 2-furanmetanol (C<sub>6</sub>) como produto da pirólise de lodo no primeiro caso e de casca de arroz, bagaço de cana e casca de coco no segundo, sendo um álcool aromático, diferente dos encontrados por Zuo *et al.* (2013) que trabalhou com pirólise de lodo, porém com alta quantidade de cinzas.

Neste estudo, foi encontrada uma variedade maior de alcoóis. Em geral, foram obtidos compostos na faixa de C<sub>4</sub> – C<sub>20</sub>, sendo os compostos entre C<sub>15</sub> e C<sub>18</sub> como o 3,7,11 trimetil dodecanol (C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>O) e o octadecanol (C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>O), produzidos em maior quantidade. Essa variação entre os compostos obtidos e os reportados na literatura pode estar associada à composição e características do lodo, que segundo Akhtar e Amin (2012) é um fator que influencia nos compostos produzidos através da pirólise.

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 dimétoxi-fenol, por exemplo. As amostras referentes às coletas 3 e 4 produziram a 450°C o éter heterocíclico 1,4 dioxano, que geralmente é obtido da desidratação do dietileno glicol.

Os ésteres obtidos em maior quantidade nas pirólises de todas as amostras foram o metil hexadecanoato e o metil octadecanoato com 17 e 19 átomos de carbono, respectivamente; conforme encontrado nos trabalhos de Domínguez *et al.* (2005) e Jindarom *et al.* (2007).

#### 4.3.3.6 Hidrocarbonetos

Além de serem destinados para uso como biocombustíveis, geralmente esses compostos são empregados como solventes e matéria-prima nas indústrias. Comparando a lista completa de compostos obtidos neste estudo (APÊNDICE D) com os reportados nos trabalhos de Domínguez *et al.* (2005), Jindarom *et al.* (2007), Sánchez *et al.* (2009), Tian *et*

*al.* (2011) e Zhang *et al.* (2011), foi possível observar que a pirólise do lodo de esgoto forneceu uma maior quantidade de hidrocarbonetos de cadeia linear em relação a esses trabalhos, contribuindo para um melhor aproveitamento dos produtos pirolíticos e reduzindo custos associados à quebra de ligações para obtenção de hidrocarbonetos lineares, por exemplo.

Entre os hidrocarbonetos obtidos estão os alcanos, alcenos (em menor quantidade), aromáticos e esteróides como o colesteno e colestadieno, como mostra a Tabela 26.

**Tabela 26** – Principais hidrocarbonetos obtidos neste trabalho e reportados pela literatura. (Continua)

<b>Composto</b>	<b>F.M./ P.M. (g/mol)</b>	<b>Referência</b>
Benzeno	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> / 78	[1] – [3]
Tolueno	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> / 92	[1] – [5]
Heptano	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> / 100	[2], [4]
Estireno	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> / 104	[1] – [4]
Etil-benzeno	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> / 106	[1], [3], [4]
p-Xileno	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> / 106	[2], [3], [6]
Naftaleno	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> / 128	[2] – [4], [7]
Deceno	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> / 140	[1], [2]
Undeceno	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> / 154	[1], [2]
Dodeceno	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> / 168	[1] – [3]
Dodecano	C <sub>11</sub> H <sub>26</sub> / 170	[1], [2], [4]
Trideceno	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> / 182	[1] – [3]
Tridecano	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> / 184	[1], [2], [4], [6]
Tetradecano	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> / 198	[1] – [6]
Nonil-benzeno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> / 204	[4]
Pentadecano	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> / 212	[1] – [6]
Pentadeceno	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> / 210	[1] – [3], [5]
Hexadeceno	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> / 224	[1] – [3], [5]
Hexadecano	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> / 226	[3], [4], [6]
Octadeceno	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> / 252	[1] – [3]
Octadecano	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> / 254	[1], [2], [4]

**Tabela 26** – Continuação.

<b>Composto</b>	<b>F.M./ P.M. (g/mol)</b>	<b>Referência</b>
Eicoseno	$C_{20}H_{40}$ / 280	[2]
Eicosano	$C_{20}H_{42}$ / 282	[2], [4]
Heneicosano	$C_{21}H_{44}$ / 296	[4]
Colesteno	$C_{27}H_{46}$ / 370	[1] – [3]
Colestadieno	$C_{27}H_{44}$ / 370	[1] – [3]

Sendo: [1] Domínguez *et al.* (2005), [2] Jindarom *et al.* (2007), [3] Sánchez *et al.* (2009), [4] Tian *et al.* (2011), [5] Tsai *et al.* (2009), [6] Yang *et al.* (2013), [7] Zhang *et al.* (2011).

## 5 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Diante do que foi citado em alguns trabalhos reportados pela literatura e a fim de fornecer um estudo mais detalhado sobre o processo de pirólise como alternativa para a destinação do lodo de esgoto, foram feitas algumas sugestões para futuros trabalhos. Para isto, foram levados em consideração os principais interferentes do processo, conforme citado nas revisões feitas por Akhtar e Amin (2012), Fonts *et al.* (2012), Fytli e Zabaniotou (2008), Manara e Zabaniotou (2012) e Tyagi e Lo (2013a).

Como a quantidade de matéria orgânica de um lodo decorrente de processo anaeróbio é diferente do aeróbio: 60-80% para o lodo primário, 70% para o ativado e 40-50% para o digerido (Pokorna *et al.*, 2009), propõe-se o desenvolvimento de um estudo comparativo entre os produtos pirólíticos desses resíduos e a posterior comparação com os trabalhos citados na literatura.

Outra forma de testar e comparar os compostos gerados, seria utilizar o lodo úmido do reator UASB, por exemplo, com o lodo do leito de secagem para comprovar o que foi dito por Yin *et al.* (2012) e Zhang *et al.* (2011), que o vapor de água gerado durante a pirólise funciona como catalisador em algumas reações.

Outro ponto interessante seria o uso de catalisadores visando melhoria na qualidade dos produtos obtidos como redução de compostos oxigenados, nitrogenados e produção de hidrocarbonetos mais leves e com cadeia linear. Associado a isto, poderiam ser testados e comparados os produtos pirolíticos após remoção ou redução de metais do material original, conforme estudou Shao *et al.* (2010). Desta forma, a influência da presença de metais poderia ser melhor observada.

Caso o sistema disponível para o estudo do processo de pirólise continuasse sendo através de um micropirolisador (Py-GC/MS), poderiam ser aplicados solventes orgânicos para tentar remover a parte orgânica do material bruto e, em seguida, realizar os testes sugeridos (pirólise térmica e catalítica, remoção de resíduos inorgânicos, etc). Neste caso, o ideal seria realizar calibrações no GC/MS com os padrões adequados, conforme sugerido por Lu *et al.* (2011). E se o sistema de pirólise permitir a separação das 3 fases de produtos, estes poderiam ser analisados separadamente permitindo uma melhor compreensão sobre o processo e a composição referente a cada fase.

## 6 CONCLUSÕES

Os principais produtos formados através da pirólise das coletas 1 e 2 (0,125 mm) foram hidrocarbonetos na faixa de C<sub>4</sub>-C<sub>23</sub>, ácidos carboxílicos, aromáticos oxigenados e nitrogenados e CO<sub>2</sub>. Os melhores resultados obtidos vieram das análises do lodo coletado em período chuvoso (C1): menor acidez, maior percentual de hidrocarbonetos (19,3% a 750°C) e menor teor de oxigênio e nitrogênio que foram 3,5% a 750°C e 0,50% a 600°C, respectivamente. Essa amostra apresentou maior percentual de matéria orgânica (25,3%) e menor percentual de metais em relação à coleta em período de estiagem (C2). A diferença observada entre elas pode ter acontecido principalmente devido à influência de metais como Ca, K, Ti e Zn; e teor de matéria orgânica.

As amostras referentes à coleta 3 (período chuvoso) também apresentaram maiores percentuais de hidrocarbonetos a 750°C nas 3 granulometrias analisadas em relação à coleta 4, sendo 37,5% para a granulometria em torno de 0,125 mm, 34,7% para a de 0,177 mm e 35,9% para a de 0,354 mm. A obtenção de ácidos carboxílicos também foi menor, assim como os percentuais de oxigênio e nitrogênio nos produtos pirolíticos que foram menores a 450 °C no primeiro caso (2,5% para 0,125 mm, 2,4% para 0,177 mm e 3,0% para 0,354 mm) e no segundo caso, a 600°C sendo 1,33%, 1,36% e 1,43%, respectivamente.

As amostras da coleta 4 (período de estiagem) mesmo apresentando maiores percentuais de matéria orgânica, forneceram menor rendimento em hidrocarbonetos. Embora, assim como as amostras da coleta 3, foram obtidos melhores resultados a 750°C em todas as granulometrias (37,3%, 30,4% e 35,5%). Influências decorrentes da quantidade de metais e teor de umidade nas amostras podem ter contribuído para a diferença entre os resultados da C3 e C4, embora esses valores tenham sido pequenos. Além disto, os percentuais de oxigênio foram menores também a 750°C, sendo 5,9%, 7,8% e 6,8% para as granulometrias obtidas em malhas de 120, 80 e 45 mesh. Assim como as amostras da C3, esta apresentou menores percentuais para nitrogênio nos produtos de pirólise a 600°C (2,04%, 1,98% e 1,45%).

A granulometria também foi um fator que influenciou na obtenção dos produtos de pirólise. As menores granulometrias favoreceram a transferência de calor e permitiram a produção de mais compostos mesmo estas apresentando menores percentuais de matéria orgânica em relação as outras. Para a coleta 3, com partículas em torno de 0,125 mm foram obtidos 42,6% em compostos pré-combustíveis contra 38,8% para 0,177 mm e 40,2% para

0,354 mm, todos a 750 °C. Da mesma forma, a amostra com menor granulometria da coleta 4 apresentou melhores resultados sendo 40,5% para 0,125 mm, 35,9% para 0,177 mm e 40,8% para 0,354 mm, na mesma temperatura.

Com isto, pode-se dizer que a pirólise rápida do lodo decorrente do tratamento anaeróbio de esgoto doméstico coletado em período chuvoso apresentou melhores resultados, principalmente em relação a obtenção de hidrocarbonetos e compostos pré-combustíveis. De modo geral, o processo de pirólise deste material apresenta-se como uma alternativa em potencial para a questão da destinação desse resíduo, visto que foi possível obter compostos que permitem aplicá-los como fonte de energia renovável ou como matéria-prima para diversos fins nas indústrias químicas.

O emprego desta técnica poderia reduzir os custos com a destinação e disposição destes resíduos, visto que os produtos obtidos apresentam valor agregado e podem ser reutilizados. Além disto, a preocupação com a contaminação do solo por compostos tóxicos e agentes patogênicos decorrentes da diposição em aterros ou uso agrícola seria reduzida.

## 7 REFERÊNCIAS

- AGRAFIOTI, E.; BOURAS, G.; KALDERIS, D.; DIAMADOPOULOS, E. Biochar production by sewage sludge pyrolysis. **Journal of Analytical Applied Pyrolysis**, v. 101, p. 72-78, 2013.
- AIYUK, S; FORREZ, I; LIEVEN, DE K.; VAN HAANDEL, A.; VERSTRAETE, W. Anaerobic and complementary treatment of domestic sewage in regions with hot climates - A review. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 2225-2241, 2006.
- 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, p. 5101-5109, 2012.
- ANDREOLI, C. V.; LARA, A. I.; FERREIRA, A. C.; BONNET, B. R. P.; PEGORINI, E. S. A gestão dos biossólidos gerados em estações de tratamento de esgoto doméstico. **Engenharia e Construção**, v. 24, p.18-22, 1998.
- ANTOLÍN, M. C.; MURO, I.; SÁNCHEZ-DÍAZ, M. Sewage sludge application can induce changes in antioxidant status of nodulated alfalfa plants. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 73, p. 436-442, 2010.
- ASTM D2216-98, **Standard Test Method for Laboratory Determination of Water (Moisture) Content of Soil and Rock by Mass**, ASTM, USA, 2005.
- AZIZ, S. M. A.; WAHI, R.; NGAINI, Z.; HAMDAN, S. Bio-oils from microwave pyrolysis of agricultural wastes. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 744-750, 2013.
- AZUARA, M.; FONTS, I.; BARCELONA, P.; MURILLO, M. B.; GEA, G. Study of catalytic post-treatment of the vapours from sewage sludge pyrolysis by means of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Fuel**, v. 107, p. 113-121, 2013.
- BALAT, M.; BALAT, M.; KIRTAY, E.; BALAT, H. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. **Energy Conversion and Management**, v. 50, p. 3147- 3157, 2009.
- BELLA, G.; MANNINA, G.; VIVIANI, G. An integrated model for physical-biological wastewater organic removal in a submerged membrane bioreactor: Model development and parameter estimation. **Journal of Membrane Science**, v. 322, p. 1-12, 2008.
- BRASIL. **Lei Federal N° 11.445 de 5 de Janeiro de 2007**. Disponível em: < [www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2007-2010/2007/lei/111445.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2007/lei/111445.htm)> Acesso em: 02 Nov 2013.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Lei N° 12.305 de 2 de Agosto de 2010**. Disponível em: < [www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm/codlegi=636](http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm/codlegi=636)> Acesso: 06 Nov. 2013.
- 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.

- CALVO, A. I.; TARELHO, L. A. C.; TEIXEIRA, E. R.; ALVES, C.; NUNES, T.; DUARTE, M.; COZ, E.; CUSTODIO, D.; CASTRO, A.; ARTIÑANO, B.; FRAILE, R. Particulate emissions from the co-combustion of forest biomass and sewage sludge in a bubbling fluidised bed reactor. **Fuel Processing Technology**, v. 114, p. 58-68, 2013.
- CAO, J. P.; LI, L. Y.; MORISHITA, K.; XIAO, X. B.; ZHAO, X. Y.; WEI, X. Y.; TAKARADA, T. Nitrogen transformations during fast pyrolysis of sewage sludge. **Fuel**, v. 104, p. 1-6, 2013.
- 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.
- CAO, Y.; PAWLOWSKI, A. Sewage sludge-to-energy approaches based on anaerobic digestion and pyrolysis: Brief overview and energy efficiency assessment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 1657-1665, 2012.
- CARVALHO, R. S. L. **Estudo da pirólise rápida da palha de cana-de-açúcar para a produção de bio-óleo**. Monografia de Graduação. Recife, PE: Universidade Federal de Pernambuco, 2011. 74 p.
- CENBIO, Centro Nacional de Referência em Biomassa, 2002. **Comparação entre tecnologias de gaseificação de biomassa existentes no Brasil e no exterior e formação de recursos humanos na Região Norte**. Disponível em: < [http://cenbio.iee.usp.br/download/publicacoes/Estado\\_da\\_Arte.pdf](http://cenbio.iee.usp.br/download/publicacoes/Estado_da_Arte.pdf)> Acesso: 17 Abr. 2013.
- CHANG, F. C.; LIN, J. D.; TSAI, C. C.; WANG, K. S. Study on cement mortar and concrete made with sewage sludge ash. **Water Science and Technology**. v. 62, p. 1689–1693, 2010.
- 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.
- CHONG, S.; SEN, T. K.; KAYAALP, A.; ANG, H. M. The performance enhancements of upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors for domestic sludge treatment – A State-of-the-art review. **Water Research**, v. 46, p. 3434-3470, 2012.
- CUKJATI, N.; ZUPANCIC, G. D.; ROS, M.; GRILC, V. Composting of anaerobic sludge: An economically feasible element of a sustainable sewage sludge management. **Journal of Environmental Management**, v. 106, p. 48-55, 2012.
- CYR, M.; IDIR, R.; ESCADEILLAS, G. Use of metakaolin to stabilize sewage sludge ash and municipal solid waste incineration fly ash in cement-based materials. **Journal of Hazardous Materials**, v. 243, p. 193-203, 2012.
- DEMIRBAS, A. The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis. **Fuel Processing Technology**, v. 88, p. 591-597, 2007.

- DOMÍNGUEZ, A.; FERNANDEZ, Y.; FIDALGO, B.; PIS, J. J.; MENÉNDEZ, J. A. Bio-syngas production with low concentrations of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> from microwave-induced pyrolysis of wet and dried sewage sludge. **Chemosphere**, v. 70, p. 397-403, 2008.
- 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.
- DOMÍNGUEZ, A.; MENÉNDEZ, J. A.; INGUANZO, M.; PÍS, J. J. Production of bio-fuels by high temperature pyrolysis of sewage sludge using conventional and microwave heating. **Bioresource Technology**, v. 97, p.1185-1193, 2006.
- DONOSO-BRAVO, A.; FDZ-POLANCO, M. Anaerobic co-digestion of sewage sludge and grease trap: Assessment of enzyme addition. **Process Biochemistry**, v. 48, p. 936-940, 2013.
- FAUSTINO, R.; KATO, M. T.; LOURDINHA, F.; GAVAZZA, S. Lodo de esgoto como substrato para produção de mudas de *Senna siamea* Lam. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 9, p. 278-282, 2005.
- FONTS, I.; AZUARA, M.; GEA, G.; MURILLO, M. B. Study of the pyrolysis liquids obtained from different sewage sludge. **Journal of Analytical Applied Pyrolysis**, v. 85, p.184-191, 2009.
- FONTS, I.; GEA, G.; AZUARA, M.; ABREGO, J.; ARAUZO, J. Sewage sludge pyrolysis for liquid production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 2781-2805, 2012.
- FU, P.; HU, S.; XIANG, J.; SUN, L.; YANG, T.; ZHANG, A.; ZHANG, J. Mechanism Study of Rice Straw Pyrolysis by Fourier Transform Infrared Technique. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 17 (3), p. 522-529, 2009.
- FYTILI, D., ZABANIOTOU, A. Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, p. 116-140, 2008.
- HAN, S. K.; SHIN, H. S. Bio-hydrogen production by anaerobic fermentation of food waste. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 29, p. 569-577, 2004.
- HOUILLON, G.; JOLLIET, O. Life cycle assessment of processes for the treatment of wastewater urban sludge: energy and global warming analysis. **Journal of Cleaner Production**, v.13, p. 287-299, 2005.
- HUANG, Y. F.; CHIUEH, P. T.; KUAN, W. H.; LO, S. L. Microwave pyrolysis of rice straw: Products, mechanism, and kinetics. **Bioresource Technology**, v. 142, p. 620-624, 2013.
- HWANG, I. H.; OUCHI, Y.; MATSUTO, T. Characteristics of leachate from pyrolysis residue of sewage sludge. **Chemosphere**, v. 68, p.1913-1919, 2007.
- IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Atlas de Saneamento 2011: Acesso e qualidade das redes de saneamento segundo as Unidades da Federação**. Disponível em:

- <[http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/atlas\\_saneamento/default\\_zip.shtm](http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/atlas_saneamento/default_zip.shtm)>  
Acesso: 18 Abr. 2013.
- INGUANZO, M.; DOMÍNGUEZ, A.; MENÉNDEZ, J. A.; BLANCO, C. G.; PIS, J. J. On the pyrolysis of sewage sludge: the influence of pyrolysis conditions on solid, liquid and gas fractions. **Journal of Analytical Applied Pyrolysis**, v. 63, p. 209-222, 2002.
- INMET, **Instituto Nacional de Meteorologia**. Disponível em: <[http://www.inmet.gov.br/sim/gera\\_graficos.php](http://www.inmet.gov.br/sim/gera_graficos.php)> Acesso em: 18 Nov. 2013.
- IZHAR, S.; UEHARA, S.; YOSHIDA, N.; YAMAMOTO, Y.; MORIOKA, T.; NAGAI, M. Hydrodenitrogenation of fast pyrolysis bio-oil derived from sewage sludge on NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfide catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 101, p. 10-15, 2012.
- JINDAROM, C.; MEEYOO, V.; KITTYANAN, 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.
- JORDÃO, E. P.; PESSÔA, C. A. **Tratamento de esgotos domésticos**. 4. ed. Rio de Janeiro: ABES, 2005, 932 p.
- KASSAB, G.; HALALSHEH, M.; KLAPWIJK, A.; FAYYAD, M.; VAN LIER, J. B.. Sequential anaerobic-aerobic treatment for domestic wastewater – A review. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 3299-3310, 2010.
- KELESSIDIS, A.; STASINAKIS, A. S. Comparative study of the methods used for treatment and final disposal of sewage sludge in European countries. **Waste Management**, v. 32, p. 1186-1195, 2012.
- KHAN, A. A.; GAUR, R. Z.; TYAGI, V. K.; KHURSHEED, A.; LEW, B.; MEHROTRA, I.; KAZMI, A. A. Sustainable options of post treatment of UASB effluent treating sewage: A review. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 55, p. 1232-1251, 2011.
- KHIARI, B.; MARIAS, F.; ZAGROUBA, F.; VAXELAIRE, J. Analytical study of the pyrolysis process in a wastewater treatment pilot station. **Desalination**, v. 167, p. 39-47, 2004.
- KIM, Y.; PARKER, W. A technical and economic evaluation of the pyrolysis of sewage sludge for the production of bio-oil. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 1409-1416, 2008.
- KUAN, W. H.; HUANG, Y. F.; CHANG, C. C.; LO, S. L. Catalytic pyrolysis of sugarcane bagasse by using microwave heating. **Bioresource Technology**, v. 146, p. 324-329, 2013.
- KUBICKOVA, I.; KUBICKA, D. Utilization of triglycerides and related feedstocks for production of clean hydrocarbon fuels and petrochemicals: A review. **Waste and Biomass Valorization**, v. 1, p. 293-308, 2010.
- KWON, E. E.; YI, H.; KWON, H. H. Urban energy mining from sewage sludge. **Chemosphere**, v. 90, p. 1508-1513, 2013.

- LARA, J. M. V. **Identificação de modelos para controle preditivo: aplicação a uma planta de lodos ativados.** Tese de Doutorado. São Paulo: DT/ FEEC, Universidade Estadual de Campinas, 2005. 187 p.
- LEITÃO, R. C.; VAN HAANDEL, A. C.; ZEEMAN, G.; LETTINGA, G. The effects of operational and environmental variations on anaerobic wastewater treatment systems: A review. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1105-1118, 2006.
- LIN, Y.; ZHOU, S.; LI, F.; LIN, Y. Utilization of municipal sewage sludge as additives for the production of eco-cement. **Journal of Hazardous Materials**, v. 213-214, p. 457-465, 2012a.
- LIN, Q.; CHEN, G.; LIU, Y. Scale-up of microwave heating process for the production of bio-oil from sewage sludge. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 94, p. 114-119, 2012b.
- LIN, Q. H.; CHENG, H.; CHEN, G. Y. Preparation and characterization of carbonaceous adsorbents from sewage sludge using a pilot-scale microwave heating equipment. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 93, p. 113-119, 2012c.
- LIU, C.; TANG, Z.; CHEN, Y.; SU, S.; JIANG, W. Characterization of mesoporous activated carbons prepared by pyrolysis of sewage sludge with pyrolusite. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 1097-1101, 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. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 92, p. 430-438, 2011.
- LUCENA, R. M.; GAVAZZA, S.; FLORENCIO, L.; KATO, M. T.; MORAIS JR, M. A. Study of the microbial diversity in a full-scale UASB reactor treating domestic wastewater. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 27, p. 2893-2902, 2011.
- LV, P.; YUAN, Z.; WU, C.; MA, L.; CHEN, Y.; TSUBAKI, N. Bio-syngas production from biomass catalytic gasification. **Energy Conversion and Management**, v. 48, p. 1132-1139, 2007.
- MAGDZIARZ, A.; WILK, M. Thermogravimetric study of biomass, sewage sludge and coal combustion. **Energy Conversion and Management**, v. 75, p. 425-430, 2013.
- MANARA, P., ZABANIOTOU, A. Towards sewage sludge based biofuels via thermochemical conversion – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 2566-2582, 2012.
- MENÉNDEZ, J. A.; INGUANZO, M.; PIS, J. J. Microwave-induced pyrolysis of sewage sludge. **Water Research**, v. 36, p. 3261-3264, 2002.
- NARIHIRO, T.; SEKIGUCHI, Y. Microbial communities in anaerobic digestion processes for waste and wastewater treatment: a microbiological update. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 18, p. 273-278, 2007.

- NIU, D. J.; HUANG, H.; DAI, X. H.; ZHAO, Y. C. Greenhouse gases emissions accounting for typical sewage sludge digestion with energy utilization and residue land application in China. **Waste Management**, v. 33, p. 123-128, 2013.
- NORMA TÉCNICA CETESB L5.202. **Coliformes totais e fecais – determinação pela técnica de tubos múltiplos: método de ensaio**. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 39 p, 1993. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/servicos/normas/pdf/L5202.pdf>> Acesso: 23 Out. 2013.
- NORMA TÉCNICA CETESB L5.220. ***Pseudomonas aeruginosa* – determinação do número mais provável pela técnica de tubos múltiplos: método de ensaio**. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 33 p, 2001. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/servicos/normas/pdf/L5220.pdf>> Acesso: 06 Nov. 2013.
- NORMA TÉCNICA CETESB P4.230. **Aplicação de lodos sistemas de tratamento biológico em áreas agrícolas - critérios para projeto e operação: manual técnico**. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 33 p, 1999. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/servicos/normas/pdf/P4230.pdf>> Acesso em: 04 Dez. 2013.
- OTTOSEN, L. M.; KIRKELUND, G. M.; JESEN, P. E. Extracting phosphorous from incinerated sewage sludge ash rich in iron or aluminum. **Chemosphere**, v. 91, p. 963-969, 2013.
- 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 Technology**, v. 101, p. S83-S85, 2010.
- PEDROZA, M. M.; VIEIRA, G. E. G.; SOUSA, J.F.; PICKLER, A. C.; LEAL, E. R. M.; MILHOMEN, C. C. Produção e tratamento de lodo de esgoto – uma revisão. **Revista Liberato**, v. 11, p. 147 – 157, 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.
- PROSAB, Programa de Pesquisa em Saneamento Básico. **Lodo: problemas, demandas de soluções e atuação do PROSAB**. Disponível em: < <http://www.finep.gov.br/prosab/lodo.htm>> Acesso: 14 de Abr. 2013.
- REVISTA SANEAS, 2009. **Lodos de ETEs e ETAs: fontes pontuais de poluição ou recursos ambientais**. São Paulo, 32, 56 p. Disponível em: <<http://www.aesabesp.org.br/arquivos/saneas/saneas32.pdf>> Acesso: 14 de Abr 2013.
- RODRÍGUEZ, N. H.; MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S.; BLANCO-VARELA, M. T.; DONATELLO, S.; GUILLEM, M.; PUIG, J.; FOS, C.; LARROTCHA, E.; FLORES, J. The effect of using thermally dried sewage sludge as an alternative fuel on Portland cement clinker production. **Journal of Cleaner Production**, v. 52, p. 94-112, 2013.

- RUSHDI, A. I.; AL-MUTLAQ, K. F.; SASMAL, S. K.; SIMONEIT, B. R. T. Alteration of sewage sludge biomass into oil-like products by hydrous pyrolysis methods. **Fuel**, v. 103, p. 970-979, 2013.
- 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.
- SANTOS, A. B. **Avaliação técnica de sistemas de tratamento de esgotos**. Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil, 2007. 206 p.
- SHAO, J.; YAN, R.; CHEN, H.; YANG, H.; LEE, D. H. Catalytic effect of metal oxides on pyrolysis of sewage sludge. **Fuel Processing Technology**, v. 91, p. 1113-1118, 2010.
- SILVA, A. M. R. B. **Caracterização e avaliação do potencial de uso de lodos de estações de tratamento de esgoto doméstico da Região Metropolitana do Recife**. Dissertação de Mestrado. Recife, PE: Universidade Federal de Pernambuco, 2001. 266p.
- SILVA, R. V. S.; ROMEIRO, G. A.; VELOSO, M. C. C.; FIGUEIREDO, M. K. K.; PINTO, P. A.; FERREIRA, A. F.; GONÇALVES, M. L. A.; TEIXEIRA, A. M.; DAMASCENO, R. N. Fractions composition study of the pyrolysis oil obtained from sewage sludge treatment plant. **Bioresource Technology**, v. 103, p. 459-465, 2012.
- SINGH, S.; WU, C.; WILLIAMS, P. T. Pyrolysis of waste materials using TGA-MS and TGA-FTIR as complementary characterisation techniques. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 94, p. 99-107, 2012.
- STUCKEY, D. C. Recent developments in anaerobic membrane reactors. **Bioresource Technology**, v. 122, p. 137-148, 2012.
- TABATABAEI, M.; RAHIM, R. A.; ABDULLAH, N.; WRIGHT, A. D. G.; SHIRAI, Y.; SAKAI, K.; SULAIMAN, A.; HASSAN, M. A. Importance of the methanogenic archaea populations in anaerobic wastewater treatments. **Process Biochemistry**, v. 45, p. 1214-1225, 2010.
- TEJADA, M.; GARCÍA-MARTINEZ, A. M.; RODRÍGUEZ-MORGADO, B.; CARBALLO, M.; GARCÍA-ANTRAS, D.; ARAGÓN, C.; PARRADO, J. Obtaining biostimulant products for land application from the sewage sludge of smalls populations. **Ecological Engineering**, v. 50, p. 31-36, 2013.
- TELLES, D. D.; COSTA, R. H. P. G. **Reúso da água: conceitos, teorias e práticas**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2010. 408 p.
- THIPKHUNTHOD, P.; MEEYOO, V.; RANGSUNVIGIT, P.; KITIYANAN, B.; SIEMANOND, K.; RIRKSOMBOON, T. Pyrolytic characteristics of sewage sludge. **Chemosphere**, v. 64, p. 955-962, 2006.
- 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.

- 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.
- 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.
- 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, 2013a.
- TYAGI, V. K.; LO, S. L. Microwave irradiation: A sustainable way for sludge treatment and resource recovery. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 18, p. 288-305, 2013b.
- UFPE, Comuni Campus. **Esgoto é tratado e reaproveitado**. Matéria publicada em Abr. 2002. Disponível em: <<http://www.ufpe.br/agencia/popups/cconline/022/opiniaio.html>> Acesso: 14 Abr. 2013.
- UNIVERSO AGRO. **Geração de energia a partir do lodo de esgotos é alternativa sustentável**. Matéria publicada em 24 de Ago. 2012. Disponível em: <<http://www.uagro.com.br/editorias/agroenergia/outros/2012/08/24/geração-de-energia-a-partir-do-lodo-de-esgotos-e-alternativa-sustentavel.html>> Acesso: 14 Abr. 2013.
- VAN HAANDEL, A.; KATO, M. T.; CAVALCANTI, P. F. F.; FLORENCIO, L. Anaerobic reactor design concepts for the treatment of domestic wastewater. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 5, p. 21-38, 2006.
- VELGHE, I.; CARLEER, R.; YPERMAN, J.; SCHREURS, S. Study of the pyrolysis of sludge and sludge/disposal filter cake mix for the production of value added products. **Bioresource Technology**, v. 134, p. 1-26549, 2013.
- VERAS, S. T. S. **Avaliação e caracterização dos efluentes da estação de tratamento de esgoto do Janga através de lodos ativados**. Monografia de Graduação. Recife, PE: Universidade Federal de Pernambuco, 2011. 62 p.
- VIEIRA, G. E. G.; PEDROZA, M. M.; SOUSA, J. F. de; PEDROZA, C. M. O processo de pirólise como alternativa para o aproveitamento do potencial energético de lodo de esgoto – uma revisão. **Revista Liberato**, v. 12, n. 17, p. 81-95, 2011.
- VON SPERLING, M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. 2. ed. Belo Horizonte: UFMG, 1996. 243 p. V. 1: Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.
- WANG, Z.; MA, J.; XU, Y.; YU, H.; WU, Z. Power production from different types of sewage sludge using microbial fuel cells: A comparative study with energetic and microbiological perspectives. **Journal of Power Sources**, v. 235, p. 280-288, 2013.
- XIU, S.; SHAHBAZI, A. Bio-oil production and upgrading research: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 4406-4414, 2012.

- YANG, Y.; BRAMMER, J. G.; OUADI, M.; SAMANYA, J.; HORNUNG, A.; XU, H. M.; LI, Y. Characterization of waste derived intermediate pyrolysis oils for use as diesel engine fuels. **Fuel**, v. 103, p. 247-257, 2013.
- YASIN, N. H.; FUKUZAKI, M.; MAEDA, T.; MIYAZAKI, T.; MAAIL, C. M. H. C.; ARIFFIN, H.; WOOD, T. K. Biohydrogen production from oil palm frond juice and sewage sludge by a metabolically engineered *Escherichia coli* strain. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 10277- 10283, 2013.
- YIN, C. Microwave-assisted pyrolysis of biomass for liquid biofuels production. **Bioresource Technology**, v. 120, p. 273-284, 2012.
- 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.
- 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.
- ZHU, X.; LU, Q.; LI, W.; ZHANG, D. Fast and catalytic pyrolysis of xylan: Effects of temperature and M/HZSM-5 (M = Fe, Zn) catalysts on pyrolytic products. **Frontiers of Energy and Power Engineering in China**, v. 4 (3), p. 424-429, 2010.
- 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.
- ZUO, W.; TIAN, Y.; REN, N. The important role of microwave receptors in bio-fuel production by microwave-induced pyrolysis of sewage sludge. **Waste Management**, v. 31, p. 1321-1326, 2011.

## **ANEXOS**

## ANEXO A – Procedimento para realização das análises microbiológicas

### - Teste Presuntivo e Confirmativo para *Coliformes Totais e Fecais*

Para a execução dessas análises foram necessários 25 g para cada amostra de lodo, que neste caso, foi feito com o lodo referente às duas últimas coletas e após o processo de moagem, portanto apenas 2 amostras foram analisadas.

Esses 25 g de cada amostra foram colocados cada um em 1 erlenmeyer com 225 mL de água estéril e, agitados vigorosamente para obtenção de uma suspensão com os microrganismos existentes. A etapa seguinte foi a mesma realizada para análises de coliformes em água, portanto é baseada na Norma Técnica CETESB L5.202 (1993).

Então com uma pipeta estéril, foram transferidos 10 mL da suspensão para um frasco contendo  $90 \pm 2$  mL de água de diluição (o mesmo foi feito com a segunda amostra de lodo a ser analisada). Com isto, preparou-se a primeira diluição decimal ( $10^{-1}$ ), na qual 1 mL da mesma corresponde a 0,1 mL da amostra. Este procedimento foi repetido até obtenção da oitava diluição decimal ( $10^{-8}$ ).

De posse das diluições, foram inoculados 10 mL com o auxílio de uma pipeta estéril em 5 tubos (para cada diluição) contendo o meio lauril sulfato de sódio (Merck). Este procedimento foi feito sempre semeando de trás para frente, com a mesma pipeta da maior para a menor diluição. Após a inoculação, o material foi incubado a  $35 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$  durante 48h na estufa. Depois desse período foi feita a leitura, considerando como resultado positivo para coliformes totais todos os tubos que apresentaram formação de gás no tubo de Durham.

Com os resultados obtidos, foi calculado o NMP/100 g de peso seco para coliformes totais com base na tabela contida na Norma Técnica CETESB L5.202 (1993). Lembrando que quando são realizadas análises de coliformes em lodos de esgoto (biossólidos), o NMP deve ser expresso por 100 g de peso seco e não por 100 mL como é feito em análise de água.

Com os tubos que apresentaram formação de gás foi feita a determinação de coliformes fecais, para a qual foram transferidas aproximadamente 3 alçadas com o auxílio do cabo de Kole uma alíquota do meio lauril sulfato de sódio para o meio EC (Himedia). Após a inoculação, os tubos foram incubados a  $44,5 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$  durante 24 h em banho-maria para em seguida, com os resultados obtidos, calcular o NMP/100 g peso seco de coliformes fecais.

## ANEXO A – Procedimento para realização das análises microbiológicas

### - Teste Presuntivo para *Pseudomonas aeruginosa*

Seguindo a Norma técnica CETESB L5.220 (2001) e de posse das diluições (até  $10^{-8}$ ) utilizadas para os ensaios presuntivos citadas no tópico anterior, foram inoculados 10 mL com o auxílio de uma pipeta estéril em 5 tubos (para cada diluição) contendo o caldo asparagina (Himedia). A inoculação foi feita semeando de trás para frente, com a mesma pipeta da maior para a menor diluição.

Após a inoculação de todas as diluições necessárias, os tubos de ensaio foram levados para a incubadora e mantidos a  $35 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$  durante  $24 \pm 2$  horas. Depois desse período foi feita a leitura, considerando como resultado positivo os tubos turvos que, sob luz negra em ambiente escuro, apresentaram pigmentação fluorescente verde.

## **APÊNDICES**

**APÊNDICE A – Percentual médio dos componentes inorgânicos e metais nas amostras de lodo**

**- Coleta 1:**

<b>C1 - M</b>													
<b>Analito</b>	<b>Si</b>	<b>Fe</b>	<b>Ca</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>K</b>	<b>Ti</b>	<b>Mn</b>	<b>Zn</b>	<b>Zr</b>	<b>Cu</b>	<b>V</b>	<b>Sr</b>
<b>Resultado (%)</b>	N.D.	72,05	6,00	N.D.	10,24	3,07	2,31	N.D.	4,05	N.D.	1,36	N.D.	0,79
<b>Desvio padrão (%)</b>	N.D.	0,25	0,15	N.D.	0,64	0,15	0,06	N.D.	0,08	N.D.	0,07	N.D.	0,04

<b>C1 – 120 mesh (0,125 mm)</b>													
<b>Analito</b>	<b>Si</b>	<b>Fe</b>	<b>Ca</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>K</b>	<b>Ti</b>	<b>Mn</b>	<b>Zn</b>	<b>Zr</b>	<b>Cu</b>	<b>V</b>	<b>Sr</b>
<b>Resultado (%)</b>	N.D.	71,45	9,86	N.D.	10,02	3,65	2,74	N.D.	N.D.	1,40	N.D.	N.D.	0,88
<b>Desvio padrão (%)</b>	N.D.	0,28	0,22	N.D.	0,77	0,18	0,08	N.D.	N.D.	0,04	N.D.	N.D.	0,88

<b>C1 – 120 mesh após calcinação a 550°C</b>													
<b>Analito</b>	<b>Si</b>	<b>Fe</b>	<b>Ca</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>K</b>	<b>Ti</b>	<b>Mn</b>	<b>Zn</b>	<b>Zr</b>	<b>Cu</b>	<b>V</b>	<b>Sr</b>
<b>Resultado (%)</b>	N.D.	65,64	11,27	N.D.	8,54	4,88	2,92	N.D.	3,32	1,65	0,91	N.D.	0,87
<b>Desvio padrão (%)</b>	N.D.	0,25	0,21	N.D.	0,63	0,18	0,08	N.D.	0,07	0,04	0,06	N.D.	0,03

N.D. = Não detectado.

**- Coleta 2:**

<b>C2 - M</b>													
<b>Analito</b>	<b>Si</b>	<b>Fe</b>	<b>Ca</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>K</b>	<b>Ti</b>	<b>Mn</b>	<b>Zn</b>	<b>Zr</b>	<b>Cu</b>	<b>V</b>	<b>Sr</b>
<b>Resultado (%)</b>	N.D.	76,70	10,72	N.D.	N.D.	3,54	N.D.	N.D.	4,09	2,68	1,26	N.D.	1,01
<b>Desvio padrão (%)</b>	N.D.	0,29	0,21	N.D.	N.D.	0,18	N.D.	N.D.	0,10	0,06	0,08	N.D.	0,05

<b>C2 – 120 mesh (0,125 mm)</b>													
<b>Analito</b>	<b>Si</b>	<b>Fe</b>	<b>Ca</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>K</b>	<b>Ti</b>	<b>Mn</b>	<b>Zn</b>	<b>Zr</b>	<b>Cu</b>	<b>V</b>	<b>Sr</b>
<b>Resultado (%)</b>	N.D.	63,41	16,07	N.D.	N.D.	8,76	3,08	N.D.	3,00	3,83	N.D.	N.D.	1,85
<b>Desvio padrão (%)</b>	N.D.	0,33	0,34	N.D.	N.D.	0,30	0,12	N.D.	0,11	0,07	N.D.	N.D.	0,06

<b>C2 – 120 mesh após calcinação a 550°C</b>													
<b>Analito</b>	<b>Si</b>	<b>Fe</b>	<b>Ca</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>K</b>	<b>Ti</b>	<b>Mn</b>	<b>Zn</b>	<b>Zr</b>	<b>Cu</b>	<b>V</b>	<b>Sr</b>
<b>Resultado (%)</b>	12,66	57,49	17,50	N.D.	7,25	3,19	0,95	N.D.	0,33	0,44	N.D.	N.D.	0,20
<b>Desvio padrão (%)</b>	0,064	0,57	0,12	N.D.	0,49	0,13	0,04	N.D.	0,01	0,01	N.D.	N.D.	0,01

N.D. = Não detectado.

**APÊNDICE A – Percentual médio dos componentes inorgânicos e metais nas amostras de lodo (Continuação)**

**- Coleta 3:**

<b>C3 - M</b>													
<b>Analito</b>	<b>Si</b>	<b>Fe</b>	<b>Ca</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>K</b>	<b>Ti</b>	<b>Mn</b>	<b>Zn</b>	<b>Zr</b>	<b>Cu</b>	<b>Ba</b>	<b>Sr</b>
<b>Resultado (%)</b>	40,82	29,51	12,34	5,28	4,94	2,98	1,53	N.D	1,51	0,46	0,43	N.D	0,21
<b>Desvio padrão (%)</b>	1,65	0,12	0,09	0,35	0,14	0,06	0,05	N.D	0,03	0,01	0,02	N.D	0,01
<b>C3 - 45 Mesh (0,354 mm)</b>													
<b>Analito</b>	<b>Si</b>	<b>Fe</b>	<b>Ca</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>K</b>	<b>Ti</b>	<b>Mn</b>	<b>Zn</b>	<b>Zr</b>	<b>Cu</b>	<b>Ba</b>	<b>Sr</b>
<b>Resultado (%)</b>	31,10	39,48	12,28	5,56	5,03	2,32	N.D	0,31	2,39	0,67	0,60	N.D	0,34
<b>Desvio padrão (%)</b>	1,73	0,14	0,10	0,38	0,15	0,06	N.D	0,02	0,04	0,02	0,03	N.D	0,02
<b>C3 - 45 Mesh após calcinação a 550°C</b>													
<b>Analito</b>	<b>Si</b>	<b>Fe</b>	<b>Ca</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>K</b>	<b>Ti</b>	<b>Mn</b>	<b>Zn</b>	<b>Zr</b>	<b>Cu</b>	<b>Ba</b>	<b>Sr</b>
<b>Resultado (%)</b>	40,30	30,07	11,85	5,86	4,61	2,57	1,59	0,24	1,54	N.D	0,35	0,77	0,26
<b>Desvio padrão (%)</b>	1,45	0,10	0,08	0,30	0,12	0,05	0,04	0,01	0,02	N.D	0,01	0,12	0,01
<b>C3 - 80 Mesh (0,177 mm)</b>													
<b>Analito</b>	<b>Si</b>	<b>Fe</b>	<b>Ca</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>K</b>	<b>Ti</b>	<b>Mn</b>	<b>Zn</b>	<b>Zr</b>	<b>Cu</b>	<b>Ba</b>	<b>Sr</b>
<b>Resultado (%)</b>	29,59	38,17	14,33	5,20	5,48	2,18	1,74	N.D	2,39	N.D	0,57	N.D	0,37
<b>Desvio padrão (%)</b>	1,68	0,14	0,10	0,36	0,15	0,05	0,05	N.D	0,04	N.D	0,03	N.D	0,02
<b>C3 - 80 Mesh após calcinação a 550°C</b>													
<b>Analito</b>	<b>Si</b>	<b>Fe</b>	<b>Ca</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>K</b>	<b>Ti</b>	<b>Mn</b>	<b>Zn</b>	<b>Zr</b>	<b>Cu</b>	<b>Ba</b>	<b>Sr</b>
<b>Resultado (%)</b>	43,23	27,70	12,29	5,24	4,53	2,36	1,34	0,22	1,42	0,38	0,30	0,79	0,22
<b>Desvio padrão (%)</b>	1,45	0,10	0,08	0,30	0,12	0,04	0,04	0,02	0,02	0,01	0,02	0,13	0,01
<b>C3 - 120 Mesh (0,125 mm)</b>													
<b>Analito</b>	<b>Si</b>	<b>Fe</b>	<b>Ca</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>K</b>	<b>Ti</b>	<b>Mn</b>	<b>Zn</b>	<b>Zr</b>	<b>Cu</b>	<b>Ba</b>	<b>Sr</b>
<b>Resultado (%)</b>	43,14	26,62	12,45	5,64	5,20	2,76	1,50	0,24	1,30	N.D	0,34	0,54	0,26
<b>Desvio padrão (%)</b>	1,56	0,10	0,09	0,33	0,14	0,05	0,04	0,02	0,02	N.D	0,02	0,14	0,01
<b>C3 - 120 Mesh após calcinação a 550°C</b>													
<b>Analito</b>	<b>Si</b>	<b>Fe</b>	<b>Ca</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>K</b>	<b>Ti</b>	<b>Mn</b>	<b>Zn</b>	<b>Zr</b>	<b>Cu</b>	<b>Ba</b>	<b>Sr</b>
<b>Resultado (%)</b>	45,62	23,57	12,38	6,39	4,80	3,04	1,29	0,18	0,99	0,41	0,22	0,93	0,19
<b>Desvio padrão (%)</b>	1,348	0,08	0,08	0,30	0,11	0,05	0,03	0,01	0,02	0,01	0,01	0,11	0,01

N.D. = Não detectado.

**APÊNDICE A – Percentual médio dos componentes inorgânicos e metais nas amostras de lodo (Continuação)**

**- Coleta 4:**

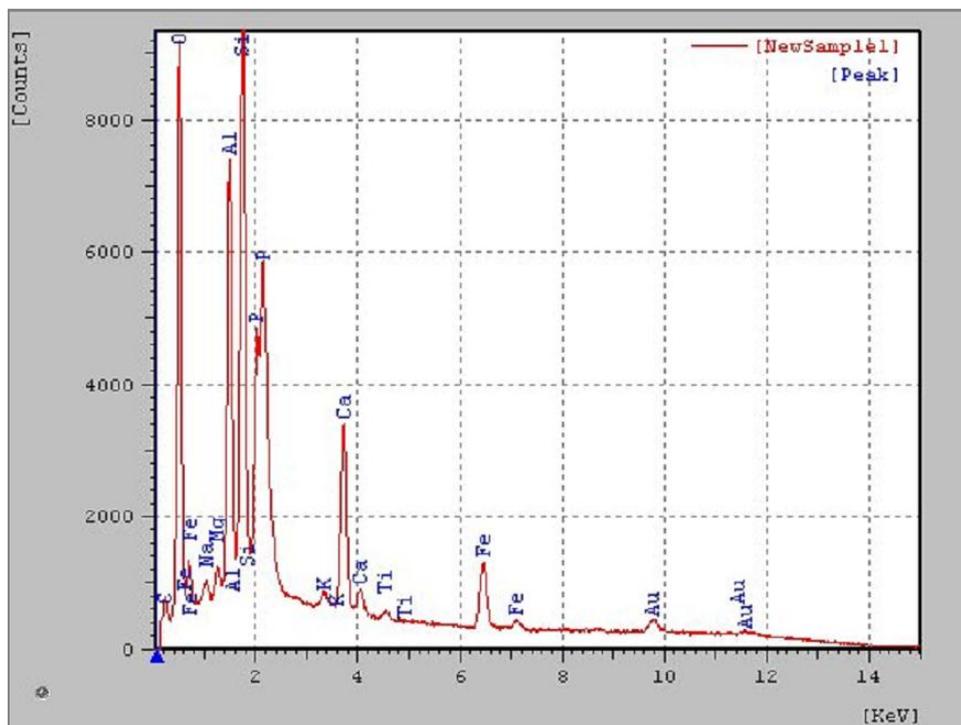
<b>C4 - M</b>													
<b>Analito</b>	<b>Si</b>	<b>Fe</b>	<b>Ca</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>K</b>	<b>Ti</b>	<b>Mn</b>	<b>Zn</b>	<b>Zr</b>	<b>Cu</b>	<b>V</b>	<b>Sr</b>
<b>Resultado (%)</b>	23,24	36,07	16,37	4,89	10,52	2,40	1,76	0,48	2,66	0,69	0,53	N.D.	0,38
<b>Desvio padrão (%)</b>	1,51	0,14	0,11	0,35	0,20	0,05	0,05	0,03	0,04	0,02	0,03	N.D.	0,02
<b>C4 - 45 Mesh (0,354 mm)</b>													
<b>Analito</b>	<b>Si</b>	<b>Fe</b>	<b>Ca</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>K</b>	<b>Ti</b>	<b>Mn</b>	<b>Zn</b>	<b>Zr</b>	<b>Cu</b>	<b>V</b>	<b>Sr</b>
<b>Resultado (%)</b>	24,48	40,46	16,12	N.D.	10,00	2,21	1,96	0,45	3,14	N.D.	0,72	N.D.	0,47
<b>Desvio padrão (%)</b>	1,76	0,17	0,12	N.D.	0,21	0,06	0,06	0,03	0,06	N.D.	0,04	N.D.	0,02
<b>C4 - 45 Mesh após calcinação a 550°C</b>													
<b>Analito</b>	<b>Si</b>	<b>Fe</b>	<b>Ca</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>K</b>	<b>Ti</b>	<b>Mn</b>	<b>Zn</b>	<b>Zr</b>	<b>Cu</b>	<b>V</b>	<b>Sr</b>
<b>Resultado (%)</b>	34,95	29,31	16,04	4,76	6,81	2,61	2,04	0,35	1,91	0,43	0,39	0,09	0,31
<b>Desvio padrão (%)</b>	1,40	0,10	0,09	0,31	0,14	0,05	0,05	0,02	0,03	0,01	0,02	0,02	0,01
<b>C4 - 80 Mesh (0,177 mm)</b>													
<b>Analito</b>	<b>Si</b>	<b>Fe</b>	<b>Ca</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>K</b>	<b>Ti</b>	<b>Mn</b>	<b>Zn</b>	<b>Zr</b>	<b>Cu</b>	<b>V</b>	<b>Sr</b>
<b>Resultado (%)</b>	23,60	42,22	17,34	N.D.	9,89	2,35	N.D.	0,44	3,05	N.D.	0,68	N.D.	0,43
<b>Desvio padrão (%)</b>	1,87	0,17	0,13	N.D.	0,22	0,06	N.D.	0,03	0,05	N.D.	0,04	N.D.	0,02
<b>C4 - 80 Mesh após calcinação a 550°C</b>													
<b>Analito</b>	<b>Si</b>	<b>Fe</b>	<b>Ca</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>K</b>	<b>Ti</b>	<b>Mn</b>	<b>Zn</b>	<b>Zr</b>	<b>Cu</b>	<b>V</b>	<b>Sr</b>
<b>Resultado (%)</b>	36,10	27,08	16,83	5,55	7,37	2,77	1,73	0,32	1,54	N.D.	0,35	0,10	0,28
<b>Desvio padrão (%)</b>	1,44	0,10	0,10	0,32	0,15	0,05	0,04	0,02	0,02	N.D.	0,02	0,02	0,01
<b>C4 - 120 Mesh (0,125 mm)</b>													
<b>Analito</b>	<b>Si</b>	<b>Fe</b>	<b>Ca</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>K</b>	<b>Ti</b>	<b>Mn</b>	<b>Zn</b>	<b>Zr</b>	<b>Cu</b>	<b>V</b>	<b>Sr</b>
<b>Resultado (%)</b>	31,42	29,06	17,93	4,35	9,74	2,65	1,63	0,37	1,70	0,40	0,42	N.D.	0,34
<b>Desvio padrão (%)</b>	1,51	0,12	0,11	0,32	0,19	0,06	0,05	0,02	0,03	0,01	0,02	N.D.	0,01
<b>C4 - 120 Mesh após calcinação a 550°C</b>													
<b>Analito</b>	<b>Si</b>	<b>Fe</b>	<b>Ca</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>K</b>	<b>Ti</b>	<b>Mn</b>	<b>Zn</b>	<b>Zr</b>	<b>Cu</b>	<b>V</b>	<b>Sr</b>
<b>Resultado (%)</b>	43,26	20,79	17,52	5,32	7,33	3,49	N.D.	0,26	1,00	0,54	0,24	N.D.	0,25
<b>Desvio padrão (%)</b>	1,37	0,08	0,10	0,30	0,14	0,05	N.D.	0,02	0,02	0,01	0,01	N.D.	0,01

N.D. = Não detectado.

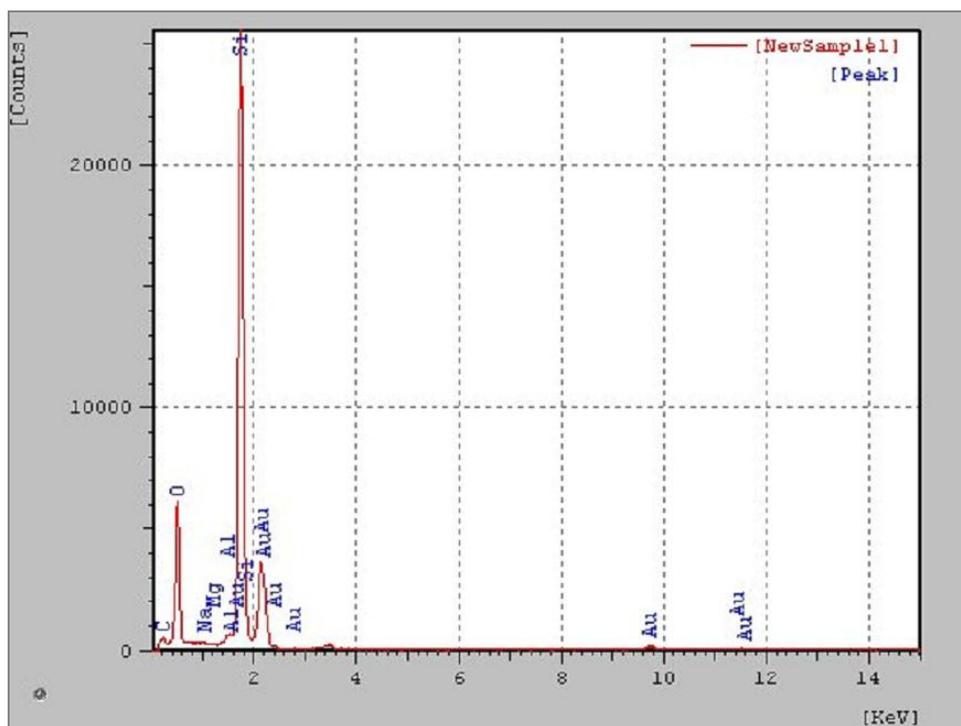


**APÊNDICE B – Resultados dos componentes minerais obtidos com o MEV-EDS para as partículas calcinadas das amostras de lodo (Continuação)**

**C3 – 0,354mm (período chuvoso):**



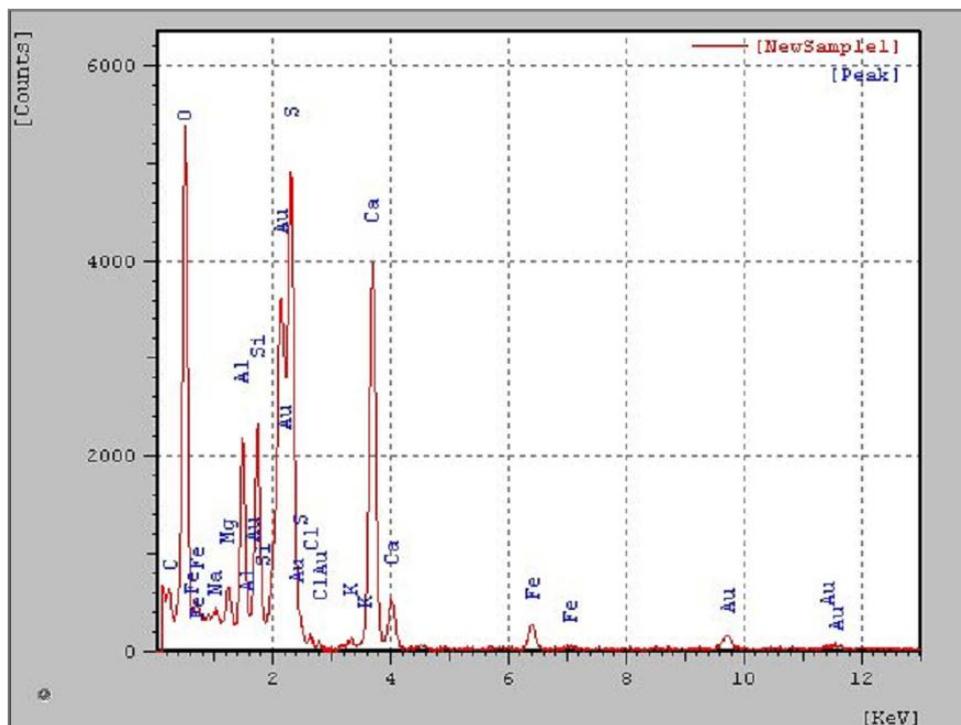
**C3 – 0,177mm (período chuvoso):**



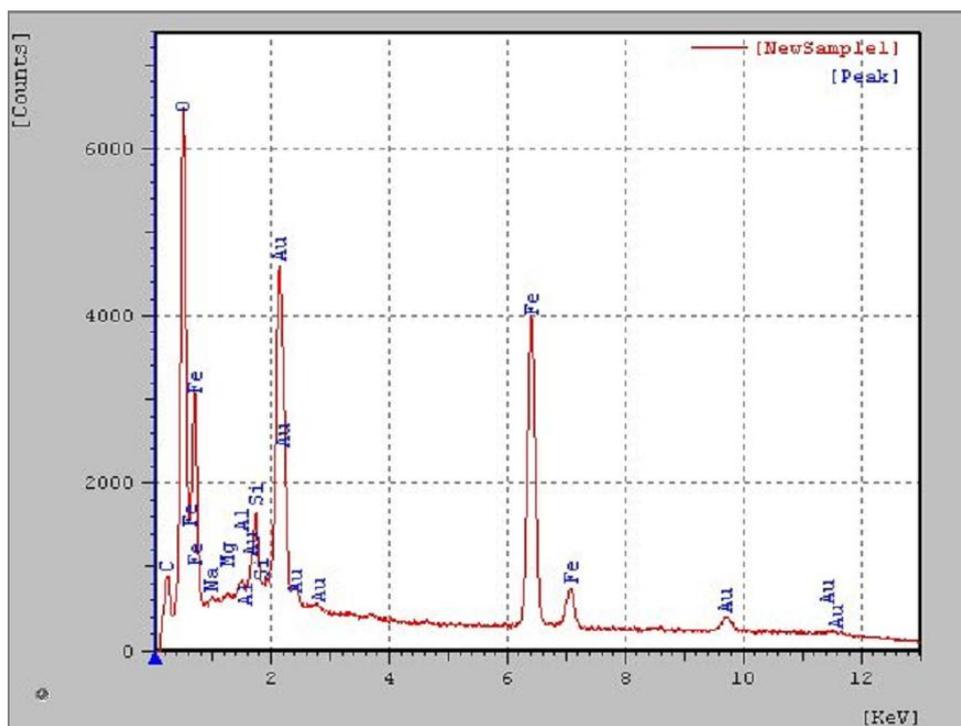


**APÊNDICE B – Resultados dos componentes minerais obtidos com o MEV-EDS para as partículas calcinadas das amostras de lodo (Continuação)**

**C4 – 0,177mm (período de estiagem):**

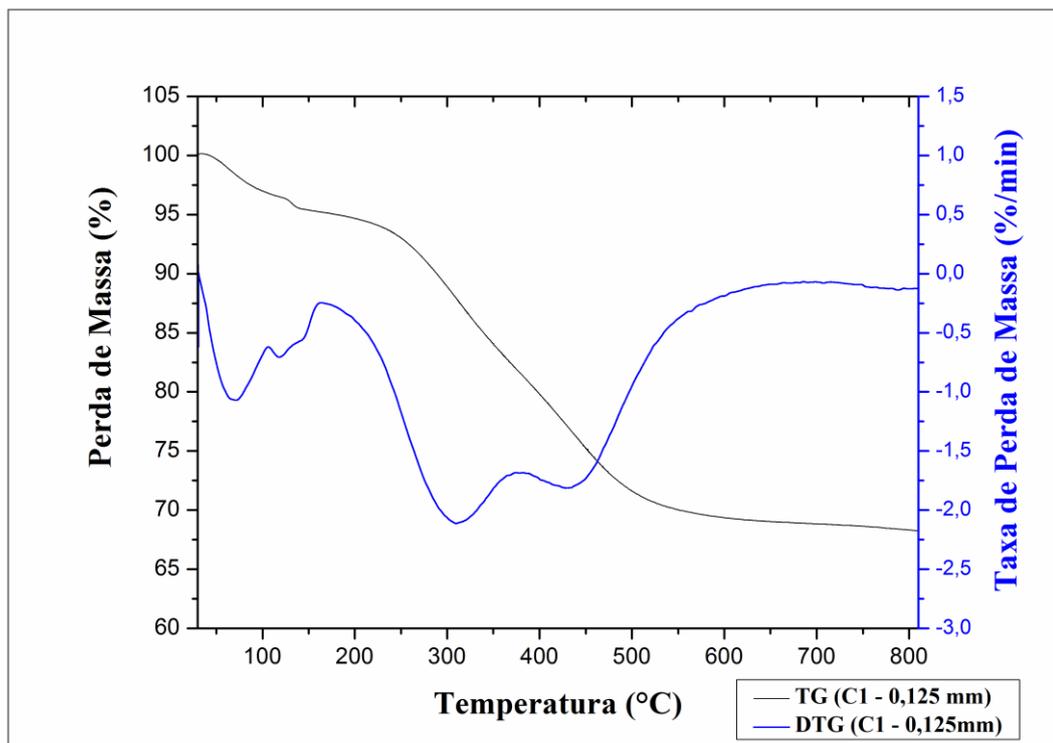


**C4 – 0,125 mm (período de estiagem):**

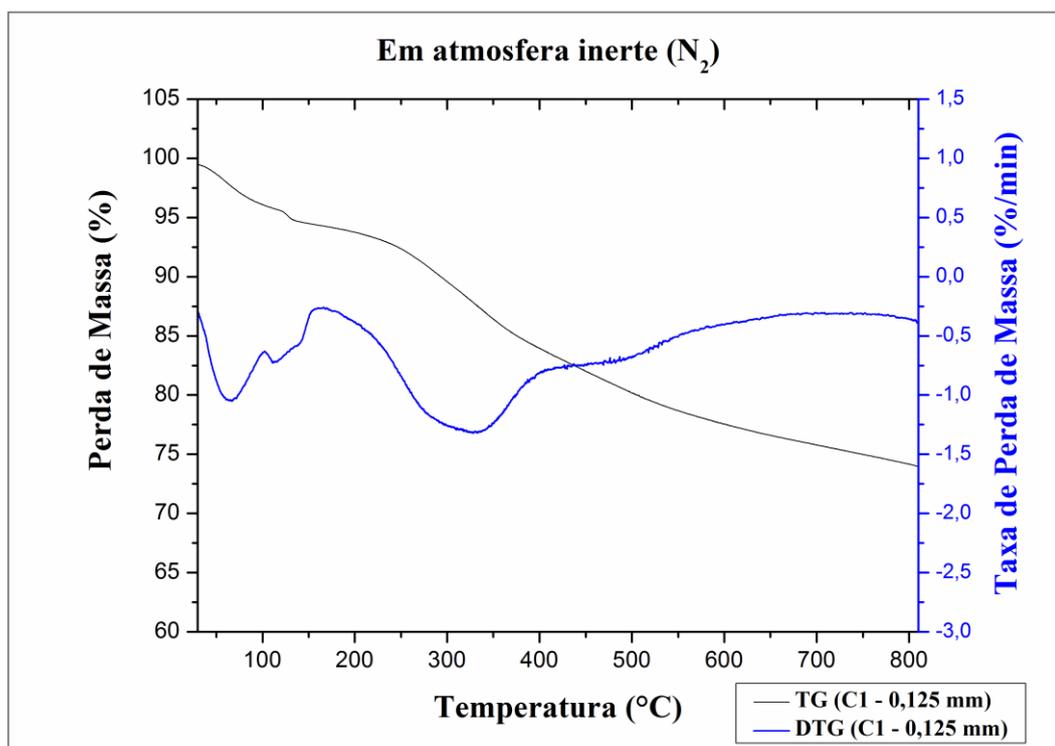


## APÊNDICE C – Gráficos da TG e DTG das amostras de lodo

## - Coleta 1 (com ar sintético):

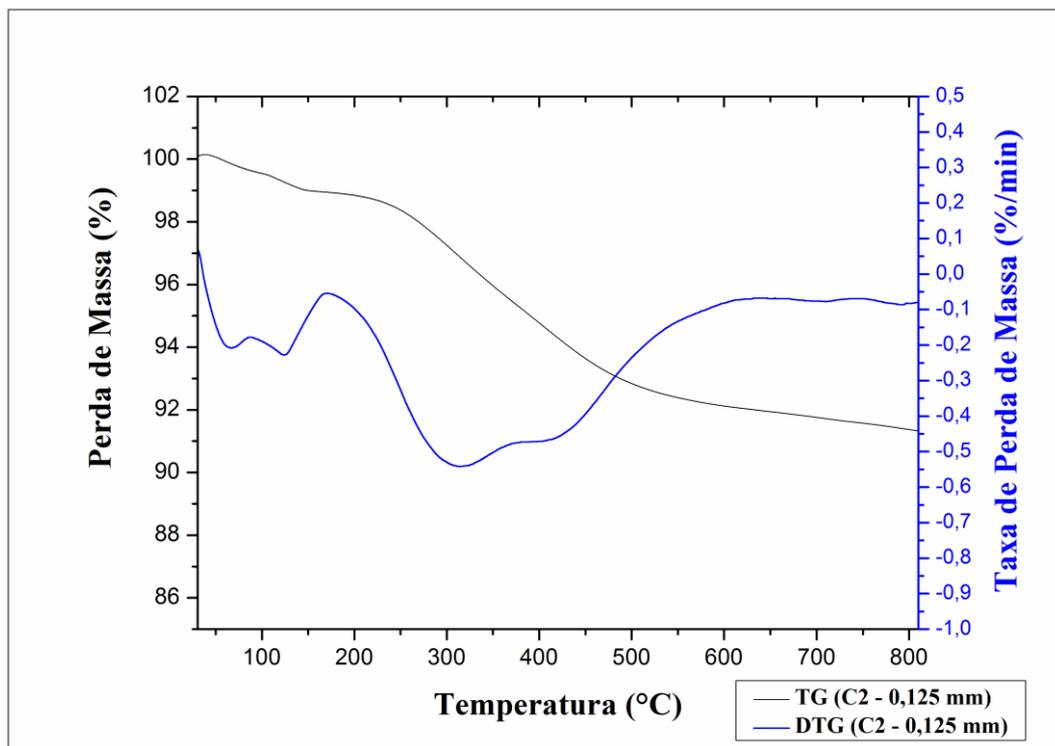


## - Coleta 1 (com nitrogênio):

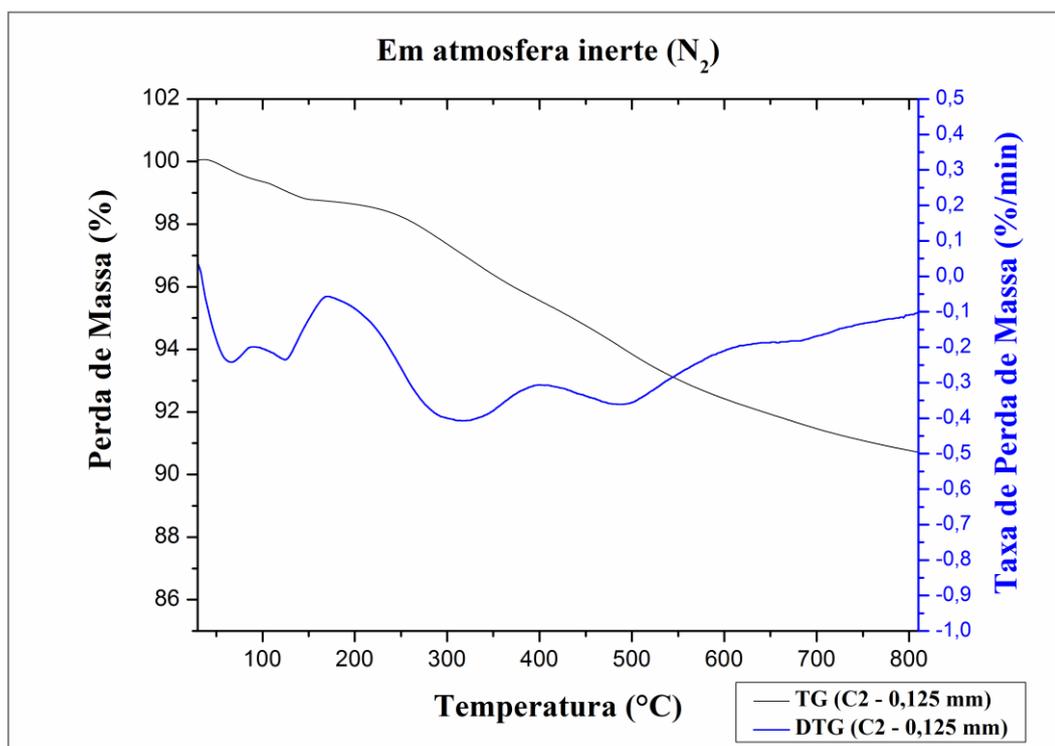


## APÊNDICE C – Gráficos da TG e DTG das amostras de lodo

- Coleta 2 (com ar sintético):

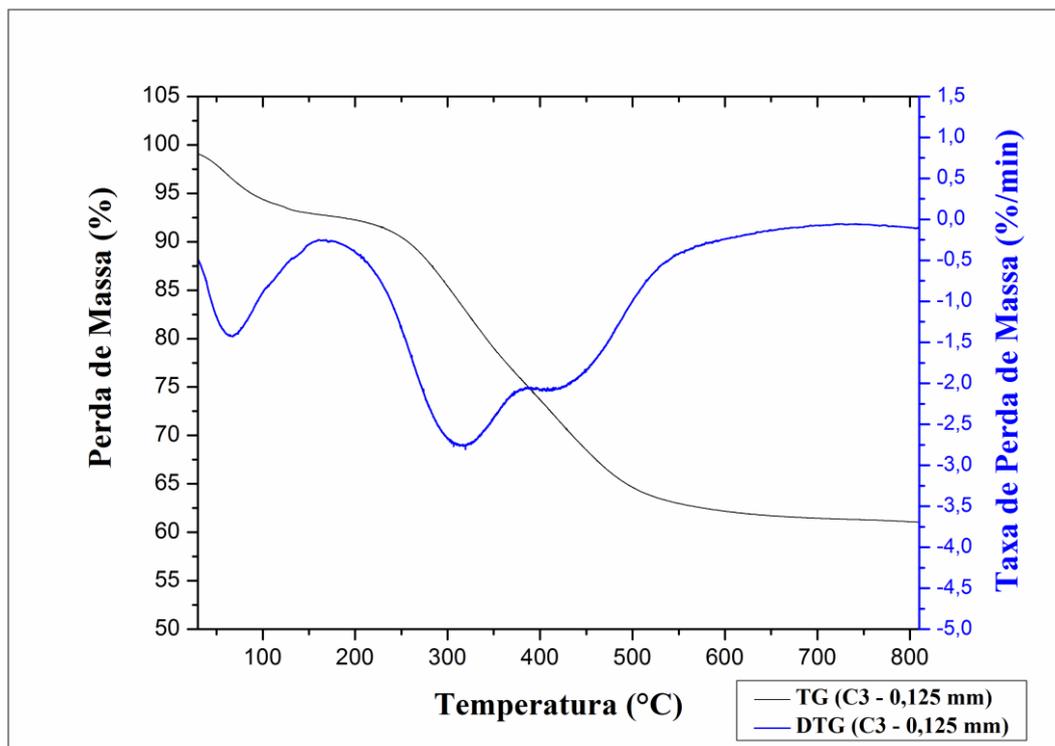


- Coleta 2 (com nitrogênio):

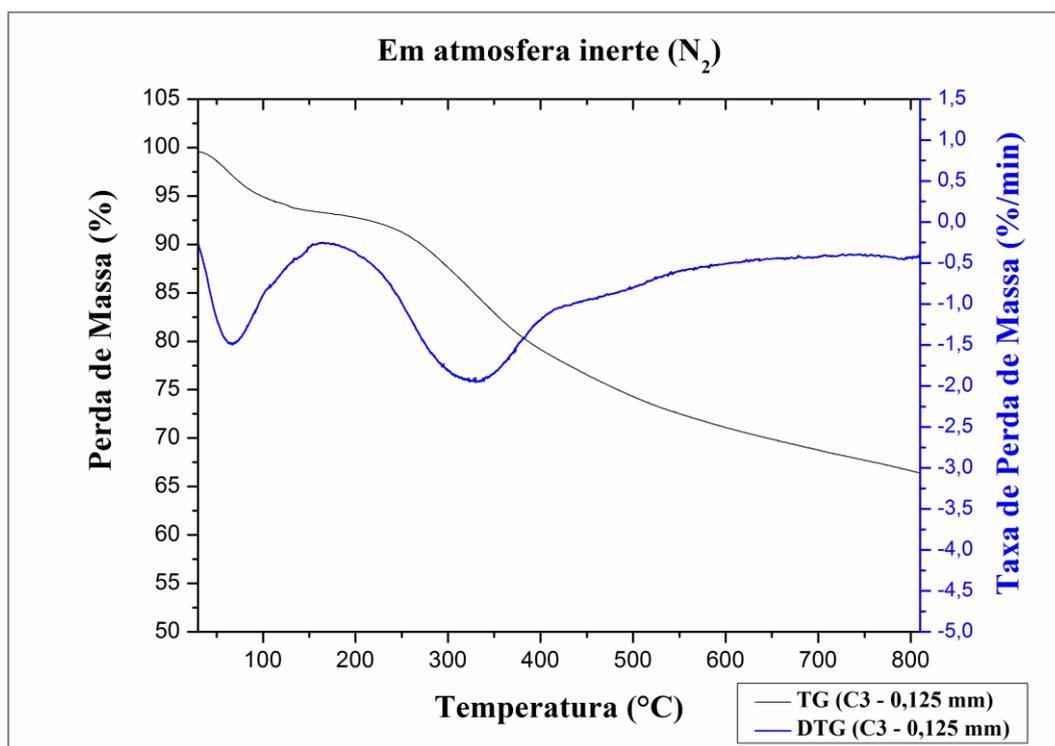


## APÊNDICE C – Gráficos da TG e DTG das amostras de lodo

- Coleta 3 (0,125 mm / com ar sintético):

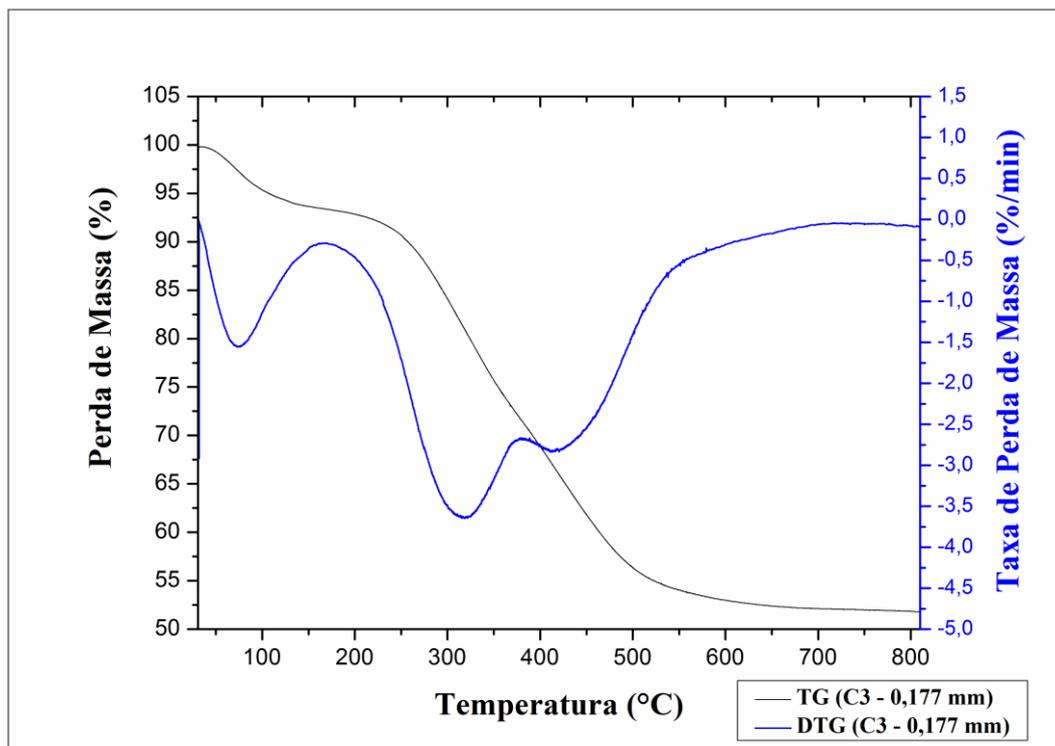


- Coleta 3 (0,125 mm / com nitrogênio):

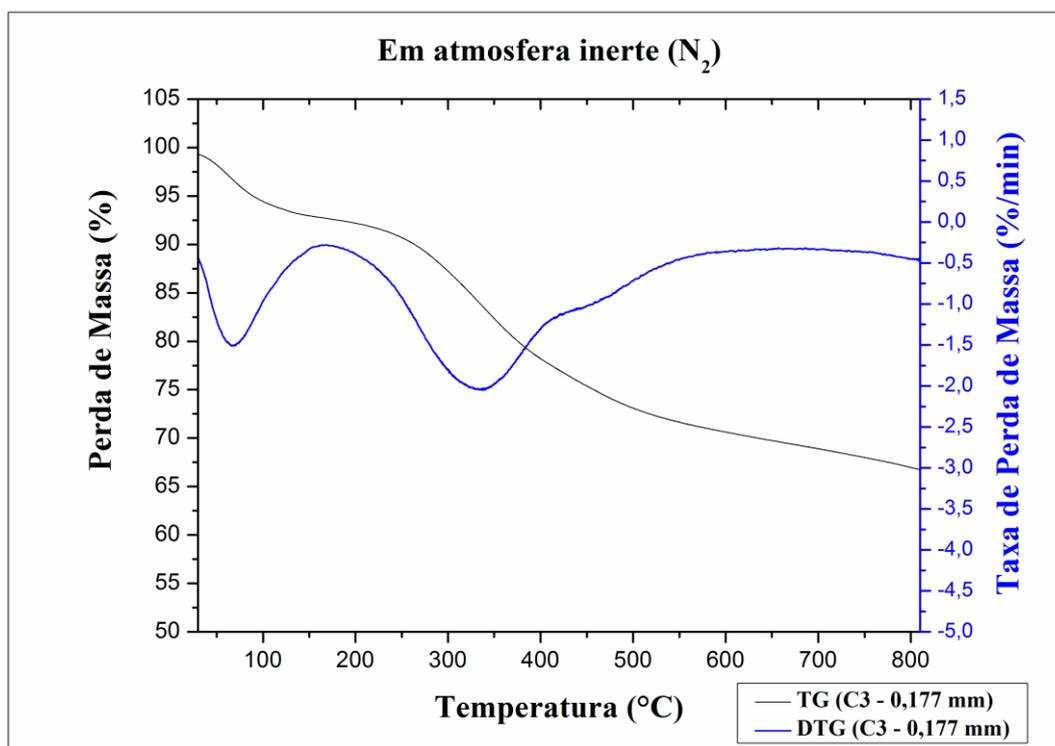


## APÊNDICE C – Gráficos da TG e DTG das amostras de lodo

- Coleta 3 (0,177 mm / com ar sintético):

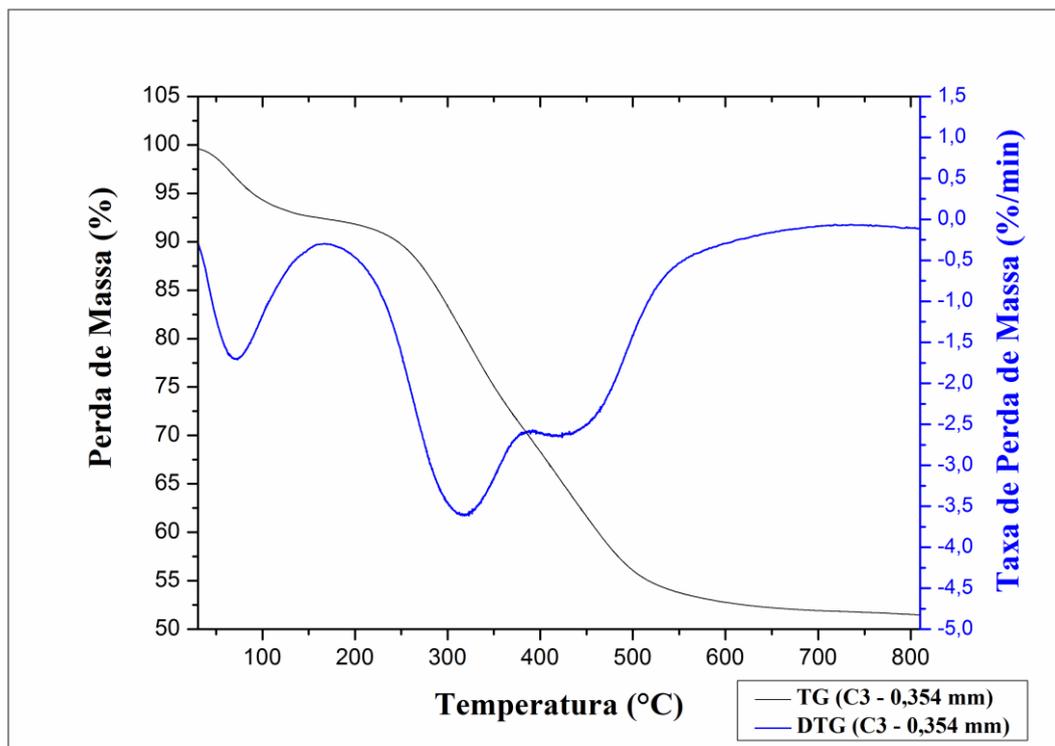


- Coleta 3 (0,177 mm / com nitrogênio):

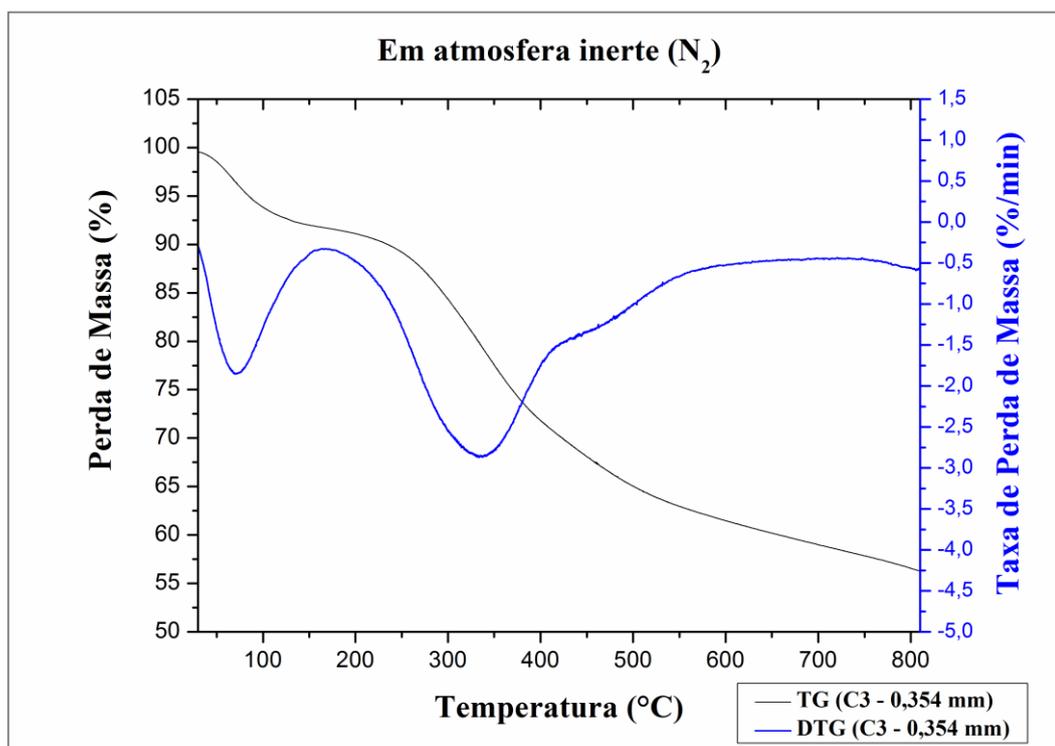


## APÊNDICE C – Gráficos da TG e DTG das amostras de lodo

- Coleta 3 (0,354 mm / com ar sintético):

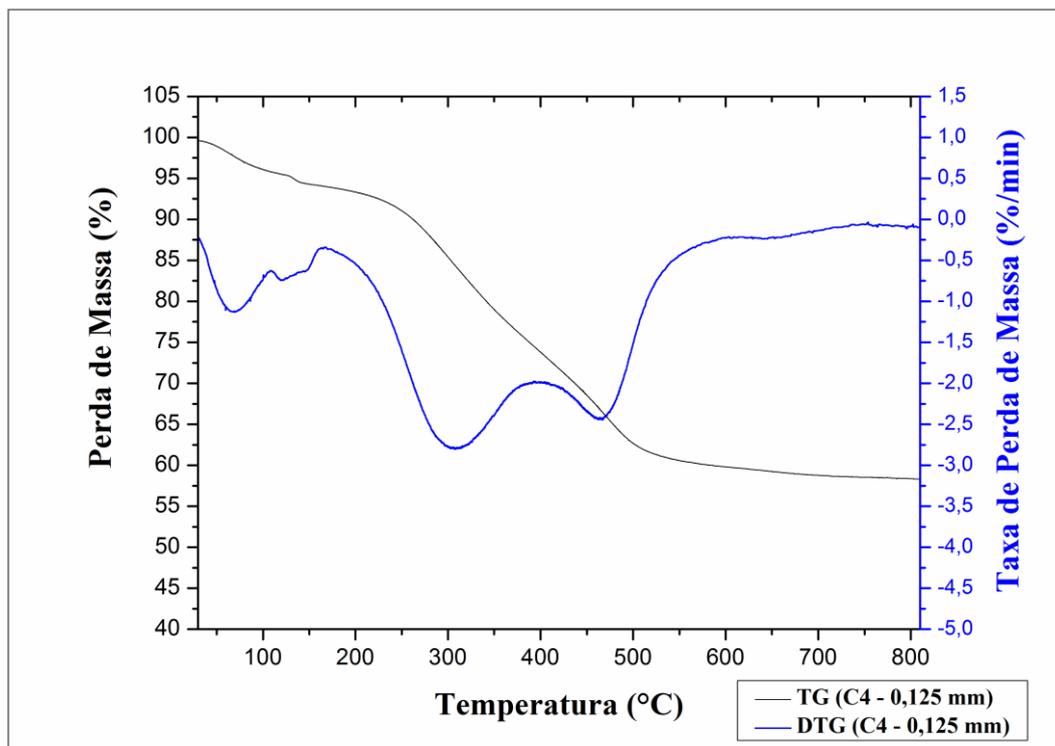


- Coleta 3 (0,354 mm / com nitrogênio):

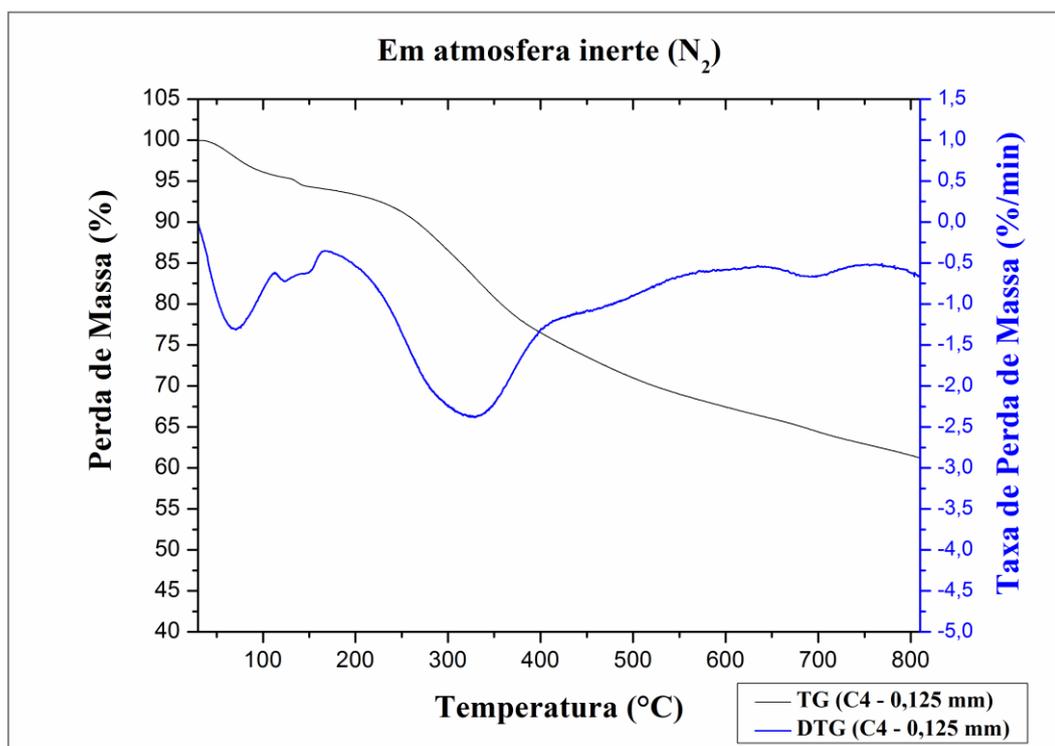


## APÊNDICE C – Gráficos da TG e DTG das amostras de lodo

- Coleta 4 (0,125 mm / com ar sintético):

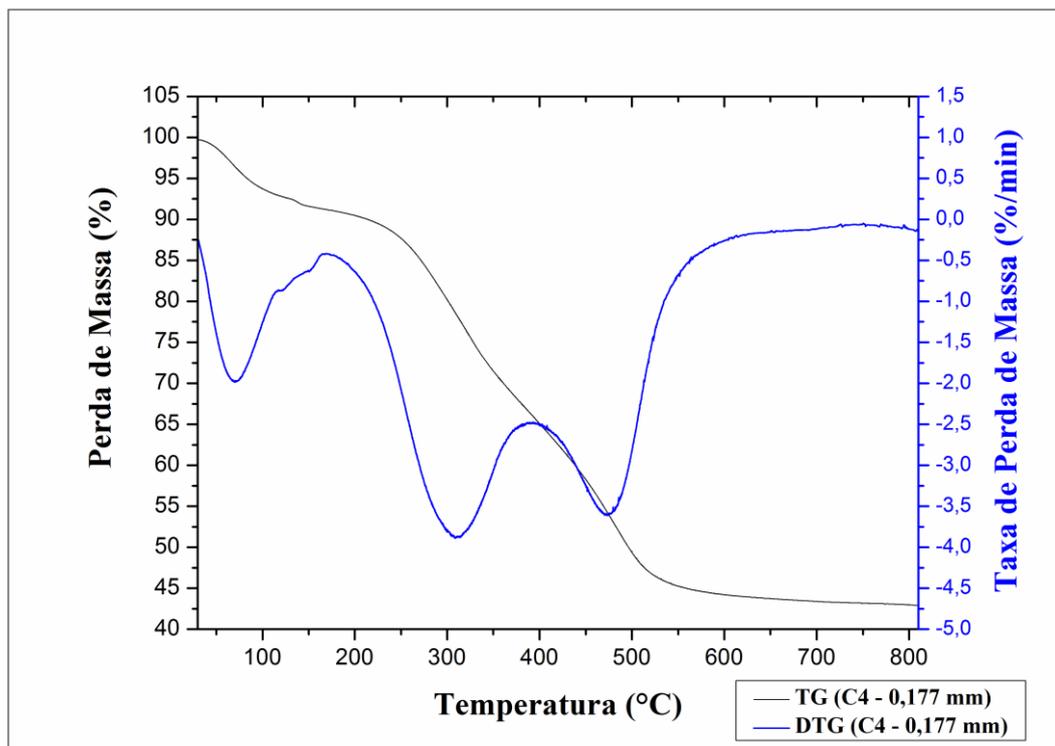


- Coleta 4 (0,125 mm / com nitrogênio):

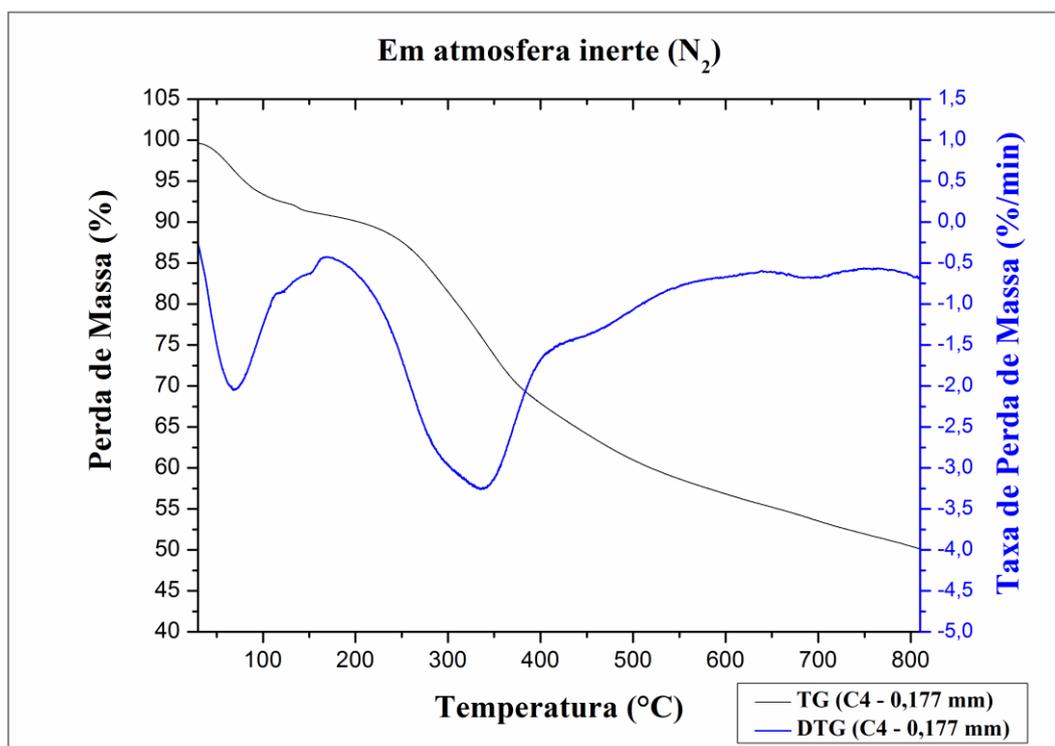


## APÊNDICE C – Gráficos da TG e DTG das amostras de lodo

- Coleta 4 (0,177 mm / com ar sintético):

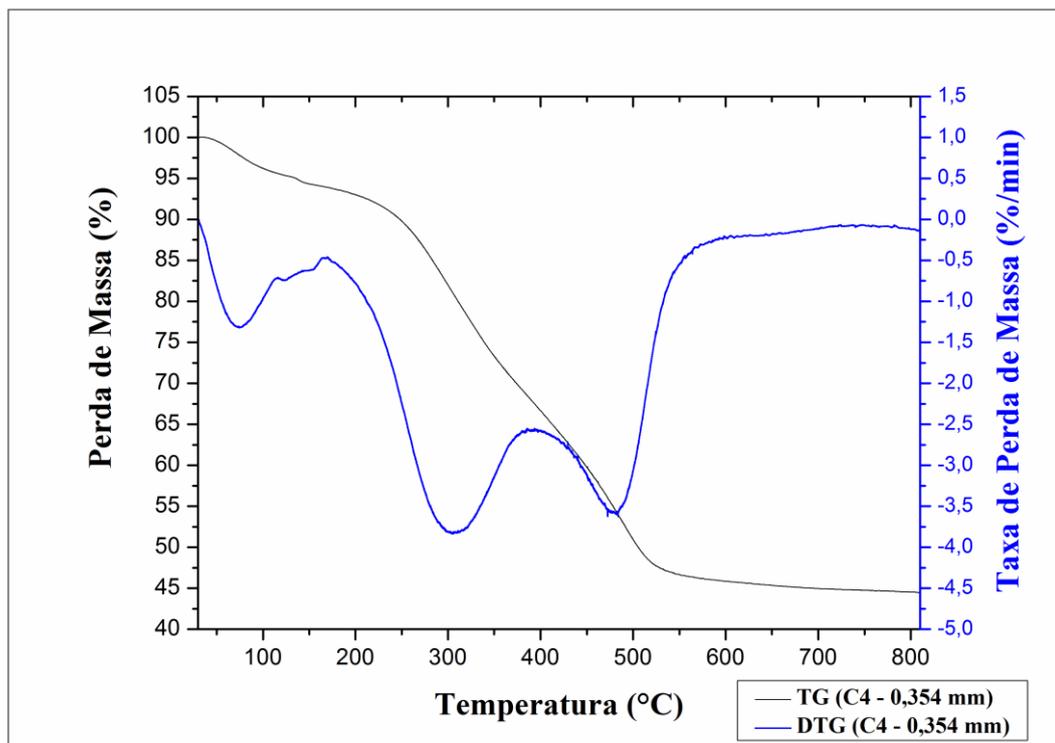


- Coleta 4 (0,177 mm / com nitrogênio):

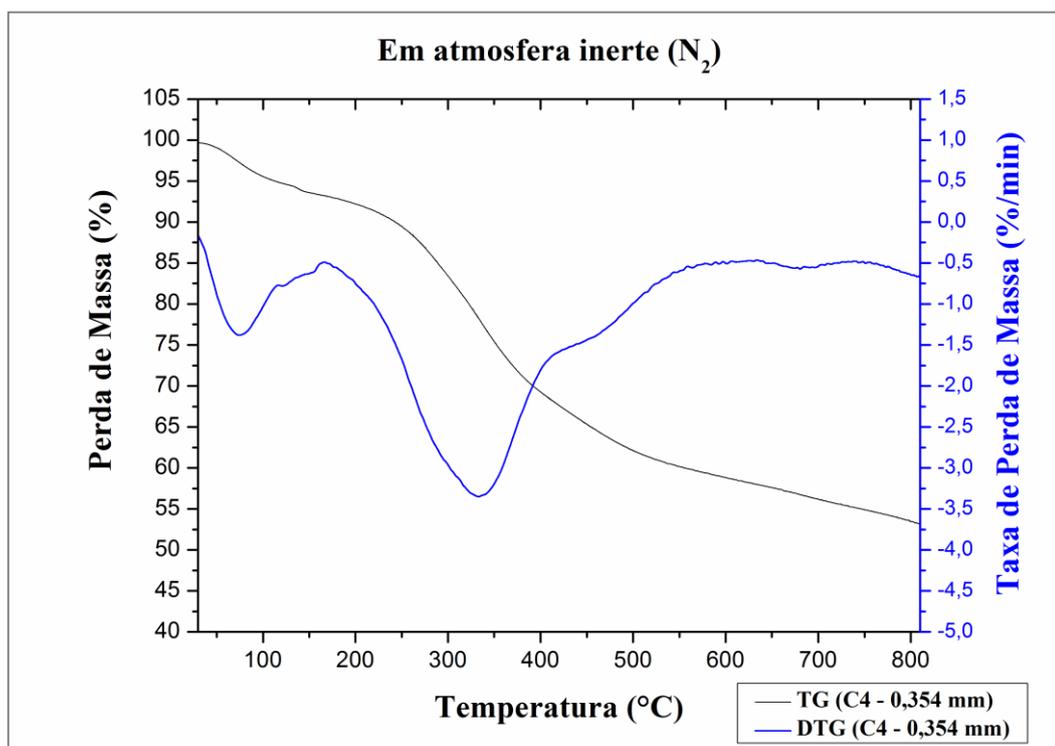


## APÊNDICE C – Gráficos da TG e DTG das amostras de lodo

- Coleta 4 (0,354 mm / com ar sintético):



- Coleta 4 (0,354 mm / com nitrogênio):



**APÊNDICE D – Lista dos principais compostos identificados durante a pirólise rápida das amostras de lodo através do GC/MS e seus respectivos tempos de retenção médios**

<b>Tr<sub>m</sub></b>	<b>Composto / Fórmula Molecular</b>	<b>P.M. (g/mol)</b>
1,601	Carbon dioxide / CO <sub>2</sub>	44
1,777	Pentanal / C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	86
1,795	Ciclopropil carbinol / C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	72
1,865	Dimetil-cetona / C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O	70
1,870	Butano / C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58
2,039	Ciclopentadieno / C <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	66
2,125	2-metilPropanal / C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	72
2,301	2,3-Butanodiona / C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	86
2,369	2 metil furano / C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	82
2,526	Ácido acético / C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	60
2,635	Isobutil nitrila / C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> N	69
2,744	Ciclohexadieno / C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>	80
2,842	2-Butenal / C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O	70
2,988	3-metil Butanal / C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	86
3,380	1,1,2-trimetil ciclopropano / C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	84
3,414	Hepteno / C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	98
3,452	1,2-dimetil ciclopentano / C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	98
3,559	3-metil 3-Buten-2-ona / C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	84
3,574	Heptano / C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	100
3,681	2,5 dimetil furano / C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	96
3,770	1,4- dioxano/ C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88
4,086	2-metil butanonitrila / C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N	83
4,427	Metil 1H-Pyrrol / C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N	81
4,675	Piridina / C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	79
4,819	Pirrol / C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N	67
5,361	Tolueno /C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92
6,167	Octeno/ C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	112
6,248	Acetamida / C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO	59
7,126	2-metil piridina / C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	93

**APÊNDICE D – Lista dos principais compostos identificados durante a pirólise rápida das amostras de lodo através do GC/MS e seus respectivos tempos de retenção médios (Continuação)**

<b>Tr<sub>m</sub></b>	<b>Composto / Fórmula Molecular</b>	<b>P.M. (g/mol)</b>
7,681	Furfural / C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	96
8,223	2-metil pirrol / C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N	81
8,788	Etilbenzeno / C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106
9,148	p-xileno / C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106
12,782	5-metil furancarboxaldeído / C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	110
10,019	Estireno / C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	104
13,615	Fenol / C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	94
14,000	1-Deceno / C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	140
15,234	3-metil 1,2-Ciclopentanodiona / C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	112
17,122	3-metil fenol / C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	108
17,605	1-Undeceno / C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	154
18,156	2-Octin-1-ol / C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	126
18,180	Levoglucofenona / C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	126
19,181	Benzil nitrila / C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N	117
20,115	Etil-fenol / C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	122
20,730	Naftaleno / C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128
20,916	2-Dodeceno / C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	168
21,856	2,3 dihidro benzofurano / C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	120
22,042	2-Acetil-1,4,5,6-tetrahidropiridina / C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> NO	125
22,375	Benzeno-propano nitrila / C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N	131
24,074	Indol / C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N	117
24,559	2-Metóxi 4-vinilfenol / C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	150
25,584	2,6-dimetóxi fenol / C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	154
26,078	2-metil, octil benzeno / C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204
26,322	Ácido decanóico / C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	172
26,763	3-metil 1H-Indol / C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N	131
26,892	1-Pentadeceno / C <sub>15</sub> H <sub>30</sub>	210
27,096	Tetradecano / C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	198

**APÊNDICE D – Lista dos principais compostos identificados durante a pirólise rápida das amostras de lodo através do GC/MS e seus respectivos tempos de retenção médios (Continuação)**

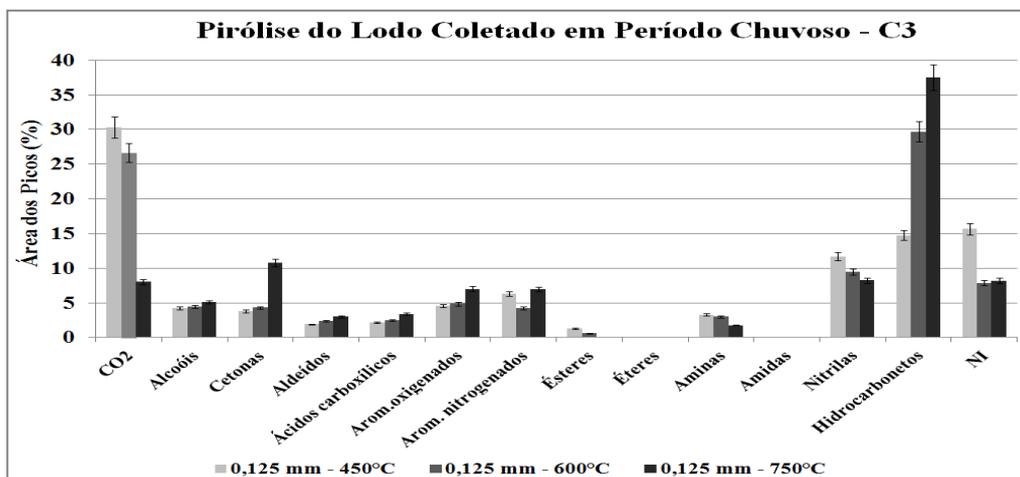
<b>Tr<sub>m</sub></b>	<b>Composto / Fórmula Molecular</b>	<b>P.M. (g/mol)</b>
28,429	2-metóxi 5-(1-propenil) fenol / C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	164
28,799	2-Tetradeceno / C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	196
28,947	Ácido undecanóico / C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	186
29.558	3-Hexadeceno / C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	224
29.759	Hexadecano / C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	226
29,782	Pentadecano / C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	212
31,413	Ácido dodecanóico/ C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	200
32,146	3-Octadeceno / C <sub>18</sub> H <sub>36</sub>	252
32,291	Octadecano / C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	254
34,565	9-Eicoseno / C <sub>20</sub> H <sub>40</sub>	280
34,677	Heptadecano / C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	240
34,801	2-Heptadecanona / C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O	254
35,342	3,7,11-trimetil dodecanol / C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> O	228
36,135	Ácido tetradecanóico/ C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	228
36,658	3,7,11-trimetil dodecanol / C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> O	228
36,860	1-Docoseno / C <sub>22</sub> H <sub>44</sub>	308
37,548	1-hexil, heptil Benzeno / C <sub>19</sub> H <sub>32</sub>	206
39,204	Pentadecanenitrila / C <sub>15</sub> H <sub>29</sub> N	223
39,308	Dimetil pentadecamina / C <sub>17</sub> H <sub>37</sub> N	255
39,696	Metil hexadecanoato / C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	270
40,070	5,10-Dietóxi-2,3,7,8-tetrahydro-1H,6H-dipirrol [1,2-a;1',2'-d] pirazina / C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O	250
40,488	Ácido pentadecanóico/ C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	242
41,098	Octadecanol / C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> O	270
42,770	3,7,11,15-tetrametil hexadecanol / C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> O	298
42,945	9-Octadecenal / C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O	266
43,366	Nonadecanenitrila C <sub>19</sub> H <sub>37</sub> N	279
43,725	Metil octadecanoato / C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	298

**APÊNDICE D – Lista dos principais compostos identificados durante a pirólise rápida das amostras de lodo através do GC/MS e seus respectivos tempos de retenção médios (Continuação)**

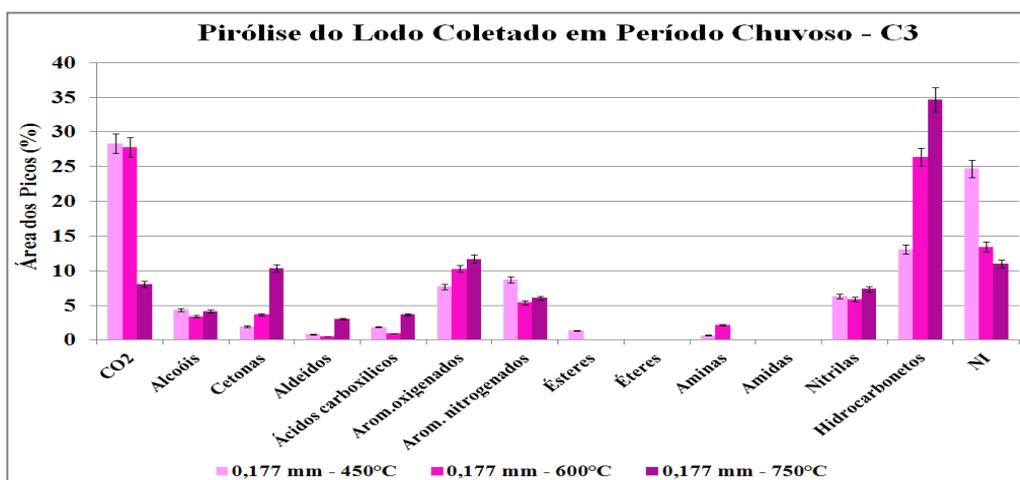
<b>Tr<sub>m</sub></b>	<b>Composto / Fórmula Molecular</b>	<b>P.M. (g/mol)</b>
44,005	o -Dodecil fenol / C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O	262
44,411	Ácido octadecanóico / C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	284
44,733	Hexadecanamida / C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> NO	255
45,078	Heneicosano / C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	296
54,303	Colesteno / C <sub>27</sub> H <sub>46</sub>	370
56,512	Colestadieno / C <sub>27</sub> H <sub>44</sub>	368

**APÊNDICE E – Distribuição dos produtos de pirólise do lodo das coletas 3 e 4 para cada granulometria a 450°C, 600°C e 750°C**

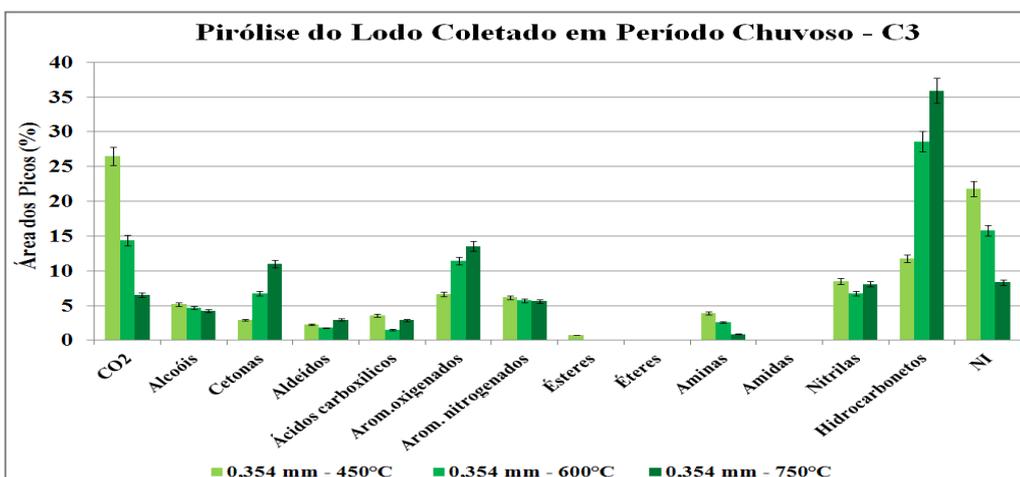
- Amostras da coleta 3 em malha de 120 mesh (período chuvoso):



- Amostras da coleta 3 em malha de 80 mesh (período chuvoso):

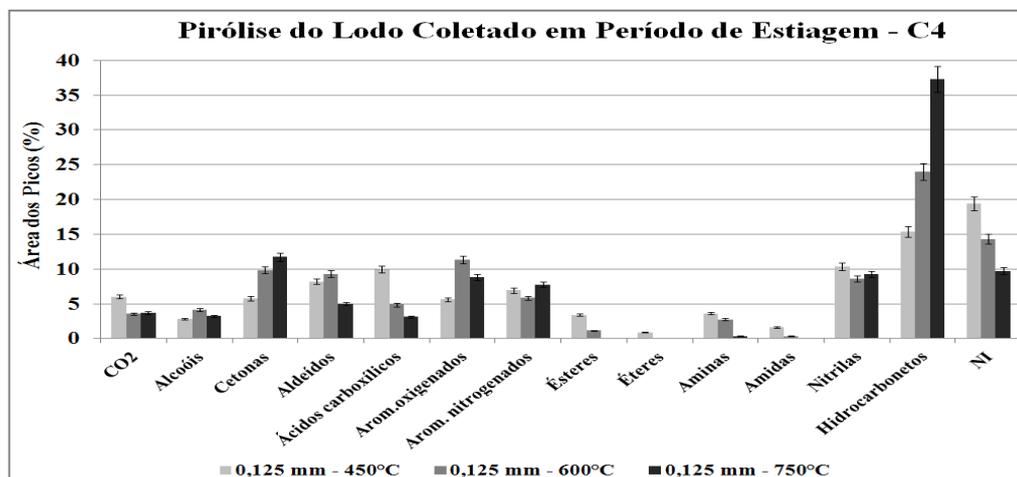


- Amostras da coleta 3 em malha de 45 mesh (período chuvoso):

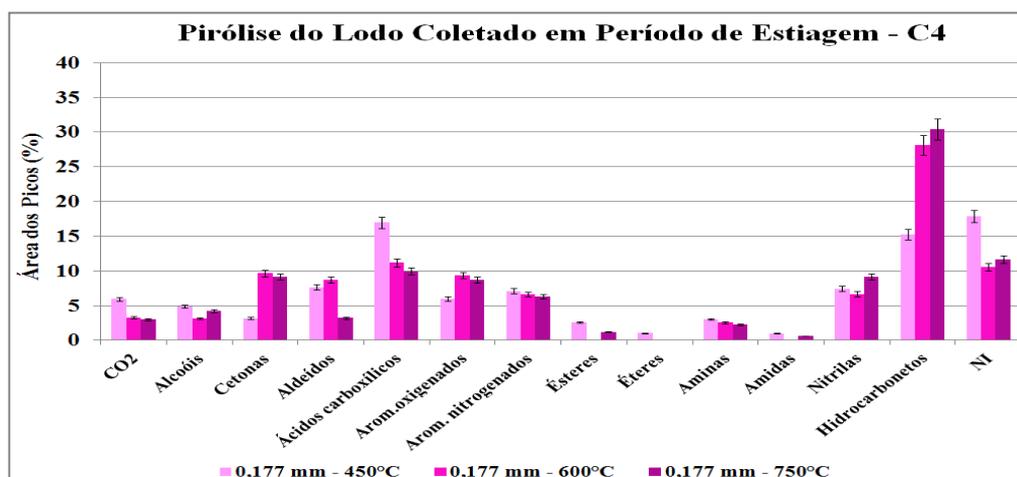


**APÊNDICE E – Distribuição dos produtos de pirólise do lodo das coletas 3 e 4 para cada granulometria a 450°C, 600°C e 750°C (Continuação)**

- Amostras da coleta 4 em malha de 120 mesh (período de estiagem):



- Amostras da coleta 4 em malha de 80 mesh (período de estiagem):



- Amostras da coleta 4 em malha de 45 mesh (período de estiagem):

