



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE PALMAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM AGROENERGIA**

FERNANDA SILVA RÊGO

**APROVEITAMENTO DO LODO DE ESGOTO DIGERIDO PARA GERAÇÃO DE
ENERGIA ELÉTRICA**

**PALMAS – TO
2016**

FERNANDA SILVA RÊGO

**APROVEITAMENTO DO LODO DE ESGOTO DIGERIDO PARA GERAÇÃO DE
ENERGIA ELÉTRICA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Tocantins como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Agroenergia (Processos de obtenção de biocombustíveis, avaliação e aproveitamento de resíduos).

Orientadora: Dra. Gláucia Eliza Gama Vieira

**PALMAS – TO
2016**

FERNANDA SILVA RÊGO

APROVEITAMENTO DO LODO DE ESGOTO DIGERIDO PARA GERAÇÃO DE
ENERGIA ELÉTRICA

COMISSÃO EXAMINADORA


Prof. Dr. Gláucia Eliza Galvão Vieira (Presidente - UFT)


Prof. Dr. Joãoas Mucci Pelúzio (Examinador Interno - UFT)


Prof. Dra. Rose Mary Gandini Meadonça (Examinadora Externa)

Data da Defesa: 04/07/2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Tocantins

R343a Rêgo, Fernanda Silva.

Aproveitamento do lodo de esgoto digerido para geração de energia elétrica. / Fernanda Silva Rêgo. – Palmas, TO, 2016.

84 f.

Dissertação (Mestrado Acadêmico) - Universidade Federal do Tocantins – Câmpus Universitário de Palmas - Curso de Pós-Graduação (Mestrado) em Agroenergia, 2016.

Orientadora : Glaucia Eliza Gama Vieira

1. Energia Renovável. 2. Lodo de Esgoto. 3. Pirólise. 4. Bio-Óleo. I. Título

CDD 333.7

TODOS OS DIREITOS RESERVADOS – A reprodução total ou parcial, de qualquer forma ou por qualquer meio deste documento é autorizado desde que citada a fonte. A violação dos direitos do autor (Lei nº 9.610/98) é crime estabelecido pelo artigo 184 do Código Penal.

Elaborado pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFT com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, **Marcos Aurélio Rêgo Gomes** e **Leuza Helena da Silva Gomes**, e minha amada irmã **Bruna Daisy Silva Rêgo**, que sempre acreditaram em mim e por todo apoio e amor concedidos.

Dedico

AGRADECIMENTOS

Primeiramente louvo a **Deus** por todo amor e proteção diária, tenha a certeza do Seu cuidado e de Seus propósitos em minha vida. Agradeço-o por me amparar em meus momentos de angústia e desespero, tranquilizando-me e mostrando-me que através do Seu amor sou capaz de conquistar meus sonhos.

Agradeço aos meus amados pais **Marcos Aurélio Rêgo Gomes** e **Leuza Helena da Silva Gomes**, e minha querida irmã **Bruna Daisy Silva Rêgo**, por estarem sempre ao meu lado, me escutando, muitas das vezes sem entender minhas lamentações, mas sempre dispostos a me ajudar e me incentivar a continuar seguindo.

À minha orientadora professora **Dr^a. Glaucia Eliza Gama Vieira**, pela oportunidade de mais uma vez me acolher em suas pesquisas, depositando em mim a capacidade de atingir os objetivos deste título. Agradeço o carinho, confiança e orientação durante estes anos.

Ao Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello - CENPES, por disponibilizar o lodo de esgoto digerido na realização deste trabalho e confiar em nosso trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES pela bolsa concedida durante a execução deste trabalho.

Por fim, mas não menos importante a querida equipe do LEDBIO, em especial **Carlos Eduardo**, **Carla Madeira** e **Luana Fagundes**. A amiga **Alessandra Maria de Lima** e meu querido amigo **Maxwell Gomes de Moraes** por me ajudarem diretamente na realização desse trabalho, o apoio e carinho de vocês foram essenciais nessa jornada, que Deus vos abençoe sempre.

EPÍGRAFE

“A porta por onde me vieram tantas graças foi somente a oração: se ela estivesse fechada, eu não saberia de que outra maneira poderia recebê-las.”

Santa Teresa D’Ávila

RESUMO

Devido à crescente preocupação com o aquecimento global surge à busca por um fornecimento seguro de combustíveis, dando mérito por fontes renováveis e sustentáveis de energia (agroenergia). Nesse contexto, o lodo de esgoto digerido, originado do CENPES, foi utilizado como biomassa, coletado em período seco e chuvoso. O processo de pirólise do lodo de esgoto digerido foi em um reator de leito fixo em escala de laboratório, visando à produção de bio-óleo, como forma de se obter produto de maior valor energético. O rendimento máximo de bio-óleo foi da ordem de 10,52-18,38%. Houve diferença significativa para os rendimentos do bio-óleos advindos de coletas do lodo de esgoto digerido em período seco e chuvoso. Igualmente, houve diferença significativa entre os lodos de esgoto coletados em período seco e chuvoso, para as médias de umidade (4,85-7,43%), sólidos voláteis (58,10-61,19%), pH do lodo de esgoto digerido (7,60) e pH do bio-óleo (8,35), extração sólido-líquido com solvente hexano (5,09%) e álcool (6,60%) ao nível de 1% de probabilidade. Já os teores de cinzas (31,62-33,03%), carbono fixo (1,42-2,32%), densidade do lodo de esgoto ($1,52 \text{ g.cm}^{-3}$) bio-óleo ($0,97 \text{ g.cm}^{-3}$) e mistura Bio-Óleo/Diesel ($0,94 \text{ g.cm}^{-3}$), PCS do lodo de esgoto ($13,08 \text{ MJ.kg}^{-1}$) bio-óleo ($13,08 \text{ MJ.kg}^{-1}$) e mistura Bio-Óleo/Diesel ($13,08 \text{ MJ.kg}^{-1}$), não apresentaram diferença significativa estatisticamente para médias estudadas ao nível de 1% de probabilidade. Na composição química dos extratos do lodo de esgoto digerido, pela cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/EM), foram encontrados hidrocarbonetos, compostos oxigenados e halogenados. Já na caracterização química do bio-óleo, por cromatografia gasosa com espectrometria de massas (CG/EM), foram encontrados compostos oxigenados, hidrocarbonetos, nitrogenados, mistos e halogenados. Com a mistura de Bio-Óleo/Diesel pretende-se reduzir tanto o gasto econômico quanto as emissões dos poluentes, oferecendo um ganho ambiental em virtude de ser uma fonte renovável, contribuindo para a redução dos gases do efeito estufa, para o sequestro de carbono, além de melhorar a eficiência energética do bio-óleo. Portanto, o lodo de esgoto digerido tem potencial energético para uso combustível, sendo fonte alternativa de combustível para a geração de energia elétrica nas termelétricas.

Palavras-chave

Energia Renovável, Lodo de Esgoto, Pirólise, Bio-Óleo

ABSTRACT

Due to the growing concern about global warming, there is a search for a safe supply of fuels, giving merit to renewable and sustainable sources of energy (agroenergy). In this context, the sewage sludge digested, originating from CENPES, was used as biomass, collected in dry and rainy season. The pyrolysis process of the digested sewage sludge was in a laboratory-scale fixed bed reactor, aiming at the production of bio-oil, as a way of obtaining a product of higher energy value. The maximum yield of bio-oil was in the order of 10.52-18.38%. There was a significant difference for the yield of bio-oils from the collection of sewage sludge digested in dry and rainy season. Also, there was a significant difference between sewage sludge collected in the dry and rainy period, for the averages of humidity (4.85-7.43%), volatile solids (58.10-61.19%), sludge pH (7.60) and pH of the bio-oil (8.35), solid-liquid extraction with solvent hexane (5.09%) and alcohol (6.60%) at the 1% probability level. The ash contents (31.62-33.03%), fixed carbon (1.42-2.32%), sewage sludge density (1.52 g.cm⁻³) bio-oil (0, 97 g.cm⁻³) and Bio-Oil / Diesel mixture (0.94 g.cm⁻³), PCS of sewage sludge (13.08 MJ.kg⁻¹) bio oil (13.08 MJ.kg⁻¹) and Bio-Oil / Diesel mixture (13.08 MJ.kg⁻¹) did not show statistically significant difference for means studied at the 1% probability level. In the chemical composition of the extracts of the sewage sludge digested, by gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC / MS), hydrocarbons, oxygenated and halogenated compounds were found. In the chemical characterization of the bio-oil, by gas chromatography with mass spectrometry (CG / MS), oxygenated, hydrocarbon, nitrogenous, mixed and halogenated compounds were found. The Bio-Oil / Diesel mix is intended to reduce both the economic and pollutant emissions, offering an environmental gain by virtue of being a renewable source, contributing to the reduction of greenhouse gases, carbon sequestration, In addition to improving the energy efficiency of the bio-oil. Therefore, the sewage sludge digested has energy potential for fuel use, being an alternative source of fuel for the generation of electric energy in thermoelectric plants.

Keywords

Renewable Energy, Sewage sludge, Pyrolysis, Bio oil

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Ilustração do funcionamento de uma Estação de Tratamento de Esgoto (ETE).....	26
Figura 2 – Identificação do quantitativo produzido de lodo de esgoto doméstico de ETE.....	28
Figura 3 - Identificação do quantitativo produzido de lodo biológico na indústria de petróleo.	29
Figura 4 - Lodo de Esgoto Digerido na Triagem.....	36
Figura 5 – Estufa utilizada na análise de umidade	37
Figura 6 - Mufla utilizada na análise de sólidos voláteis e cinzas.....	38
Figura 7 - Extração <i>soxhlet</i>	40
Figura 8 - Reator de pirólise.	41
Figura 9- CG/EM Varian 2200 utilizado na análise de CG/EM.....	42
Figura 10 – Mistura 1:1 Bio-Óleo/Diesel.	42
Figura 11 - Análise de densidade	43
Figura 12 – Densímetro utilizado na análise de densidade.....	44
Figura 13 - Calorímetro utilizado na análise do poder calorífico.....	44
Figura 14 - pHmetro utilizado nas análises do pH.	45
Figura 15 - Curva de secagem do lodo de esgoto digerido em estufa sem atmosfera controlada	47
Figura 16 - Extrato e solvente das extrações por <i>Soxhlet</i> do Lodo de Esgoto Digerido.....	57
Figura 17- Cromatograma de íons totais do extrato polar de lodo de esgoto digerido obtido com álcool.	59
Figura 18- Cromatograma de íons totais do extrato apolar de lodo de esgoto digerido obtido com hexano.....	59
Figura 19 - Percentual dos grupos funcionais dos constituintes dos extratos do lodo de esgoto (amostra 1- estação chuvosa) nos solventes álcool e hexano	61
Figura 20 - Cromatograma de íons totais do bio-óleo de lodo de esgoto digerido.....	63
Figura 21 - Compostos identificados no bio-óleo (tolueno e etil-benzeno).	65
Figura 22 - Percentual de áreas dos picos cromatogramas em função dos grupos funcionais dos constituintes do bio-óleo e dos extratos do lodo de esgoto.....	66
Figura 23 - 1,3-Dioxane, 4-(hexadecyloxy)-2-pentadecyl	76
Figura 24 - 1-Cyclohexyldimethylsilyloxyoctadecane	76
Figura 25 - 1-Dimethyl(chloromethyl)silyloxyoctadecane	76
Figura 26 - 1-Dimethylisopropylsilyloxyheptadecane	77

Figura 27 - 1-Pentadecanoic acid, dimethyl(isopropyl)silyl ester	77
Figura 28 - 2-Hexyl-1-octanol.	77
Figura 29 - 11-trans-Octadecenoic acid, trimethylsilyl ester.....	78
Figura 30 - Cholest-3-ene, (5.alpha.).....	78
Figura 31 - disiloxane, hexamethyl.	78
Figura 32 - Octadecanoic acid, trimethylsilyl ester	79
Figura 33 - Palmitelaidic acid, trimethylsilyl ester.....	79
Figura 34 - Silane, (1, 1-dimethylethyl)(hexadecyloxy)dimethyl.	79
Figura 35 - Silane, [(6a,7,8,10a-tetrahydro-6,6,9-trimethyl-3-pentyl-6H-dibenzo[b,d]pyran-1,8-diyl)bis(oxy)]bis[tripropyl-, [6aR-(6a.alpha.,8.beta.,10a.beta.)].....	80
Figura 36 - Silane, dimethyl-2-propeny(tetradecyloxy).	80
Figura 37 - 1-Dimethyl(chloromethyl)silyloxy pentadecane	81
Figura 38 - n-Pentadecanoic acid, trimethylsilyl ester	81
Figura 39 - 1-Dimethyl(isopropyl)silyloxytetradecane	81
Figura 40 – Tolueno.	82
Figura 41 – Indole.....	82
Figura 42 - 1-Dimethyl(chloromethyl)silyloxy pentadecane	82
Figura 43 – Ethylbenzene	83
Figura 44 - Palmitelaidic acid, trimethylsilyl ester.....	83
Figura 45 - Oleic acid, trimethylsilyl ester.	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Métodos e fórmulas para caracterização físico-química do lodo de esgoto digerido	37
Tabela 2 - Análise de variância referente aos teores (%) da caracterização do lodo de esgoto digerido.....	48
Tabela 3 - Análise de variância referente à densidade e poder calorífico do Lodo de Esgoto Digerido, Bio-Óleo e mistura Bio-Óleo/Diesel	49
Tabela 4 - Análise de variância referente ao pH do Lodo de Esgoto Digerido e Bio-Óleo	49
Tabela 5 - Valores médios e coeficiente de variação para análise imediata do Lodo de Esgoto Digerido em período seco e chuvoso.....	50
Tabela 6 - Valores médios e coeficiente de variação para densidade, PCS e pH do Lodo de Esgoto Digerido, Bio-Óleo e Bio-Óleo/Diesel entre o período de chuva e seca.....	53
Tabela 7 - Médias e coeficiente de variação entre a densidade, poder calorífico e pH do Lodo de Esgoto Digerido, Bio-Óleo e Bio-Óleo/Diesel	53
Tabela 9 - Análise de variância referente ao rendimento do extrato do lodo de esgoto digerido	56
Tabela 10 - Rendimento do extrato do lodo de esgoto digerido em períodos chuvoso e seco.....	57
Tabela 11 - Rendimento da extração sólido-líquido do Lodo de Esgoto Digerido	58
Tabela 12 - Compostos orgânicos presentes nos extratos do lodo de esgoto digerido (amostra 1- estação chuvosa).....	60
Tabela 13 - Valores médios e coeficiente de variação para o rendimento do bio-óleo.....	62
Tabela 14 - Principais compostos orgânicos presentes no bio-óleo	64

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANA - Agência Nacional de Águas

ASTM - American Society for Testing and Material

BEN - Balanço Energético Nacional

COP - Conferência Mundial do Clima

CENPES - Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello

CFR - Code of Federal Regulations

CNUMAD - Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento

CG/EM - Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massa

ETE - Estação de Tratamento de Esgoto

LEDBIO - Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustíveis

MME - Ministério de Minas e Energia

NIST - *National Institute of Standards and Technology*

NBR - Normas Técnicas Brasileiras

PAC - Plano de Aceleração do Crescimento 2

PCS - Poder Calorífico Superior

PCI - Poder Calorífico Inferior

PNE - Plano Nacional de Energia

SÚMARIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	18
2.1	Objetivo Geral	18
2.2	Objetivos Específicos	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1	Crise Energética.....	19
3.2	Energia Renovável.....	20
3.3	Biomassa.....	22
3.4	Saneamento.....	23
3.5	Estações De Tratamento De Esgoto - ETE's.....	25
3.6	Lodo De Esgoto	27
3.6.1	Legislação Lodo de Esgoto	30
3.6.2	Caracterização do lodo de esgoto digerido.....	31
3.7	Pirólise	33
3.8	Bio-Óleo	34
3.9	Mistura Bio-Óleo/Diesel.....	34
4	MATERIAL E MÉTODOS	36
4.1	Área de Estudo e Coleta.....	36
4.2	Preparo da Amostra	36
4.3	Análises Imediatas do Lodo de Esgoto Digerido	37
4.3.1	Determinação do Teor de Umidade (base seca).....	37
4.3.2	Determinação dos Sólidos Voláteis	38
4.3.3	Determinação do Teor de Cinzas	38
4.3.4	Determinação do Carbono Fixo	38
4.4	Extração Sólido-Líquido do Lodo de Esgoto Digerido por <i>Soxhlet</i>	39
4.5	Aplicação da Pirólise em Reator de Leito Fixo em Escala Laboratorial	40
4.6	Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas - CG/EM.....	41
4.7	Mistura Bio-Óleo/Diesel.....	42
4.8	Caracterização físico-química.....	42
4.8.1	Determinação da Densidade do Lodo de Esgoto Digerido	42
4.8.2	Determinação da Densidade do bio-óleo e da mistura Bio-Óleo/Diesel.....	43

4.8.3	Determinação do Poder Calorífico Superior	44
4.8.4	Determinação do pH.....	45
4.9	Delineamento Experimental	45
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1	Umidade (base úmida)	47
5.2	Análise de variância para as caracterizações do Lodo de Esgoto Digerido, Bio-Óleo e mistura Bio-Óleo/Diesel	48
5.3	Análises Imediatas do Lodo de Esgoto Digerido.....	50
5.4	Caracterização físico-química do Lodo de Esgoto Digerido, Bio-Óleo e mistura Bio-Óleo/Diesel	52
5.5	Extração de sólido-líquido - <i>Soxhlet</i> do Lodo de Esgoto Digerido.....	56
5.5.1	Composição Química dos Extratos do Lodo de Esgoto Digerido	58
5.6	Rendimentos das Pirólises	62
5.6.1	GC/EM do Bio-Óleo	63
6	CONCLUSÕES	67
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68
8	ANEXOS.....	76
	ANEXO A - Fragmentograma de íons totais do extrato apolar de lodo de esgoto digerido obtido com hexano.....	76
	ANEXO B- Fragmentogramas de íons totais do extrato apolar de lodo de esgoto digerido obtido com álcool.....	81
	ANEXO C - Fragmentogramas de íons totais das amostras de bio-óleo	82

1 INTRODUÇÃO

Não há que se negar a grande eficiência dos combustíveis fósseis e sua importância no desenvolvimento das nações, mas atrás desses grandes benefícios socioeconômicos, a o peso e a interferência sobre o meio ambiente. Assim, devido à crescente preocupação com o aquecimento global advindo do efeito estufa, onde às emissões de dióxido de carbono (CO₂) e a redução gradativa dos combustíveis fósseis acentuam essa problemática, surgem buscas por um fornecimento seguro de combustíveis, dando mérito por fontes renováveis e sustentáveis de energia (agroenergia). Causa esta que muitos pesquisadores e cientistas buscam desenvolver combustíveis de fontes renováveis - biocombustíveis - minimizando assim a pressão sobre o meio ambiente.

Portanto é necessário fazer uso de matérias-primas renováveis ao invés de esgotar recursos (petróleo, gás natural, carvão mineral e urânio) gerando uma matriz mais rentável do que simplesmente a substituição de fontes fósseis por fontes renováveis, a fim de obter a mudança de uma matriz energética predominantemente poluente, insustentável a médio e longo prazo, que compromete o meio ambiente não apenas para as gerações futuras, mas também as atuais, para uma matriz mais renovável, limpa e sustentável.

Considerando que os combustíveis fósseis são potencialmente poluidores e finitos, o uso de biomassa - recurso renovável com alto potencial para produção de energia - se destaca, onde sua matéria-prima pode ser obtida a partir do resíduo - lodo de esgoto - gerado nas Estações de Tratamento de Esgoto – ETE's (Vieira *et al.*, 2011), o qual sempre será abundante e ainda visto a necessidade e obrigatoriedade legal de destinação final ambientalmente adequada, de forma economicamente viável e ecologicamente segura, reintegrando um produto de descarte ao ciclo produtivo, atribuindo novas possibilidades de destinação do lodo de esgoto como fonte de energia (biocombustível) (MAINTINGUER *et al.*, 2011).

Devido ao grande volume de lodo de esgoto produzido diariamente, aliados ao crescimento populacional, industrialização (KRESS *et al.*, 2004) e a tendência da universalização dos serviços de saneamento básico - PLANSAB, a quantidade gerada de lodo de esgoto aumentará de tal forma que somente as aplicações tradicionais de destinação final serão inviáveis economicamente e ambientalmente. Assim o manejo do lodo de esgoto é um importante desafio para a sociedade, um destino adequado para esse material é interesse crescente dos governos e da sociedade.

As alternativas para a disposição final do lodo de esgoto requerem tecnologias modernas, pois o lodo de esgoto é um produto de difícil disposição final não só devido sua produção em grande quantidade, mas também pela sua alta concentração de metais tóxicos e patógenos, assim torna-se necessário o gerenciamento consciente do lodo de esgoto evitando comprometer os benefícios ambientais e sanitários esperados do tratamento (LUDUVICE, 2001).

A gestão dos resíduos sólidos provenientes de processos industriais e de tratamento de efluentes industriais e sanitários é uma das questões de maior relevância na agenda ambiental da maioria dos países (DE SENA, 2005). Para os resíduos de saneamento, a Agenda 21 sugere a implantação de medidas efetivas de redução da produção, seguida de alternativas de reuso e reciclagem, e ainda a adoção de critérios para a disposição adequada desses materiais respeitando as limitações ambientais (FONTES, 2003). Apesar dos avanços, ainda são elevados tanto a geração como o despejo de resíduos sem destino adequado, utilizando, principalmente, a água como veículo (DE SENA, 2005).

A pirólise de lodo de esgoto é um meio alternativo para a utilização dessa biomassa na geração de energia e diminuição dos impactos causados pela disposição inadequada do lodo (VIEIRA, 2004). Segundo Fontes *et al.*, (2009), o fato do lodo de esgoto ser abundante em todo o mundo torna o desenvolvimento da pirólise deste resíduo bem sucedido e de grande interesse, especialmente devido à possível escassez e até a falta de combustíveis fósseis.

Deste modo, tecnologias termoquímicas, como a pirólise, vêm sendo estudadas com o objetivo de transformar resíduos (biomassas), em um produto de maior valor agregado (tais como bio-óleo, gases e fração sólida) garantindo uma destinação sustentável com elevado potencial energético, transformando-o, de rejeito, à matéria-prima (Vieira *et al.*, 2011), concomitante, auxiliando no tratamento de resíduos, apresentando solução a longo prazo para o lodo de esgoto, solucionando o problema das ETE's no manejo de eliminação desse resíduo, diminuindo seu volume.

Levando em consideração que as alternativas energéticas, por meio de fontes renováveis e sustentáveis de energia, têm sido objeto de pesquisas no mundo inteiro, visando diminuir a dependência dos combustíveis fósseis, além de encontrar soluções ambientalmente sustentáveis para colaborar com a matriz energética dos países e reduzir os impactos globais provocados pela queima dos mesmos. De sorte a encontrar uma combinação de soluções para mitigar essas problemáticas ambientais, através de uma tecnologia (pirólise) que englobe a

resolução da busca por fontes renováveis de energia bem como o tratamento dos resíduos sólidos, diminuindo assim os impactos ambientais do planeta.

Nesse contexto, este trabalho buscou caracterizar e avaliar a potencialidade do uso de biomassa (lodo de esgoto digerido) oriundo da ETE do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello - CENPES, na cidade do Rio de Janeiro – RJ, como fonte alternativa de combustível na geração de energia, através da pirólise, dando a possibilidade de recuperação e uso energético do lodo de esgoto, integrando o modo sustentável dos recursos naturais renováveis com o estilo racional e eficiente de energia, podendo substituir parcialmente o diesel utilizados nos geradores das grandes indústrias bem como nas termoelétricas que queimam a óleo diesel.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho objetiva aproveitar lodo de esgoto digerido proveniente de ETE do CENPES, na cidade do Rio de Janeiro – RJ, para obtenção de bio-óleo combustível, a fim de avaliar do ponto de vista físico-químico, uma possível substituição parcial do diesel utilizado em termelétricas para produção de energia elétrica.

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar, por meio da análise imediata, o Teor de Umidade, Sólidos Voláteis, Cinza e Carbono Fixo, do lodo de esgoto digerido proveniente de ETE;
- Avaliar o rendimento da extração em *Soxhlet* do lodo de esgoto digerido, proveniente de ETE com etanol e hexano;
- Efetuar a pirólise do lodo de esgoto digerido proveniente de ETE e quantificar o rendimento do bio-óleo;
- Estimar a composição química do lodo de esgoto digerido e do bio-óleo, através da derivatização dos extratos por análise de CG/EM;
- Determinar as características físico-químicas (densidade, PCS, pH) do lodo de esgoto digerido e do bio-óleo;
- Estudar as características físico-químicas (PCS e densidade) da mistura Bio-Óleo/Diesel (1:1);
- Avaliar, do ponto de vista físico-químico, a possível substituição parcial do diesel por bio-óleo em termoelétricas para geração de energia elétrica.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Crise Energética

É de senso comum que o mundo necessita de energia elétrica para viver e se desenvolver, onde sua produção é considerada o setor mais poluente. Os combustíveis fósseis foram a principal fonte de energia desde o momento em que as primeiras tecnologias apareceram na vida da humanidade, entretanto com a crise energética dos anos de 1970, houve a crise do petróleo, desencadeando a elevação do preço do óleo cru e de produtos petroquímicos.

A falta de investimentos e planejamento do setor energético foram considerados fatores cruciais na crise do abastecimento energético enfrentado pelo Brasil em 2001/2002, incluindo dois “blackouts” (março de 1999 e janeiro de 2002), recolocando em pauta uma discussão nacional - a importância de investimentos nos setores de infraestrutura, em particular em energia elétrica - não só para o atendimento da demanda atual como também para sustentar o crescimento econômico do país. Portanto o setor de energia elétrica tornou-se um gargalo para o crescimento econômico, associando-se a aspectos macroeconômicos da economia brasileira e ao cenário internacional (NEJAR, 2015).

O sistema elétrico brasileiro é constituído por um grande sistema interligado de porte continental, e de centenas de pequenos sistemas isolados, localizados principalmente na região amazônica (DOMINGUES, 2003). Esses sistemas isolados são predominantemente térmicos a base de óleo, respondem pelo fornecimento de energia aos Estados do Acre, Amazonas, Pará, Rondônia, Roraima, Amapá e Mato Grosso, bem como à ilha de Fernando de Noronha. A partir da interligação de Manaus e Macapá ao Sistema Interligado Nacional - SIN, a participação desses sistemas na carga do país ficará restrita a menos de 1% (ELETROBRAS, 2015).

A crise energética também comprometeu a Venezuela, que concomitante afeta o Estado de Roraima, localizado na Amazônia brasileira, uma vez que a mesma é alimentada pelo sistema venezuelano. De acordo com Agência Internacional de Energia (AIE), Venezuela é o segundo maior consumidor per capita da América Latina, com mais de 3 kw por hora, ficando atrás apenas dos chilenos, que consomem mais de 3,327 kw por hora. Da energia consumida no país, 70% é produzida por via hidrelétrica e é encaminhada para instalações cuja manutenção é deficiente, portanto a crise energética da Venezuela é atribuída à seca prolongada causada pelo fenômeno climático conhecido como *El Niño*, além de fatores econômicos, uma vez que em recessão desde 2013, a situação econômica na Venezuela é

agravada pelo impacto da queda do preço do petróleo, o principal produto exportado pelos venezuelanos.

A crise energética tornou-se uma séria ameaça para a sustentabilidade do planeta, principalmente, para os países em desenvolvimento, onde a necessidade de solucionar os problemas de escassez de energia existente em determinadas regiões são grandes e, na maioria das vezes, os sistemas isoladas, como Roraima, reativam usinas termoelétricas existentes no estado, que queimam com custos elevados para suprir o racionamento de energia. Evidenciando um problema até então abordado com indiferença pelo poder público em todos os níveis: a iminente crise da água, resultante do conflito de uso, falta de controle ambiental e a má distribuição dos recursos hídricos no país. Onde 68% da água brasileira estão na região Norte, onde vivem apenas 7% da população, ao contrário, as regiões Sudeste e Nordeste concentram 43% e 29% da população, respectivamente, mas contam com somente 6% (SE) e 3% (NE) da disponibilidade hídrica.

Desenvolver o uso generalizado de fontes energéticas menos poluidoras e com capacidade para suprir a demanda crescente energética, em uma escala global, é uma tarefa difícil, mas também necessária. Desse modo, a redução das reservas de combustível fóssil bem como os impactos ambientais significativos atribuídos por este combustível ao ecossistema leva cada vez mais governos, autoridades e meio científico a se concentrarem na busca por fontes de energia renováveis (MEKHILEF *et al.*, 2011) em busca de segurança energética.

3.2 Energia Renovável

A necessidade de diminuir a dependência mundial em relação aos combustíveis fósseis se dá principalmente por esses combustíveis emitirem uma quantidade significativa de dióxido de carbono (CO₂), que contribui para o aquecimento global. A Conferência Mundial do Clima – COP21, sobre as Mudanças Climáticas, abordaram sobre a diminuição do aquecimento global e do efeito estufa como sendo os dois dos principais assuntos da reunião, abrangendo todo o potencial da energia limpa renovável e descontinuando os combustíveis fósseis.

Segundo dados do Ministério de Minas e Energia - MME do Brasil, responsável pela publicação do Balanço Energético Nacional - BEN, em 2015, a participação de renováveis na Matriz Energética Brasileira manteve-se entre as mais elevadas do mundo, com 39,45%, sendo a biomassa com maior destaque, 15,7%. Até 2024 o Brasil pretende aumentar em 45% a participação das fontes renováveis no total da matriz energética (BEN, 2015).

Desde a crise energética dos anos 70, o Brasil vem investindo nas fontes energéticas hidráulicas e de cana-de-açúcar, buscando a produção de energia por fontes renováveis com alternativas economicamente atrativas, que gerem menos poluentes no meio ambiente, de modo a criar novas formas de produção energética que pudessem possibilitar a redução do uso dos recursos não renováveis. Deste modo, o parque gerador nacional é predominantemente hidrelétrico, com 65,0% da capacidade instalada do SIN em 2009, passando a 72,1% em 2012 e 58,0% em 2014. Percebe-se que houve uma diminuição de 14,1% da participação do setor hidráulico nos últimos anos, a qual está associado à crise hídrica e a falta de investimentos na geração e transmissão, o que proporcionou o uso intermitente das usinas térmicas que aumentaram sua participação de 15% em 2009, passando por 16,81% em 2012 e 21,6% em 2014, uma aumento total de 6,6% em 6 anos (SIN, 2015).

Os acionamentos das térmicas com geradores a óleo diesel em períodos específicos, como os últimos anos, afetam substancialmente o consumo do diesel, impactando o mercado total deste combustível. De 2004 a 2014, por exemplo, a demanda por diesel no país cresceu 53% (4,3% ao ano), mas enquanto no Tocantins o crescimento foi de 95% (6,9% ao ano), no Rio Grande do Sul foi de apenas 21% (1,9% ao ano) (LUZ, 2015).

O preço do diesel tem sido fixado pelo governo dentro de uma política de repassar os custos de produção – custo do petróleo importado – e também como um instrumento de controle indireto dentro de uma política de controle da inflação, aspectos que não estão ligados ao volume produzido. Isto permite supor que a quantidade ofertada do produto não depende do seu preço e que, portanto, deve-se esperar que o preço seja exógeno em relação às demais variáveis do modelo (MOREIRA, 1996).

A expansão do setor elétrico no Brasil, envolvendo a geração, transmissão e integração de sistemas isolados e mesmo na distribuição de energia têm ocasionado situações de conflito com diversas comunidades, sobrevivendo das consequências advindas da construção de usinas hidrelétricas e de linhas de transmissão de alta tensão elétrica nas comunidades da região Norte. Desta forma, a região Norte é atendida de forma intensiva por pequenas centrais geradoras, sendo a maioria unidades termoelétricas geradoras a óleo diesel e algumas com maior potencial de geração a gás natural, por estarem localizadas na Região Norte, especificamente nos estados do Acre, Amazonas, Rondônia, Roraima, Amapá e Mato Grosso, fora da cobertura do sistema integrado da NOS (Operador Nacional do Sistema Elétrico), fazem parte do sistema isolado (LUZ, 2015).

Dado o baixo nível dos reservatórios e o elevado acionamento de usinas termelétricas para suprir a crescente demanda por energia, fica claro que a situação - estrutural e conjuntural - que o Brasil encara se prolongará no futuro, sendo assim o país necessita diversificar sua matriz energética - hoje altamente dependente das hidroelétricas e, em casos de emergência, das termoelétricas - investindo em alternativas, como a energia da biomassa - agroenergia. Ainda há muito espaço para redução de emissões por meio de ganhos na eficiência de consumo energético e na produção de energia por fontes renováveis (PNUMA, 2015).

Na busca por substituir o diesel nas termoelétricas, o Plano Nacional de Energia 2030 – PNE 2030, considera a possibilidade de instalação de até 1.300 MW nos próximos 20 anos em termelétricas utilizando resíduos sólidos urbanos (Ministério de Minas e Energia, PNE 2030).

3.3 Biomassa

A energia da biomassa, ou agroenergia, é a conversão de biomassa em formas úteis de energia, como calor, eletricidade e combustíveis líquidos (AKPINAR *et al.*, 2008). Destinada à produção energética, a biomassa pode ser classificada em: Primária – proveniente de floresta ou agricultura cultivada com finalidade de energia e Secundária – resultante da biomassa primária, incluindo os resíduos agrícolas, florestais e subprodutos (CARNEIRO, 2012). O uso da biomassa como fonte renovável e sustentável de energia, quer como resíduos sólidos urbanos, efluentes industriais ou comerciais e resíduos rurais, permite diversificar a matriz energética nacional, além de reduzir a emissão de gases do efeito estufa. Portanto, a agroenergia trata do conjunto de produtos derivados da biomassa - produzidos ou liberados pela atividade humana ou animal – em fontes energéticas.

A biomassa consiste em elementos como carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, o enxofre está presente em menores proporções e alguns tipos de biomassa contêm também porções significativas em espécies inorgânicas (GUEDES *et al.*, 2010). Os produtos químicos obtidos, a partir de co-produtos e resíduos, são os que possuem maior potencial em agregar valor nas cadeias produtivas da biomassa (VAZ JÚNIOR, 2011).

Uma das principais vantagens da biomassa é que, embora de eficiência reduzida, seu aproveitamento pode ser feito diretamente, por intermédio da combustão em fornos, caldeiras, etc. Para aumentar a eficiência do processo e reduzir impactos socioambientais, tem-se desenvolvido e aperfeiçoado tecnologias de conversão mais eficientes, como a gaseificação e

a pirólise, também sendo comum a cogeração em sistemas que utilizam a biomassa como fonte energética (ANEEL, 2006).

As fontes de biomassa para pirólise incluem resíduos da agropecuária, sólidos orgânicos urbanos, restos de resíduos verdes urbanos ou da agroindústria, palha e cascas de arroz, caule de algodão, palha de milho, palha de trigo, cascas de coco, bagaço e palha de cana e de sorgo, casca de girassol, sabugo e caule de milho, serragem, cavacos, galhos e cascas de pinus e eucalipto, restos de fábrica de bambu, rejeitos das indústrias de papel e celulose, de chá e de turfa e, ultimamente, da biomassa de microalgas produzida após extração de seus lipídeos (YODER, J.; GALINATO, S.; GRANATSTEIN, D.; GARCIA-PEREZ, M. 2011). Assim, os processos de pirólise são muito utilizados para geração de energia e outros produtos úteis a partir de diversos resíduos, muitos dos quais, potenciais poluidores ambientais, como é o caso do lodo de esgoto provenientes dos tratamentos de efluentes, o qual pode ser utilizado energeticamente na produção de calor, de vapor ou de eletricidade em grupos geradores ou termoelétricas, neste sentido ao invés de descartar o lodo de esgoto de forma irregular pode-se utilizá-lo para gerar energia evitando a retirada de nobres hidrocarbonetos em escala monumental para produzir energia com eficiência em média menor do que 45%.

3.4 Saneamento

A população mundial - 6,1 bilhões de pessoas - deverá chegar a 9,3 bilhões em 2050, um crescimento de 50% e que deverá ocorrer, principalmente, nos países em desenvolvimento, que concentrarão, em 2050, 85% da população mundial (IBGE, 2001). Atrelado a esse crescimento é necessário expandir a cobertura de redes de água e esgoto garantindo qualidade de vida da população através da universalização do saneamento, e preservação ambiental, uma vez que grande parte desse material é lançado de forma irregular nos corpos hídricos, ocasionando poluição da água, alterando a comunidade da fauna marinha, transmitindo doenças e contaminando os elementos da cadeia alimentar (VON SPERLING, 2005).

A prestação dos serviços de saneamento no Brasil ainda é bastante deficitária, estima-se que 14,3 milhões de moradias não têm água encanada e 35,5 milhões vivem sem coleta de esgoto, o país precisaria aplicar R\$ 313 bilhões até 2033 para ter 100% de saneamento (SINIS, 2013; IBGE, 2011). No contexto mundial, o Brasil ocupa a 112ª posição num ranking de saneamento que engloba 200 países, sua pontuação no Índice de Desenvolvimento do

Saneamento - indicador que leva em consideração a cobertura por saneamento atual e sua evolução recente - foi de 0,581 em 2011, inferior às médias da América do Norte, Europa e países latino-americanos como Honduras (0,686) ou Argentina (0,667) (TRATA BRASIL, 2014).

Os municípios brasileiros possuem 267,3 mil quilômetros de redes de esgotamento sanitário, às quais se conectam 26,4 milhões de ramais prediais. Em 2013, verificou-se um bom crescimento destes sistemas na comparação com o ano de 2012, sendo detectados novos 1,2 milhões na rede de esgotos, crescimentos relevantes quando se trata de ampliação de sistemas complexos nas cidades brasileiras, que correspondem a aumentos de 4,6% (SINIS, 2014). Nesse contexto a produção de lodo de esgoto vem aumentando consideravelmente em função do crescimento no percentual de domicílios ligados à central de estações de tratamentos ocasionado em decorrência da urbanização e da industrialização (ANGERBAUER *et al.*, 2008; GASCÓ *et al.*, 2005).

O contingente de população urbana atendida por redes de esgotos alcança 93,3 milhões de habitantes, um incremento de novos 3,4 milhões de habitantes atendidos, crescimento de 3,8%, na comparação com 2012. O índice médio de atendimento é de 56,3% nas áreas urbanas das cidades brasileiras, destacando-se a região Sudeste, com média de 82,2%. No tratamento dos esgotos, observa-se que o índice médio do país chega a 39,0% para a estimativa dos esgotos gerados e 69,4% para os esgotos que são coletados, em ambos os casos com destaque para região Centro-Oeste, com 45,9% e 91,6%, respectivamente. Cabe ressaltar, que o volume de esgotos tratados saltou de 3,586 bilhões de m³ em 2012 para 3,624 bilhões de m³ em 2013, correspondendo a um incremento de 1,1% e apenas 48,6% dos brasileiros são atendidos por serviços de coleta de esgoto, deste total somente 39% são tratados (SNIS, 2014).

Devido a esse aumento do número de residências ligadas às redes coletoras e de tratamento, o volume de lodo de esgoto digerido, subproduto gerado nas ETE's, tem sido uma problemática ambiental, despertando a atenção e preocupação da sociedade moderna quanto à correta disposição final do lodo. O custo para universalizar o acesso aos quatro serviços do saneamento (água, esgotos, resíduos e drenagem) no Brasil seria de R\$ 508 bilhões, no período de 2014 a 2033. Para universalização da água e dos esgotos esse custo seria de R\$ 304 bilhões em 20 anos (até 2033) (PLANSAB, 2014). A Agência Nacional de Águas – ANA estima que, para alcançar um índice de 85% de cobertura de coleta e tratamento de esgoto, devem ser investidos R\$ 47,8 bilhões (ANA, 2010). De acordo com o Ministério das

Cidades, entre 2011 e 2014 foram investidos R\$ 45 bilhões para a área de saneamento dentro do Plano de Aceleração do Crescimento 2, o PAC.

3.5 Estações De Tratamento De Esgoto - ETE's

As ETE's são responsáveis pelo tratamento de esgoto, efluente ou águas servidas, gerado em grandes quantidades nos grandes centros urbanos. A base do tratamento do esgoto é a estabilização biológica que envolve a transformação parcial da matéria orgânica em um gás e na produção de um resíduo estabilizado com a ajuda das bactérias na ausência ou presença do oxigênio que conduz a estabilização anaeróbia ou aeróbia do lodo (MÉNDEZ *et al.*, 2005).

De acordo com a NBR 9648 (ABNT, 1986), esgoto sanitário é o despejo líquido constituído de esgotos doméstico e industrial, água de infiltração e a contribuição pluvial parasitária. Sendo assim, de acordo com sua origem, os esgotos podem ser classificados em: esgoto sanitário, doméstico ou comum; esgoto industrial; água de infiltração. Ainda segundo a referida norma, os diferentes tipos de esgotos podem ser definidos como: esgoto sanitário é o despejo líquido resultante do uso da água para higiene e necessidades fisiológicas humanas; esgoto industrial é o despejo líquido resultante dos processos industriais, respeitados os padrões de lançamento estabelecidos; água de infiltração é toda água proveniente do subsolo, indesejável ao sistema separador e que penetra nas canalizações.

A composição típica do lodo de esgoto varia em função de sua origem, ou seja, se proveniente de uma área predominantemente residencial ou industrial, da época do ano, das condições socioeconômicas da população e da tecnologia utilizada no tratamento do esgoto (COSTA, A. N.; COSTA, A. F. 2011). O esgoto, quando não contém resíduos industriais, é basicamente composto por 99,87% de água, 0,04% de sólidos sedimentáveis, 0,02% de sólidos não sedimentáveis e 0,07% de substâncias dissolvidas (NUVOLARI *et al.*, 2011). Dos sólidos contidos, cerca de 70% correspondem aos compostos orgânicos (proteínas, carboidratos, gorduras, óleos e graxas, etc.) e 30% inorgânicos (areia, sais, metais, nitratos, ortofosfatos, amônia, etc.) (COSTA, A. N.; COSTA, A. F., 2011). Podendo também ser encontrados contaminantes, refletindo as características do esgoto bruto do qual ele foi derivado (DAMASCENO & CAMPOS, 1998).

Dependendo do nível de tratamento adotado nas ETE's, podem-se remover as cargas poluentes do esgoto através de processos físicos (sedimentação, flutuação), químicos (coagulação, floculação) ou biológicos, devolvendo ao ambiente o produto final, efluente

tratado, em conformidade com os padrões exigidos pela legislação ambiental (CAESB, 2015). Em decorrência do tratamento dos esgotos ocorre a geração de subprodutos, como material gradeado, areia, espuma, entretanto o lodo de esgoto é o que se apresenta em maior quantidade. A disposição final deste lodo digerido gerado nas ETE's é um grande problema ambiental e sanitário para as empresas de saneamento, públicas ou privadas (BOECHAT *et al.*, 2014).

Os sistemas mais conhecidos são realizados por tratamentos biológicos, por apresentarem como solução devido ao baixo custo de energia, à baixa produção de lodo e à eficiente remoção de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO) (MELLO, 2007). A Figura 1 apresenta a ilustração do funcionamento de uma ETE, sendo composto por tratamento primário (grade, caixa de areia e caixa de gordura), secundário com um reator RAFA (Reator Anaeróbico de Fluxo Ascendente) ou UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) e terciário em uma lagoa facultativa. Após os tratamentos, o lodo segue para o leito de secagem, e o efluente final é lançado no corpo hídrico, localizado nas proximidades da ETE (CARVALHO, 2009; COLEN, 2011; VIEIRA *et al.*, 2011).



Figura 1- Ilustração do funcionamento de uma Estação de Tratamento de Esgoto (ETE).
Fonte: COLEN (2011).

O tratamento de esgoto por processo biológico resulta em dois tipos de resíduos: o efluente líquido pronto para ser devolvido ao meio ambiente e o lodo (primário e secundário) que é um material pastoso com grande concentração de microorganismos, sólidos orgânicos e minerais (NUCCI *et al.*, 1978). O sistema de lodo ativado se distingue de outros sistemas de tratamento biológico de esgotos por oferecer a possibilidade de se remover os nutrientes, nitrogênio e fósforo com requisitos mínimos de área. Para dispor das vantagens desses

sistemas, quanto à remoção de nutrientes, suas configurações podem sofrer alterações e, dessa maneira, elevar o seu potencial de tratamento (SANTOS, 2009).

3.6 Lodo De Esgoto

O lodo de esgoto - resíduo semissólido, pastoso e de natureza predominantemente orgânica - (Kummer, 2013), é um resíduo advindo do subproduto das ETE's, trata-se de um produto constituído de resíduos líquidos domésticos e industriais, de considerável impacto ambiental, em proporções variáveis, que necessitam de tratamento adequado para que sejam removidas as impurezas, e assim possam ser devolvidos à natureza sem causar danos ambientais e à saúde humana.

Por se tratar de um resíduo do tratamento de esgoto gerado pela atividade humana, o lodo apresenta elevada concentração de microrganismos e muitos deles são causadores de doenças. Os cinco grupos de microrganismos patogênicos que podem estar presentes no lodo são os helmintos, protozoários, fungos, vírus e as bactérias (COSTA, A. N.; COSTA, A. F. 2011). Assim a necessidade de estabilização do lodo está ligada principalmente a duas características negativas do lodo fresco: seu potencial de produzir odores e a presença de microrganismos patogênicos (ANDREOLI *et al.*, 2001).

Com o crescimento urbano acelerado, a produção de lodo gerado nas ETE's vem aumentando em todo o mundo, em média, estima-se que cada ser humano produza cerca de 120g de sólidos secos diários lançados nas redes de esgoto (METCALF & EDDY, 1991, *apud* NUVOLARI *et al.*, 2011). A Figura 2 ilustra a produção exacerbada de lodo de esgoto doméstico nos EUA, Brasil, União Europeia e China, a qual ultrapassa os demais países mencionados, com um total de 22 milhões de toneladas do ano de 2007 a 2010 (base seca) (VIEIRA, 2004; FONTS *et al.*, 2009; PEDROZA, *et al.*, 2010; MPA, 2012).



Figura 2 – Identificação do quantitativo produzido de lodo de esgoto doméstico de ETE.

No Brasil, em um dos poucos estudos sobre produção de lodo de esgotos, Machado *et al.*, (2004), com base no banco de dados de 275 ETE's tratando esgotos de aproximadamente 12,8 milhões de habitantes, estimaram que 151.700 toneladas de lodo são produzidas por ano, o que corresponde à média per capita de 33 g por dia. Em 2010, estimativas apontavam uma produção nacional de 150 a 220 mil toneladas de matéria seca por ano, considerando que o tratamento de esgoto atingia apenas 30% da população urbana (PEDROZA *et al.*, 2010).

A problemática crescente da produção de lodo de esgoto também ocorre na Indústria do Petróleo, a Figura 3 exhibe o quantitativo da produção de lodo biológico na Austrália, México, Canadá, África do Sul, América do Sul e Central, Oriente Médio, EUA, China, Índia, Japão, Europa e Eurásia, um total mundial de 1.922 mil ton/ano de lodo biológico advindo da indústria do petróleo, são produzidos (MARIANO, 2001; IPIECA, 2010).

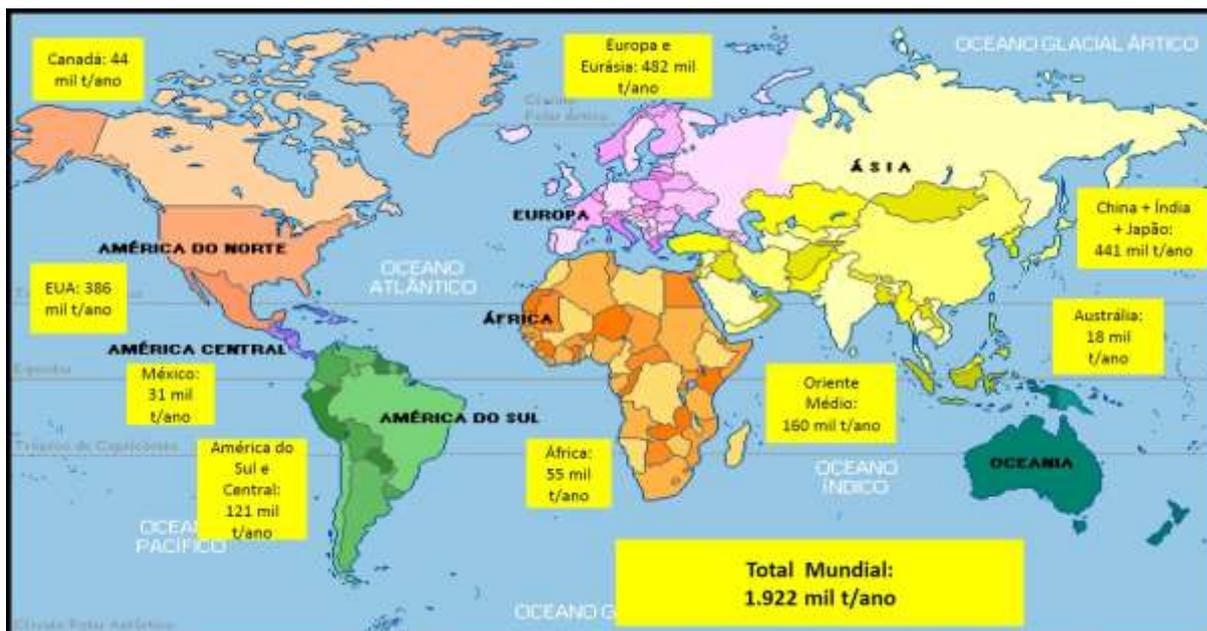


Figura 3 - Identificação do quantitativo produzido de lodo biológico na indústria de petróleo.

Para alcançar a integralidade dos benefícios do tratamento, deve-se juntamente com o planejamento das ETE's criar planos para destinação dos resíduos obtidos durante o processo. Até poucos anos, as alternativas de disposição do lodo de esgoto baseavam-se numa maneira de "se ver livre" do lodo dispondo-o em aterros sanitários, descartando-o no mar ou com o uso de incineração (ANDREOLI *et al.*, 2001).

Embora esse resíduo represente em média 1% a 2% do volume total do esgoto tratado, seu gerenciamento é bastante complexo e demanda custos elevados (ANDREOLI *apud* MAZIVIERO, 2011). O processamento e a disposição final do lodo podem representar até 60% do custo operacional de uma ETE (VON SPERLING, 2001).

O principal objetivo do tratamento do lodo é gerar um produto mais estável e com menor volume para facilitar seu manuseio e, conseqüentemente, reduzir os custos nos processos subsequentes (PEDROZA *et al.*, 2010). Além dos métodos convencionais para a disposição do lodo de esgoto, como a disposição em aterros e a incineração, inclui-se o uso direto na agricultura, com o insumo agrícola, fertilizante (COLINO, 2006), e na construção civil (PAIVA, 2007), recentemente tem aumentado o interesse pelo processamento térmico desse material (FRANCA *et al.*, 2010; HEJAZIFAR *et al.*, 2011). Deste modo, observa-se que o aproveitamento do lodo já tem distintas aplicações.

Devido às diferentes origens do esgoto e dos tratamentos recebidos, o produto final pode variar consideravelmente sua composição química, que é um fator muito importante para o uso do lodo de esgoto (MACHADO, 2004). A composição química é a característica mais

complexa do lodo, pois é constituído por uma grande variedade de grupos funcionais (ácido, álcool, amina, amida, nitrila, cetona, hidrocarbonetos, entre outras). Essas estruturas orgânicas possuem potencial energético elevado e podem ser recuperadas em processos térmicos (VIEIRA, 2004). Deste modo, o tratamento adequado e as possibilidades de disposição do lodo estão relacionados com a sua composição química, física e biológica.

É de extrema necessidade uma caracterização detalhada do lodo, devido à complexidade da sua composição, para que este possa ser processado e utilizado de maneira adequada na geração de energia e, desta forma, ter todo o seu potencial energético aproveitado (ALEXANDRE, 2013).

3.6.1 Legislação Lodo de Esgoto

O assunto sobre a correta administração e gerenciamento dos resíduos de saneamento tem tamanha importância ambiental, econômica e social, que está contida na Agenda 21, estabelecida após a realização da Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento - CNUMAD, em 1992 no Rio de Janeiro (ECO-92).

O Brasil, baseando-se no código americano Code of Federal Regulations - CFR de 1993, U.S.EPA-40 CFR Part 503, começou a estabelecer suas normas técnicas e regulamentos para uso e gestão do lodo. Devido à necessidade de se criar critérios ambientais unificados e diretrizes para o gerenciamento de resíduos, a Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT reformulou o conjunto de normas brasileiras, padronizando em nível nacional, os procedimentos e diretrizes a serem adotados no gerenciamento dos resíduos sólidos, incluindo neste grupo as diretrizes de classificação e caracterização de resíduos de Estações de Tratamento de Água e Esgoto (COSTA, A. N.; COSTA, A. F. 2011). Surgiram desse conjunto de normas a NBR 10004/2004 que trata da classificação dos resíduos sólidos, a NBR 10005/2004 que trata do procedimento para lixiviação de 39 resíduos, a NBR 10006/2004 que trata do procedimento para solubilização de resíduos e a NBR 10007/2004 que trata do procedimento para amostragem de resíduos.

A Lei 11.445, de 5 de janeiro de 2007, estabelece diretrizes nacionais para que o país alcance a universalização dos serviços de saneamento básico, veio contribuir nas exigências sobre tratamento de efluentes oferecendo uma maior dimensão na questão do saneamento, uma vez que a um déficit de acesso ao esgotamento sanitário no Brasil. Assim tem-se como proposta estabelecer as diretrizes nacionais para o saneamento e para a política federal de

saneamento, nos seus quatro componentes: abastecimento de água; esgotamento sanitário; manejo de resíduos sólidos; e manejo de águas pluviais.

A Política Nacional de Resíduos Sólidos - Lei nº 12.305 - direciona a responsabilidade da destinação ambientalmente adequada aos geradores dos resíduos. Portanto, as ETE's devem adequar-se às novas exigências, uma vez que a Política Nacional de Resíduos Sólidos prevê a redução de resíduos sólidos urbanos úmidos dispostos em aterros sanitários. A utilização dos aterros sanitários será apenas para resíduos últimos, ou seja, aqueles que não são passíveis de nenhuma forma de reuso ou reciclagem. O art. 36, alínea V, deixa claro que o titular dos serviços públicos de limpeza urbana e manejo de resíduos sólidos será responsável por “implantar sistema de compostagem para resíduos sólidos orgânicos e articular com os agentes econômicos e sociais formas de utilização do composto produzido” (BRASIL, 2010).

O objetivo do tratamento dos resíduos sólidos é modificar suas características, como quantidade e toxicidade, de forma a diminuir os impactos sobre o meio ambiente e a saúde pública (PHILIPPI JR, 2005). As alternativas tecnológicas são aplicadas de acordo com as características particulares da composição dos resíduos, do município ou região e dos recursos.

3.6.2 Caracterização do lodo de esgoto digerido

A determinação da composição imediata de um material combustível pode ser avaliada pelo conteúdo em porcentagem de massa de alguns componentes presentes em sua estrutura, como: voláteis, cinzas e carbono fixo (GOMES, 2010). Desta forma as análises imediatas fornecem dados sobre as características físico-químicas do lodo de esgoto digerido e facilitam o entendimento sobre o rendimento dos produtos da pirólise.

A umidade interfere no deslocamento da amostra em reatores do tipo leito fluidizado ou reatores do tipo cilindro rotativo, impedindo a passagem da amostra (SANCHEZ, 2009; BORGES *et al.*, 2008). Os sólidos voláteis referem-se à porção dos sólidos (sólidos totais, suspensos ou dissolvidos) que se perde após a ignição ou calcinação da amostra a 550°C, durante uma hora para sólidos totais ou dissolvidos voláteis, ou 15 minutos para sólidos em suspensão voláteis, em forno mufla (COLEN, 2011). As cinzas no processo de pirólise têm como objetivo quantificar a porcentagem em massa de material inorgânico presente nas amostras e indiretamente o teor de matéria orgânica (COLEN, 2011). Portanto o teor de cinzas é uma variável de grande importância nos estudos de pirólise de lodo de esgoto, por relacionar-se ao rendimento dos produtos sólidos, gasosos e líquidos (bio-óleo) (FONTS *et*

al., 2009). O carbono fixo corresponde à fração orgânica volatilizada na faixa de temperatura entre 550°C a 900°C. O conteúdo de voláteis expressa a facilidade de se queimar e o carbono fixo o tempo de queima, logo, pelo conhecimento desses dois índices percentuais, pode-se estimar o grau de combustão de uma biomassa e o tempo de queima da mesma, maximizando assim o desenho do projeto de obtenção de energia a partir de biomassas.

A densidade deve ser considerada na avaliação da biomassa para a produção de agroenergia, uma vez que quanto mais densas forem as partículas, maior será a dificuldade em quebrá-las durante o processo de pirólise, onde ocorre o rompimento das estruturas químicas que irão sofrer desorção do lodo na primeira etapa do processo, e posteriormente sofrer craqueamento e rearranjo químico, formando novos compostos químicos que constituirão o bio-óleo ao serem condensados (VIEIRA, 2004).

A determinação do poder calorífico superior do lodo convém para verificar a capacidade que estes materiais têm em gerar calor quando postos em combustão, portanto é uma propriedade de bastante relevância do ponto de vista de conversão de biomassa em energia e biocombustíveis, considerado a principal propriedade a ser determinada para um combustível, por ser um excelente parâmetro de avaliação da potencialidade energética dos combustíveis de biomassa (BRAND, 2010), uma vez que o mesmo indica a energia disponível no combustível. O controle das propriedades energéticas eleva a eficiência do material e o torna mais competitivo frente a outras fontes de energia, esse controle depende não somente do poder calorífico, mas também do teor de umidade e teor de cinzas, dentre outros (BRAND, 2007).

A quantidade de calor liberado durante a combustão de uma unidade de massa ou volume de um combustível à temperatura ambiente é denominada Poder Calorífico - PC, o qual poder ser dividido em duas categorias: Poder Calorífico Superior - PCS e Poder Calorífico Inferior - PCI. A diferença entre os dois valores caloríficos é o calor de vaporização da água formada pela combustão (OASMAA & PEACOCKE, 2001). O PCS refere-se à energia liberada por massa do sólido durante a oxidação, com a presença de água líquida nos produtos da reação química. O valor do PCS inclui um calor de condensação do vapor da água formado pela combustão do hidrogênio e pela umidade contida no combustível. O PCS indica a quantidade de energia liberada durante a transferência de calor, relacionada à eficiência do processo, expresso em calorias por grama (cal/g) ou quilocaloria/quilograma (kcal/kg), ou seja, quanto maior for este parâmetro, maior será a energia contida no combustível, mais eficiente (CARVALHO JÚNIOR, 2010; QUIRINO *et al.*, 2005; VIEIRA,

2012). No PCS a água formada durante o processo de combustão é condensada, recuperando o calor derivado da condensação (QUIRINO *et al.*, 2005). A quantidade de calor liberado durante a condensação do vapor de água e arrefecimento dos produtos da combustão é considerado até 25 °C (SOUZA, 2010).

Através do uso da bomba calorimétrica, pode-se determinar o PCS de um material combustível, dada pela evaporação e condensação da água durante a combustão do material. Algumas correlações matemáticas em função da análise elementar e imediata têm sido desenvolvidas, para estimar o poder calorífico de amostras de biomassas, porém a utilização destes modelos de correlação deve ser restringida a estimativas preliminares, evitando-se no possível a substituição das análises em equipamentos próprios para tal (SÁNCHEZ, 2010).

O valor de pH do esgoto varia entre 6,5 e 7,5 e indica as características ácidas e básicas do esgoto (VON SPERLING, 2005).

3.7 Pirólise

Pirólise é um processo de conversão da biomassa em energia e ocorre pela decomposição térmica direta dos componentes da biomassa, na ausência parcial ou total de oxigênio, visando à produção de gases, sólidos e líquidos (BRIDGWATER, 2012). Com a crise de energia, a pirólise passou a ser exaustivamente estudada, pois como processo, é um dos menos irreversíveis.

Esse processo ocorre através de uma degradação térmica do material orgânico na ausência parcial ou total de um agente oxidante, ou mesmo num ambiente com uma concentração de oxigênio capaz de impedir a gaseificação intensiva do material orgânico. A pirólise ocorre, geralmente, a uma temperatura, variando de 400 °C, até ao início do sistema de gaseificação (PEDROZA *et al.*, 2010, 2011; VIEIRA, 2012).

Entre os tratamentos térmicos, a pirólise é um método promissor comparado aos demais métodos em uso (gaseificação e combustão) HWANG *et al.*, (2007) uma vez que quando comparada com os tipos diferenciados de processos, gera produtos úteis (líquido, denominado bio-óleo; gases, tais como H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₄ e C₂H₆; e o sólido que é denominado bio-carvão), com valores agregados podendo ser usados para abastecer energeticamente o próprio processo, como fonte de combustíveis ou produtos químicos (PEDROZA, 2011; VIEIRA, 2012).

Quanto aos termos “pirólise lenta” e “pirólise rápida”, diferenciam-se entre si, através de variáveis de processos, tais como: taxa de aquecimento, temperatura, tempo de residência das fases sólida e gasosa e produtos desejados. Na pirólise lenta, as transformações químicas

ocorrem em temperaturas de até 600 °C, favorecendo a formação de produtos líquidos, sólidos e gasosos. O tempo de residência é superior a 30 minutos. Na pirólise rápida, a temperatura varia de 500 a 550 °C, favorecendo a produção de bio-óleo; o tempo de residência varia de 0,5 a 5 segundos (VIEIRA *et al.*, 2011).

Parâmetros do processo de pirólise, como temperatura, residência tempo, velocidade de aquecimento, e tamanho de partícula de matéria-prima podem influenciar na qualidade, quantidade e características do produto final, entre estes parâmetros, o que exerce maior influencia é a temperatura (AGRIFOLT *et al.*, 2013).

3.8 Bio-Óleo

O bio-óleo, obtido por pirólise, é um líquido de coloração marrom escura, odor característico e sua composição está relacionada, dentre outros fatores, com o tipo de biomassa utilizada e as condições de processo (BRIDGWATER, 2003). Esse bio-óleo pode ser transportado e armazenado para geração de calor em caldeiras como óleo combustível, usado na substituição de fenol petroquímico ou pode ser fracionado para produzir derivados da química fina e indústria de energia (VIEIRA, 2004).

O bio-óleo torna-se um produto de interesse, por apresentar alto poder calorífico, ser facilmente transportado e armazenado, possuir baixo conteúdo de nitrogênio e enxofre, ser fonte de produtos químicos (APAYDIN-VAROL *et al.*, 2007), além de ser empregado como combustível líquido ou diesel e aplicado em diversos fins como: fornos, caldeiras e motores para produção de calor e energia (POKORNA *et al.*, 2009). 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.) (BU *et al.*, 2012).

3.9 Mistura Bio-Óleo/Diesel

A possível substituição parcial do diesel por bio-óleo em termoelétricas para geração de energia elétrica favorece a diminuição da dependência dos combustíveis fósseis para os processos em que estes são queimados na forma líquida. Faz-se necessário uma vez que o diesel, combustível utilizado nas termoelétricas, tem custo elevado - por ser importado - gerando uma energia a custos muito altos, R\$ 600 por MW (MME, 2015), além de ser uma fonte altamente poluente, através da liberação de resíduos provenientes da queima deste

combustível - a qual gera resíduos como óxidos de enxofre, óxidos de nitrogênio, dióxido de carbono, metano, monóxido de carbono e particulados.

Um método para a mistura de bio-óleos com diesel é a emulsificação. Ikura *et al.*, (1998) patentearam um método que produz uma microemulsão com 5 a 30% de bio-óleo no diesel, um combustível estável e com propriedades físicas semelhantes ao diesel convencional.

É importante destacar o forte impacto que as termoelétricas podem causar no consumo de óleo diesel, uma vez que o consumo brasileiro de diesel para geração termelétrica é de 2 milhões de m³/ano (BEN, 2013). O Brasil possui quase 2 mil usinas termoelétricas, responsáveis pela geração de aproximadamente um quarto da capacidade total do País (ANEEL, 2015), estas usinas têm uma potência instalada de 37 milhões de KW ou 28,5% da capacidade de geração do país. A grande maioria, 1.177, são pequenas unidades cuja fonte de geração é o óleo diesel e com uma capacidade de geração total de 3,6 milhões de KW.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Área de Estudo e Coleta

As amostras de lodo de esgoto digerido, utilizadas no trabalho, foram cedidas pela Estação de Tratamento de Esgotos do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello - CENPES, na cidade do Rio de Janeiro - RJ.

Foram selecionadas duas amostras de lodo de esgoto digerido proveniente do mesmo tipo de tratamento de esgoto, porém coletadas em diferentes períodos do ano, sendo a amostra 1 - estação chuvosa (março de 2015) e a amostra 2 - estação seca (novembro de 2015), as quais chegaram acondicionadas em recipiente de plástico fechados, como pode ser visto na Figura 4.



Figura 4 - Lodo de Esgoto Digerido na Triagem.

Fonte: LEDBIO.

As coletas deste material foram realizadas conforme a norma NBR 10.007, que fixa os requisitos exigíveis para amostragem de resíduos sólidos. De acordo com a norma NBR 10.004, foi classificado como resíduo não perigoso e não inerte pertencente à classe IIA.

4.2 Preparo da Amostra

Assim que as amostras de lodo digerido chegaram ao Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustíveis – LEDBIO, realizou-se uma triagem para retiradas das alíquotas necessárias para proceder cada análise, iniciando com mistura das amostras, sendo em seguida quantificadas. Posteriormente foi determinada a umidade (base úmida) do lodo de esgoto digerido, somente para a amostra 1, segundo metodologia descrita pela ASMT D3173. Após retirada a umidade realizou-se a secagem do lodo em estufa a uma temperatura de 60°C por 1h para retirar a provável umidade presente na amostra até atingir peso constante. Para a amostra 2, não foi necessário realizar a umidade (base úmida) uma vez

que a mesma chegou ao LEDBIO após ter passado por um processo de secagem prévia. Em seguida, ambas as amostras, foram trituradas em moinho, marca MARCONI, modelo MA 160/1, homogeneizadas em peneira com abertura de 0,59 mm no TYLER 28, de acordo com a norma ABNT 30, para garantir a homogeneidade das amostras.

4.3 Análises Imediatas do Lodo de Esgoto Digerido

4.3.1 Determinação do Teor de Umidade (base seca)

Para quantificar o teor de umidade, 1 g da amostra de lodo digerido foi adicionada a um cadinho de porcelana com peso constante já pré-determinado e aquecido em estufa, conforme mostra a Figura 5, à temperatura de 110°C durante uma 1h, com controle periódico da massa. Na sequência, foi transferido ao dessecador por 30 min. Após resfriada, a massa da amostra foi aferida em balança. O procedimento foi repetido até massa constante. O teor de umidade foi calculado como descrito na equação 1 da Tabela 1.

Tabela 1 - Métodos e fórmulas para caracterização físico-química do lodo de esgoto digerido

Análise	Método	Fórmulas
Teor de Umidade	ASTM D 3173-85	$U\% = (A-B) / C \times 100$ eq.1
Teor de Sólidos Voláteis	ASTM D 2415-66	$V\% = (A-B) / C \times 100$ eq.2
Teor de Cinzas	ASTM D 2415-66	$C\% = (B-A) / C \times 100$ eq.3
Teor de Carbono Fixo	(Salgado, 2005)	$F\% = 100 - (U\% + C\% + V\%)$ eq.4

Onde: A= peso do cadinho (g) + peso da amostra (g); B= peso do cadinho (g) + amostra após o aquecimento (g); C= peso da amostra (g); U%= teor de umidade; V%= teor de material volátil; C% = teor de cinzas; F% = teor de carbono fixo.



Figura 5 – Estufa utilizada na análise de umidade.

Fonte: LEDBIO.

Estando completamente sem umidade e com peso constante, o lodo pode ser processado para ser utilizado no início da cadeia produtiva do processo pirolítico.

4.3.2 Determinação dos Sólidos Voláteis

Para a determinação do teor de voláteis, 1g de amostra de lodo digerido foi adicionada a um cadinho de porcelana com peso constante já pré-determinado e aquecido em forno mufla, conforme mostra a Figura 6, a 550°C, na ausência de oxigênio, por 1h, logo após resfriados em dessecador por 30 min. Após resfriada, a massa da amostra foi aferida em balança. O procedimento foi repetido até massa constante. O teor de voláteis foi calculado como mostrado na equação 2 da Tabela 1.

4.3.3 Determinação do Teor de Cinzas

Para quantificar o teor de cinzas, utilizou-se 4g da amostra de lodo digerido, a qual foi posta em cadinho de porcelana com peso constante já pré-determinado e aquecido em forno mufla, conforme mostra a Figura 6, a uma temperatura de 900°C por 1h, logo após foi resfriado em dessecador por 30 min e pesado. O procedimento foi repetido até massa constante. O teor de cinzas foi calculado segundo a equação 3 da Tabela 1.



Figura 6 - Mufla utilizada na análise de sólidos voláteis e cinzas.
Fonte: LEDBIO.

4.3.4 Determinação do Carbono Fixo

O teor de carbono fixo foi calculado por diferença, de forma simultânea ao andamento das análises através de medida indireta direcionada por Salgado (2005), segundo a equação 4 da Tabela 1.

4.4 Extração Sólido-Líquido do Lodo de Esgoto Digerido por Soxhlet

Para realizar a extração sólido-líquido do lodo de esgoto digerido foi utilizada a metodologia descrita por Vieira (2000), a qual baseia-se na extração de lipídios através de um refluxo de solvente em contato com a amostra, para extrair óleo, e posteriormente identificar os principais compostos químicos através da cromatografia gasosa - CG/EM.

No processo de extração do óleo da biomassa de lodo de esgoto digerido é necessário romper as moléculas, promovendo a extração das substâncias orgânicas presentes no lodo, tendo como princípio químico básico a compatibilidade de polaridade entre o solvente aplicado e as substâncias extraídas, portanto foi utilizado solvente hexano, para extrair substâncias apolares, e álcool, para extrair substâncias polares.

No procedimento, utilizou-se 10g de lodo de esgoto digerido em um cartucho os quais foram submetidas a uma extração sólido-líquido com *soxhlet* (Figura 7) por 12 h, utilizando como solvente hexano P.A (190 mL) e solvente álcool etílico (190 mL).

Para ambos os solventes (hexano e álcool etílico), o cartucho foi colocado no interior do extrator de *soxhlet*, de forma que parte do mesmo ficou submerso em 50 mL do solvente durante a extração. Posteriormente foram adicionados 140 mL de solvente em um balão volumétrico, o qual foi conectado ao extrator. Em seguida, a circulação de água resfriada foi ligada com a finalidade de condensar o solvente, evitando sua perda significativa. A extração foi realizada em temperatura superior ao ponto de ebulição do solvente hexano (60°C) e do solvente álcool etílico (78°C).

Após o período de extração, o sistema de aquecimento foi desligado antes que o solvente passasse pelo sifão novamente, e deixado em repouso para resfriamento. Ao final de cada etapa da extração, o balão volumétrico então foi encaminhado a um evaporador rotativo da marca Fisatom modelo 802, para recuperação do solvente. O óleo obtido do lodo de esgoto digerido foi colocado em um béquer previamente pesado e identificado. As determinações da massa dos extratos apolares e polares das amostras foram calculadas por diferença e apresentado em porcentagem, da seguinte forma:

$$R = (\text{peso béquer com óleo}) - (\text{peso béquer vazio})$$

Onde:

$$R = (\text{massa final do extrato}) \text{ g} \tag{eq.6}$$

$$R (\%) = (\text{Massa final/Massa inicial}) * 100$$

Onde:

$$R = (\text{porcentagem da massa dos extratos}) \% \tag{eq.7}$$



Figura 7 - Extração *soxhlet*.
Fonte: LEDBIO.

4.5 Aplicação da Pirólise em Reator de Leito Fixo em Escala Laboratorial

Para a realização do processo de pirólise, foi utilizado um reator de leito fixo (3cm de diâmetro x 100cm de comprimento) (Figura 8), aquecido por forno elétrico horizontal reclinável da marca EDG modelo FTHI-40 bipartido, constituído por tubo de cerâmica, tubo de quartzo, sistema de alimentação de gás inerte, sistema de condensação, sistema de separação de fração líquida e lavadores de gases, instalados no LEDBIO na Universidade Federal do Tocantins - UFT.

A biomassa empregada nesse estudo (lodo de esgoto digerido) passou por um processo de secagem em estufa a 70°C até peso constante antes de iniciar o experimento. O bio-óleo foi obtido a partir da pirólise de 40g de biomassa de lodo de esgoto digerido, a qual foi inserida no centro da zona quente do reator no tubo de quartzo, a uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, tempo de residência de 120min e temperatura de 550°C, esses parâmetros foram escolhidos em função de estudos realizados pelo grupo do LEDBIO, onde constataram que esses parâmetros foram os melhores para obter maiores rendimentos. A fim de manter uma atmosfera inerte durante o experimento, um fluxo de gás nitrogênio foi passado através do leito da amostra durante 15 min antes do início da experiência.

Ao final do processo, o bio-óleo foi recuperado através de um funil de separação de fases, o resíduo aderido às vidrarias durante o processo, foi obtido através de lavagem com hexano, em seguida recuperado em um evaporador rotativo da marca Fisatom modelo 802, e pesado para cálculo de rendimento.



Figura 8 - Reator de pirólise.

Fonte: LEDBIO.

4.6 Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas - CG/EM

Para as análises por Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas - CG/EM, os extratos alcoólico e hexânico de lodo de esgoto digerido, bem como o bio-óleo, foram preparados da seguinte forma: 40 mg de ambas as amostras foram adicionados a 80 μL de MSTFA (*N*-metil-*N*-(trimetilsilil)trifluoroacetamida), após agitados permaneceram em repouso por 15 min em temperatura ambiente e diluídos em 1 cm^3 de diclorometano.

Os extratos hexânico, alcoólico e o bio-óleo foram caracterizados quimicamente em CG/EM Varian 2200 (Figura 9). No processo foi utilizado hélio com pureza de 99,999% como gás de arraste, com fluxo na coluna de 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, temperatura do injetor 300°C, injeção tipo Split, razão 1:20, coluna capilar VF-5ms (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm) e VF1-ms (15 m x 0,25 mm x 0,25 μm). O programa de temperatura foi: temperatura inicial de 40 °C, isoterma por 5 min, aumentou de 40°C para 300°C a 10°C. min^{-1} e isoterma por 30 min.

No espectrômetro de massas por impacto de elétrons, as temperaturas do manifold, da fonte iônica e da linha de transferência foram de 60, 190 e 200 °C, respectivamente, e foi operado no modo de varredura entre m/z 40-650. Para a injeção da amostra, foi utilizado injetor automático CP – 8400, foi injetado 1 μL das amostras. Os picos foram identificados com o auxílio da database de espectros de massa da Biblioteca NIST – *National Institute of Standards and Technology*.



Figura 9- CG/EM Varian 2200 utilizado na análise de CG/EM.
Fonte: LEDBIO.

4.7 Mistura Bio-Óleo/Diesel

Em béqueres contendo diesel S10 comercial, foi adicionado 3,5 e 3,5 (m/v) de bio-óleo sob agitação manual. A Figura 10 ilustra o aspecto da mistura do bio-óleo ao diesel comercial.



Figura 10 – Mistura 1:1 Bio-Óleo/Diesel.
Fonte: LEDBIO.

4.8 Caracterização físico-química

4.8.1 Determinação da Densidade do Lodo de Esgoto Digerido

Para analisar a densidade do lodo digerido, utilizou-se 20 g da amostra sólida, depositados em um balão volumétrico com o auxílio de um funil. Em seguida foram acrescentados 50 mL de álcool 70 % em uma bureta de 50 mL. O álcool foi adicionado aos poucos e agitado até que a amostra ficou completamente coberta. Após este processo a amostra ficou em repouso por 15 min. Em seguida completou-se o balão com álcool até que

atingir 50 mL, conforme mostra a Figura 11. Esse método foi determinado com uma adaptação do método de análise de solos (EMBRAPA SOLOS, 1997). A densidade do lodo digerido foi obtida a partir do cálculo abaixo, eq. 5:

$$Dr = m/(Vb-Va) \quad (\text{eq.5})$$

Onde:

Dr = Densidade real (g/mL)

m = massa da amostra (g)

Vb = volume do balão volumétrico (mL)

Va = volume de álcool gasto para completar o balão volumétrico (mL)



Figura 11 - Análise de densidade.

Fonte: LEDBIO.

4.8.2 Determinação da Densidade do bio-óleo e da mistura Bio-Óleo/Diesel

As análises da densidade do bio-óleo e da mistura Bio-Óleo/Diesel foram realizadas com o auxílio de um densímetro digital portátil, marca Anton Paar, modelo DMA 35, como pode ser visto na Figura 12.



Figura 12 – Densímetro utilizado na análise de densidade.
Fonte: LEDBIO.

4.8.3 Determinação do Poder Calorífico Superior

Na prática, o poder calorífico da biomassa pode ser determinado com a utilização de uma bomba calorimétrica (ASTM D-2015), esta bomba permite medir o calor liberado pela combustão da biomassa na presença de oxigênio. Assim determinou-se, o poder calorífico superior das seguintes amostras: lodo de esgoto digerido, bio-óleo e da mistura Bio-Óleo/Diesel, para isso, uma amostra de 1g de cada amostra foi posta em um cadinho montado dentro de um recipiente metálico (bomba calorimétrica). Após a instalação das amostras, o recipiente foi hermeticamente fechado e pressurizado em excesso de oxigênio e pressão de 30bar. A seguir, o recipiente metálico foi acoplado no calorímetro da marca IKA, modelo C200, composto por um vaso termicamente isolado do ambiente (adiabático), preenchido com água, com volume de 2 L, dotado de um dispositivo de ignição através de corrente elétrica. A Figura 13 mostra o equipamento empregado nas análises.



Figura 13 - Calorímetro utilizado na análise do poder calorífico.
Fonte: LEDBIO.

4.8.4 Determinação do pH

As análises de pH, para o lodo de esgoto digerido e o bio-óleo, foram realizadas por meio do equipamento pHmetro da marca Marte, modelo MB10, com eletrodo combinado Ag/AgCl e precisão relativa de 0,01% (Fe), conforme mostra a Figura 14. O pH do lodo de esgoto digerido foi medido em suspensão de uma mistura lodo:água nas proporções 1:5, m:v, descrito na literatura (YUAN *et al.*, 2011), para isto 1g de lodo digerido foi adicionada a um Becker de 10 mL, completando o mesmo com água destilada, após o tempo de estabilização o pH foi quantificado com auxílio do pHmetro.

Já para a quantificação do pH do bio-óleo, utilizou-se 1g de bio-óleo, a qual foi adicionada a um Becker de 10 mL e após o tempo de estabilização o pH foi quantificado com auxílio do pHmetro.



Figura 14 - pHmetro utilizado nas análises do pH.
Fonte: LEDBIO.

4.9 Delineamento Experimental

O delineamento experimental utilizado para as análises imediatas (umidade, sólidos voláteis, cinza, carbono fixo) e pirólise do lodo de esgoto digerido, foi inteiramente casualizado, representado por dois tratamentos e três repetições.

Para as características densidade e poder calorífico superior do lodo, o delineamento experimental utilizado foi inteiramente casualizado com três repetições e seis tratamentos. Os tratamentos foram dispostos em um esquema fatorial 2x3, representado por duas épocas de

coleta (período de seca e de chuva) e três matérias primas (lodo de esgoto digerido, bio-óleo e mistura Bio-Óleo/Diese), com três repetições.

Para o rendimento de óleo e pH, o delineamento experimental utilizado foi inteiramente casualizado com três repetições e quatro tratamentos. Os tratamentos foram dispostos em um esquema fatorial 2x2, representado por duas épocas de coleta (período de seca e de chuva) e duas matérias primas (lodo de esgoto digerido e bio-óleo), com três repetições.

Os dados obtidos de todas as variáveis estudadas foram submetidos à análise de variância e quando verificado significância entre os tratamentos, as médias foram agrupadas pelo teste T a 1% de significância. Foi utilizado o programa estatístico ASSISTAT, e os dados passaram pelo teste de normalidade.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Umidade (base úmida)

A quantidade de água contida no lodo de esgoto influencia diretamente nos processos de combustão (Souza, 2010), se presente em teores elevados, pode conduzir à necessidade de secagem prévia da biomassa, e essa etapa de secagem é a de maior gasto energético do processo, por isso, é importante que o lodo contenha baixo teor de umidade (KIM; PARKER, 2008). A eficiência da secagem do lodo de esgoto é essencial, pois afeta tanto o uso da disposição final quanto o custo do transporte, uma vez que diminuirá o seu volume.

Neste sentido, os sistemas de tratamento de efluentes terão que alcançar maior eficiência na etapa de secagem do lodo formado, pois a média de umidade (base úmida) do lodo de esgoto digerido, da amostra 1 – estação chuvosa, encontrada nesse trabalho foi de 87,15%, conduzindo assim, à necessidade de secagem prévia da biomassa (ALEXANDRE, 2013). A secagem inicial do lodo de esgoto digerido foi realizada até que se atingisse peso constante, onde a massa inicial do lodo in natura foi de 5,61 kg. Após 11 (onze) dias do início da secagem foi possível atingir peso constante da amostra, como pode ser observado na Figura 15, que ilustra a perda de massa durante o processo de secagem, alcançando 0,895g de massa do lodo de esgoto digerido seco.

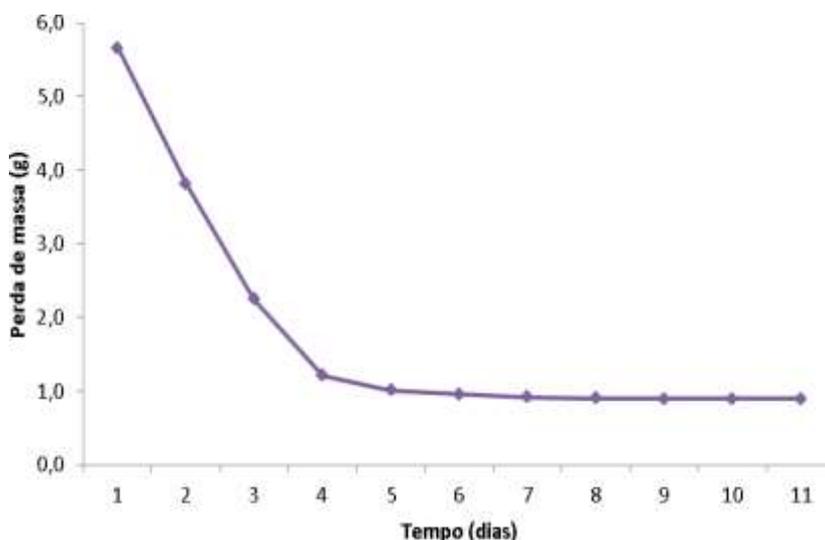


Figura 15 - Curva de secagem do lodo de esgoto digerido em estufa sem atmosfera controlada.

A secagem do lodo de esgoto digerido, amostra 1 – estação chuvosa, levou 04 (quatro) dias para perder umidade significativa, a partir do quinto dia houve uma constância na perda de umidade.

5.2 Análise de variância para as caracterizações do Lodo de Esgoto Digerido, Bio-Óleo e mistura Bio-Óleo/Diesel

O resumo da análise de variância para as análises imediatas do lodo de esgoto digerido e a pirólise encontra-se na Tabela 2, onde foi possível observar que houve diferença significativa entre os lodos de esgoto coletados em período seco e chuvoso para as médias de umidade (base seca), sólidos voláteis e pirólise ao nível de 1% de probabilidade. Já os teores de cinzas e carbono fixo não apresentaram diferença significativa estatisticamente para médias estudadas.

Tabela 2 - Análise de variância referente aos teores (%) da caracterização do lodo de esgoto digerido

FV	GL	QM				
		Umidade	S. Voláteis	Cinzas	Carbono	Pirólise
Tratamento	1	0,40997**	0,06030**	0,02361 ^{ns}	0,10933 ^{ns}	1,63265**
Resíduo	4	0,00083	0,00011	0,01242	0,13001	0,00304
Total	5					
CV %		1,17	0,13	1,96	27,08	2,73

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$) pelo teste F

ns não significativo ($p \geq .05$) pelo teste F

As características físico-químicas (densidade e poder calorífico superior - PCS), analisadas tanto para o lodo de esgoto digerido quanto para o bio-óleo e a mistura Bio-Óleo/Diesel, foram submetidos à análise de variância, para verificar se houve diferença significativa entre os tratamentos. Como pode ser visualizado na Tabela 3, não houve diferença significativa para as médias de densidade e PCS nos períodos seco e chuvoso, porém houve diferença significativa entre as médias de densidade e PCS do lodo de esgoto digerido, bio-óleo e mistura Bio-Óleo/Diesel ao nível de 5% de probabilidade.

Tabela 3 - Análise de variância referente à densidade e poder calorífico do Lodo de Esgoto Digerido, Bio-Óleo e mistura Bio-Óleo/Diesel

FV	GL	QM	
		Densidade	PCS
Período do ano	1	0,001152ns	1,126000ns
LBD	2	0,641698**	1290,874221**
P*LBD	2	0,008561**	2,880021ns
Erro	12	0,000680	1,487644
CV %		2,27	4,23

** significativo ao nível de 5% de probabilidade ($p < .05$) pelo teste F
ns não significativo ($p \geq .05$) pelo teste F

Para o pH os resultados foram submetidos a análise de variância com 5% de significância, conforme ilustra a Tabela 4, mostrando que houve diferença significativa tanto para os períodos seco e chuvoso, quanto entre as médias de pH do lodo de esgoto digerido e pH do bio-óleo.

Tabela 4 - Análise de variância referente ao pH do Lodo de Esgoto Digerido e Bio-Óleo

FV	GL	QM
		pH
Período do ano	1	1,540833**
LB	1	1,657633**
P*LB	1	0,213333**
Erro	8	0,21675
CV %		1,84

** significativo ao nível de 5% de probabilidade ($p < .05$) pelo teste F
ns não significativo ($p \geq .05$) pelo teste F

5.3 Análises Imediatas do Lodo de Esgoto Digerido

Os resultados da análise imediata são fundamentais para o estudo da influência que essas características possuem no processo tecnológico (pirólise). A Tabela 5 apresenta os valores médios e coeficiente de variação para as análises imediatas, mostrando que há diferença significativa entre as médias dos lodos de esgoto coletados em período seco e chuvoso para as médias do teor de umidade (base seca) e sólidos voláteis do presente lodo de esgoto digerido, o Coeficiente de Variação (CV) foi baixo, indicando boa precisão do experimento, uma vez que em condições laboratoriais, o CV deve ser menor ou igual a 10% (PIMENTEL-GOMES, 2009; FILHO e STORCK, 2007).

Tabela 5 - Valores médios e coeficiente de variação para análise imediata do Lodo de Esgoto Digerido em período seco e chuvoso

Amostras	Umidade %	Sólidos Voláteis %	Cinzas %	Carbono Fixo %
1 - estação chuvosa	7,43 a	58,10 b	33,03 a	1,43 a
2 - estação seca	4,85 b	61,19 a	31,62 a	2,32 a
CV%	1,17	0,13	1,96	27,08

Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem estatisticamente entre si pelo Teste T (p=0,01).

A quantidade de água presente no lodo de esgoto digerido é uma importante propriedade a ser avaliada na conversão de biomassa em energia e biocombustíveis, uma vez que a umidade do combustível é a principal responsável pela redução do seu poder calorífico, pois na etapa de secagem ocorre o maior consumo de energia necessário para vaporização da água, uma vez que a quantidade de água livre na biomassa determina a quantidade de energia efetivamente disponível, por isso, é necessária uma análise de secagem para a determinação do teor de umidade, a fim de obter um maior ganho energético (COLEN, 2011). Quando o teor de umidade da amostra é elevado, o rendimento da fração líquida orgânica é baixo, ou seja, o teor de material volátil é baixo (CARVALHO, 2009).

Existe diferença estatística para umidade do lodo de esgoto coletados em período seco e chuvoso, haja vista que apesar de serem da mesma matéria prima, foram coletadas em diferentes períodos do ano (amostra 1 - estação chuvosa e amostra 2 - estação seca), além da forma como chegaram ao LEDBIO, sendo que a amostra 1 - estação chuvosa, chegou bastante líquida, com 87,15% de teor de umidade, onde foram necessário 11 dias para estabilizar, já amostra 2 - estação seca, chegou ao LEDBIO praticamente seca, levando apenas 2 dias para estabilizar, com isso, influenciou significativamente a umidade final de ambas as amostras.

O teor de umidade médio encontrado nas amostras de lodo digerido (4,85% -7,43% (m/m)) foi semelhante ao encontrado por Teixeira (2014), (6,85% (m/m)), ao analisar lodo de esgoto anaeróbio da ETE Norte Palmas Tocantins em período de estiagem. Estudos de Silva (2012), com lodo anaeróbio da mesma ETE Norte Palmas Tocantins, encontrou teores de umidade entre 2,86% a 6,36% (m/m), no período de inverno, o que pode ser comprovado que fatores como condições climáticas, sazonalidade, coleta e processamento do material interferem no teor de umidade. Quanto à influência do clima, a evaporação é mais rápida quando a temperatura é alta, a umidade do ar é baixa e há vento suficiente (COLEN, 2011).

Naturalmente as médias de sólidos voláteis do lodo de esgoto digerido também se diferem estatisticamente, já que a umidade interfere nos sólidos voláteis. O Coeficiente de Variação (CV) 0,13% foi baixo para os sólidos voláteis, indicando excelente precisão do experimento laboratorial, como é mostrado na Tabela 5.

O lodo de esgoto digerido é abundante em matéria volátil, como pode ser observado no valor encontrado de sólidos voláteis (58,10% - 61,19%) do presente estudo, indicando o elevado percentual de substâncias orgânicas agregadas. Altos teores de material volátil em lodos usados em processos de pirólises torna conveniente por proporcionar a obtenção de um alto rendimento em bio-óleo (Fonts *et al.*, 2009), além de proporcionar facilidade de ignição e maior comprimento de chama, portanto, quanto maior a quantidade de sólidos voláteis, maior será o rendimento de bio-óleo ou gás em pirólise (Menéndez *et al.*, 2005; Borges *et al.*, 2008) e maior tende ser seu PCS (Dweck, *et al.*, 2006), corroborando com os resultados encontrados no presente trabalho, em que na média da amostra 2 – estação seca, obteve-se maior média de sólidos voláteis além de apresentar menor média de umidade, favorecendo para o aumento do PCS. Em processos de pirólise, os sólidos voláteis têm grande importância, pois os mesmos constituem a matéria orgânica da qual pode extrair compostos energeticamente importantes como hidrocarbonetos (alcanos e alquenos), ácidos carboxílicos e álcoois de alto peso molecular (SILVA, 2012).

O teor de cinzas depende das características químicas do esgoto que o deu origem, estando assim relacionado aos hábitos da população, que tendem a sofrer variação em diferentes regiões do país e do mundo (Tsutiya, 2002), logo, como o lodo de esgoto adveio da mesma região e com os mesmos hábitos não houve diferença significativa nas médias estudadas. O Coeficiente de Variação (CV) 1,96% foi baixo, indicando boa precisão do experimento laboratorial, como é mostrado na Tabela 5.

Houve similaridade entre as amostras de carbono fixo no lodo de esgoto digerido coletados em período seco e chuvoso, o Coeficiente de Variação (CV) 27,08%, foi considerado alto para as cinzas encontradas no lodo de esgoto digerido, indicando uma baixa precisão no experimento. Este resultado pode estar associado ao fato de que o carbono fixo é medido indiretamente (por diferença), podendo assim agrupar erros dos outros três experimentos umidade, voláteis e cinzas.

O carbono fixo é responsável pela manutenção e estabilidade de queima da amostra, portanto, quanto maior a concentração de carbono no resíduo, maior o poder calorífico dos materiais (Gabardo *et al.* 2011), porém foi encontrado uma pequena concentração do teor de carbono fixo (1,43% - 2,32%), o que pode ser justificado pelo alto teor de voláteis (58,10% - 61,19%) e cinzas (33,03% - 31,62%) presentes nas amostras. Moura, 2015 encontrou teor de carbono fixo de 2,8%, já Sánchez *et al.*, 2009 encontrou um valor superior ao do presente estudo 8,4%, ambos para lodo de esgoto. Os lodos de estações de tratamentos têm características que diferem de região para região, então assim como as cinzas o carbono fixo não difere estatisticamente pelo fato das amostras advirem da mesma região.

No que se refere à análise imediata, teores de voláteis e carbono fixo são positivamente correlacionados a maior poder calorífico, tendo o teor de cinzas influenciando negativamente (QUIRINO *et al.*, 2005; FRIEDL *et al.*, 2005; RAMOS e PAULA *et al.*, 2011), nesse contexto, considerando-se a utilização como combustível, o lodo de esgoto digerido apresentou boas condições, visto que tenderia a uma menor geração de cinzas, favorecendo também no descarte deste material a serem dispostas e/ou reutilizadas em outros processos posteriormente.

5.4 Caracterização físico-química do Lodo de Esgoto Digerido, Bio-Óleo e mistura Bio-Óleo/Diesel

As médias para a densidade e PCS do lodo de esgoto digerido, bio-óleo e Bio-Óleo/Diesel, não apresentaram diferenças significativas com relação ao período seco e chuvoso. Já as médias de pH do lodo de esgoto digerido e bio-óleo, apresentaram diferenças significativas. O Coeficiente de Variação (CV) para as características estudadas foi considerado baixo, indicando a boa precisão do experimento em condições laboratoriais, como é apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 - Valores médios e coeficiente de variação para densidade, PCS e pH do Lodo de Esgoto Digerido, Bio-Óleo e Bio-Óleo/Diesel entre o período de chuva e seca

Amostras	Densidade (g.cm⁻³)	Poder Calorífico (MJ.kg⁻¹)	pH
1 - estação chuvosa	1,15 a1	29,08 a1	8,33 a1
2 - estação seca	1,14 a1	28,58 a1	7,62 a2
CV%	2,27	4,23	1,84

Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem estatisticamente entre si pelo Teste de T (p=0,05)

As médias foram calculadas e comparadas pelo teste de Tukey, onde na Tabela 7, apresentam que a densidade do lodo de esgoto digerido é superior as médias da densidade do bio-óleo e da mistura Bio-Óleo/Diesel. Já para o PCS, houve um enriquecimento das biomassas estudadas e o pH do lodo de esgoto encontrou-se na neutralidade já o pH do bio-óleo apresentou-se básico.

Tabela 7 - Médias e coeficiente de variação entre a densidade, poder calorífico e pH do Lodo de Esgoto Digerido, Bio-Óleo e Bio-Óleo/Diesel

	Densidade	Poder Calorífico	pH
	(g.cm⁻³)	(MJ.kg⁻¹)	
Lodo de esgoto	1,52 a2	12,72 a1	7,60 a1
Bio-Óleo	0,97 a1	32,36 a2	8,35 a2
Bio-Óleo/Diesel	0,94 a1	41,41 a3	-
CV%	2,27	1,07	2,20

Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem estatisticamente entre si pelo Teste de T (p=0,05)

A diferença significativa da densidade do lodo de esgoto digerido para as densidades do bio-óleo e mistura Bio-Óleo/Diesel, justifica-se pela diferença na composição química de cada composto, onde o lodo é composto por água (densidade igual a 1), sólidos fixos (densidade por volta de 2,5) e sólidos voláteis (densidade de aproximadamente 1), logo a densidade do lodo é função da distribuição relativa destes três componentes.

A densidade de 0,97 g.cm⁻³ para o bio-óleo obtido por meio de pirólise de lodo de esgoto digerido encontrada no presente trabalho foi à mesma encontrada por Vieira (2004), para bio-óleo de lodo da indústria petroquímica (0,96-0,97 g.cm⁻³), e próximo ao encontrado para bio-óleo de lodo digerido anaeróbico (1,05-1,09 g.cm⁻³), Pedroza (2011).

A densidade da mistura Bio-Óleo/Diesel não apresentou diferença significativa para a densidade do bio-óleo, onde os valores permaneceram próximos ao óleo combustível diesel

entre 0,82 e 0,88 g.cm⁻³ (SINCOPEPETRO, 2007). O diesel de petróleo possui razão hidrogênio/carbono (H/C =1,95) e valor zero para o teor de O₂ (O/C=0), logo o bio-óleo possui características semelhantes ao diesel, por possuir elevado razão hidrogênio/carbono (H/C =1,79) e valor reduzido do teor de O₂ (O/C=0,09).

Quanto maior a quantidade de orgânicos presentes na amostra menor será a densidade, assim, os valores encontrados nesse estudo, sugerem menor presença de matéria carbonácea, que pode ser comprovado na quantificação de sólidos voláteis.

O PCS pode ser afetado pelo tipo da amostra, composição química, umidade, e se a matéria orgânica foi ou não digerida (Silva, 2012), o que justifica a diferença estatística entre as médias estudadas. O resultado do PCS apresentado pelo lodo de esgoto digerido foi de **12,72 MJ.kg⁻¹**, superior ao encontrado por Fonts *et al.*, (2009), em seu estudo com três tipos de lodo de esgoto de estações diferentes (12,3; 8,9 e 11,9 MJ.kg⁻¹), sendo um indicativo da sua potencialidade e aplicabilidade como biomassa combustível na geração de energia. Segundo o mesmo autor o PCS do lodo de esgoto digerido pode variar entre 8.500 e 17.000 MJ.kg⁻¹, enquanto um lodo não digerido pode atingir valores mais elevados como 23.000 MJ.kg⁻¹, nesse contexto Correia 2013, encontrou em seu estudo PCS de 21,80 MJ.kg⁻¹, por se tratar de lodo não digerido.

O PCS do bio-óleo foi determinado para verificar sua adequação a categoria dos combustíveis, assim seu resultado foi de **32,36 MJ.kg⁻¹**, consideravelmente superior em comparação com o material de origem (lodo digerido **12,72 MJ.kg⁻¹**), isto se deve principalmente as mudanças na composição, deste modo o processo de pirólise traz grande melhoria energética ao produto, podendo ser utilizados como combustíveis, inclusive para alimentar o próprio processo (GENOVESE *et al.*, 2006; DINIZ, 2005; PEDROZA, 2011).

Com a mistura Bio-Óleo/Diesel obteve-se um ganho no PCS **41,41 MJ.kg⁻¹**, portanto com essa mistura pretende-se reduzir tanto o gasto econômico quanto as emissões dos poluentes, oferecendo um ganho ambiental em virtude de ser uma fonte renovável, contribuindo para a redução dos gases do efeito estufa com a diminuição de CO₂ liberado ao meio ambiente, uma vez o CO₂ advindo do bio-óleo já veio do meio, contribuindo para o sequestro de carbono, além de melhorar a eficiência energética do bio-óleo. Deste modo o uso do bio-óleo do lodo de esgoto digerido trouxe benefícios, advindo de uma fonte renovável de energia - biomassa - que apesar de muitas vezes apresentar eficiência reduzida, comparada aos combustíveis fósseis, tem-se a vantagem de serem aplicados de forma direta, por

intermédio da combustão em fornos, caldeiras, motores e turbinas, bem como nas termoelétricas para geração de energia elétrica.

Contudo, a aplicação direta de bio-óleos para a geração de energia, em motores diesel, turbinas a gás e co-combustão com carvão mineral, requer a padronização e a melhoria da qualidade do mesmo, especificamente para a ausência de sólidos, para a homogeneidade (teor de umidade máximo de 30%) e para a estabilidade no armazenamento (no mínimo seis meses sem aumento brusco da viscosidade) (CHIARAMONTI *et al.*, 2007).

Existem naturalmente vários fatores que podem influenciar o PCS da biomassa e seus produtos de pirólise, como a proporção baixa de carbono e elevados padrões de oxigenação das amostras de bio-óleo; a composição elementar (% de CHSON); o teor de umidade, que exige que a biomassa esteja totalmente seca ou com umidade baixa o suficiente para permitir a ignição e a queima; são fatores que influenciam no ganho energético. Quantidades de carbono e hidrogênio são positivamente correlacionadas à maior poder calorífico, com e negativamente correlatos a maiores quantidades de oxigênio (RAMOS e PAULA *et al.*, 2011). Portanto, para um bom rendimento térmico na combustão, o combustível deve possuir uma elevada quantidade de carbono fixo e materiais voláteis, além de alto poder calorífico e baixo teor de umidade e cinzas.

Os valores encontrados neste trabalho demonstram que é perfeitamente aplicável a utilização desse resíduo para a produção de energia, pois apresenta considerável PCS “in natura”, além disso, podem ser submetidos à conversão térmica, gerando-se subprodutos que podem ser utilizados como fontes secundárias (RODRÍGUEZ, 2006). O resultado obtido está próximo aos valores de combustíveis convencionais, como o diesel que apresenta um PCS de 38,35 MJ.kg⁻¹ (PETROBRAS, 2014) e do PCS do carvão mineral de 32-37,00 MJ.kg⁻¹, gasolina 47 MJ.kg⁻¹, petróleo 42 MJ.kg⁻¹ (SENSOZ, 2000).

As medias de pH apresentaram diferença significativa tanto para a época do ano quanto entre o pH do lodo de esgoto digerido e do bio-óleo. O lodo de esgoto digerido comumente tem-se apontado pH de pouco ácido até fracamente alcalino, geralmente ocasionado por correções de pH afim de aumentar a eficiência do tratamento com o uso de microrganismos (ALEXANDRE, 2013), o que justifica a diferença significativa apresentada nos resultados do presente trabalho.

O pH encontrado para o lodo de esgoto digerido foi de **7,60**, Silva *et al.* (2002a) encontraram lodo de esgoto cujo pH apresentava valor de 7,9, em Brasília, já Hossain *et al.* (2009), em amostras proveniente de Sydney, Austrália, obtiveram pH de 4,42.

Para o bio-óleo o pH apresentou **8,35**, similar ao estudo de Fonts *et al.* (2009b), onde obtiveram bio-óleos de lodos de esgotos com pH em torno de 8, situado na alcalinidade. Alexandre (2013) encontrou valor de pH de 7,5. Valores de pH do bio-óleo, obtidos de lodo digerido, próximo da neutralidade são explicados pela presença significativa de compostos fenólicos no líquido e a composição heterogênea rica em compostos nitrogenados, valor este acima do encontrado em outras biomassas lignocelulosicas pH entre 2 e 3 (FIGUEIREDO, 2011; MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006). Pedroza (2011) obteve bio-óleos de lodos de esgotos com pH entre 5,09 e 6,81 para bio-óleos de três lodos anaeróbios estudados.

A preocupação com o pH do bio-óleo é que este não esteja fortemente ácido, pois poderá causar desgaste em estruturas metálicas de motores. O valor de pH está intimamente ligado a corrosividade de modo que os compostos ácidos o influenciam para baixo, enquanto as aminas, compostos orgânicos básicos, influenciam o pH para valores alcalinos. Como não foram encontrados compostos de enxofre detectados no bio-óleo é possível que não exerçam o efeito corrosivo e não influenciem na acidez.

5.5 Extração de sólido-líquido - Soxhlet do Lodo de Esgoto Digerido

A análise de variância para o rendimento dos extratos apolares e polares do lodo de esgoto digerido encontra-se na Tabela 9, onde foi possível observar que houve diferença significativa entre os períodos seco e chuvoso, quanto entre as médias dos extratos apolares e polares do lodo de esgoto digerido, ao nível de 5% de probabilidade.

Tabela 8 - Análise de variância referente ao rendimento do extrato do lodo de esgoto digerido

FV	GL	QM
		Extrato apolar e polar
Período do ano	1	216,920033**
LODO	1	6,870533**
P*LODO	1	1,984533**
Erro	8	0,049258
CV %		3,79

** significativo ao nível de 5% de probabilidade ($p < .05$) pelo teste F
ns não significativo ($p \geq .05$) pelo teste F

Em relação ao período de coleta, é possível observar na Tabela 10, que houve diferença significativa, onde a amostra 1 - estação chuvosa, obteve rendimentos mais altos.

Tabela 9 - Rendimento do extrato do lodo de esgoto digerido em períodos chuvoso e seco

Período do ano	Extrato
1 - Chuvosa	10,10 a1
2 - Seca	1,59 a2
CV%	3,79

Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem estatisticamente entre si pelo Teste de T ($p=0,05$)

Contudo, o baixo rendimento na estação seca, justifica-se a baixa solubilidade da matéria orgânica nos solventes utilizados. A Figura 16 ilustra os balões com os extratos e solventes após o período de extração.



Figura 16 - Extrato e solvente das extrações por *Soxhlet* do Lodo de Esgoto Digerido.
Fonte: LEDBIO.

Os rendimentos dos extratos apolares e polares obtido pela extração sólido-líquido do lodo de esgoto digerido, coletados em período seco e chuvoso, encontram-se na Tabela 11, onde é possível observar que com o uso do solvente álcool obteve-se melhor rendimento que com o solvente hexano, com uma capacidade de extração superior.

Tabela 10 - Rendimento da extração sólido-líquido do Lodo de Esgoto Digerido

Solventes	Rendimento
HEXANO	5,09 a1
ÁLCOOL	6,60 a2
CV%	3,79

Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem estatisticamente entre si pelo Teste de T (p=0,01)

O emprego do hexano como solvente tem as vantagens de fácil recuperação pelo baixo ponto de ebulição, mas, ao mesmo tempo, apresenta um rendimento bem inferior quando comparado ao álcool. Na composição do lodo de esgoto digerido têm-se muitos compostos polares derivados da amônia e enxofre, e apolares, principalmente hidrocarbonetos.

Utilizando a mesma metodologia aplicada neste trabalho, Correia (2012) obteve rendimento médio de extrato de lodo digerido em hexano de 6,47 e em álcool de 6,67, similar aos valores encontrado pelo presente trabalho. Alexandre (2013) constatou em seu estudo que o aumento da superfície de contato entre as partículas do lodo e o solvente utilizado, influência no rendimento dos extratos de forma positiva. Na extração de óleo, a secagem da biomassa facilita o processo, no que diz respeito ao contato entre o solvente e o soluto (óleo) a ser extraído, resultando em maiores rendimentos (TANGO; CARVALHO; SOARES, 2004).

5.5.1 Composição Química dos Extratos do Lodo de Esgoto Digerido

A cromatografia em fase gasosa (GC) é a técnica adotada para a separação de compostos voláteis que permanecem termicamente estáveis durante GC. Métodos de derivatização GC podem ser classificados em quatro grupos de acordo com os reagentes utilizados e a reação alcançada, sendo eles: sililação, acilação, alquilação e esterificação. Na maioria dos casos, a derivatização é realizada para converter polar N-H, OH e grupos SH em termicamente estável, grupos apolares.

Composição química do extrato hexânico (EH) e do extrato alcoólico (EA) do lodo de esgoto digerido (amostra 1 – estação chuvosa), foram obtidos a partir da análise no CG/EM correspondentes da derivatização, onde foi possível gerar os cromatogramas dos extratos polares e apolares, os quais são ilustrados nas figuras 17 e 18 respectivamente.

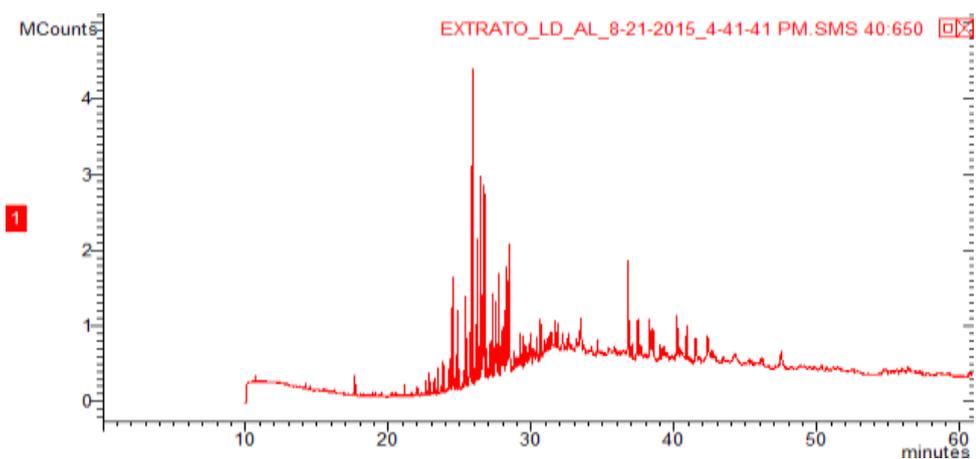


Figura 17- Cromatograma de íons totais do extrato polar de lodo de esgoto digerido obtido com álcool.

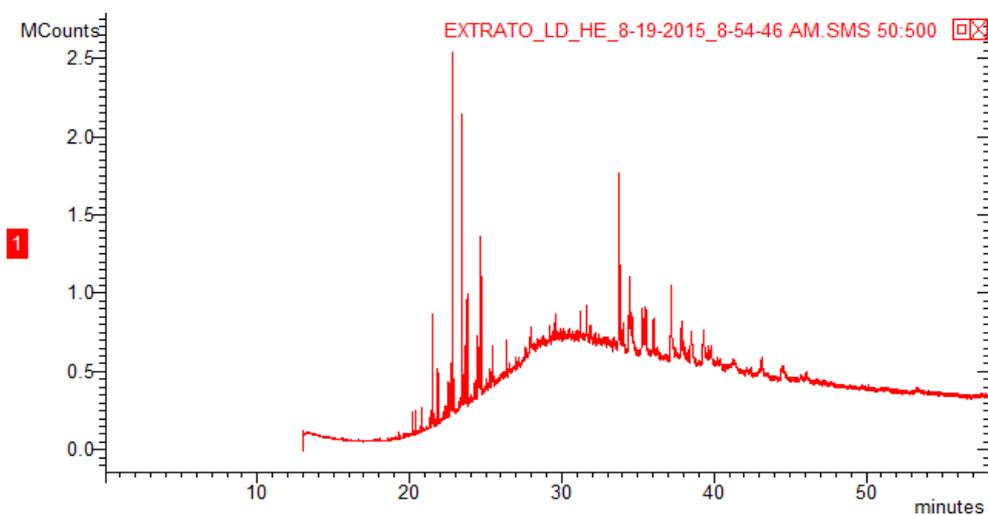


Figura 18- Cromatograma de íons totais do extrato apolar de lodo de esgoto digerido obtido com hexano.

Posteriormente foi possível identificar 19 substâncias nos extratos hexânico e apenas 6 substâncias nos extratos alcoólico, nos seus respectivos tempo limite. Suas fórmulas e pesos moleculares foram determinados por meio da percentagem da área dos picos cromatográficos, como podem ser observados na Tabela 12.

Tabela 11 - Compostos orgânicos presentes nos extratos do lodo de esgoto digerido (amostra 1- estação chuvosa)

T (min)	FM	Nome do composto	PM	% Área Concentração Relativa	
				EH	EA
13.023	C ₆ H ₁₈ OSi ₂	Disiloxane, hexamethyl-	162	0.084	-
17.580	C ₁₂ H ₃₂ O ₃ Si ₃	Trimethylsilyletherofglycerol	308	-	0.497
20.196	C ₁₄ H ₃₀ O	2-hexyl-1- octanol	214	1.190	-
20.427	C ₁₉ H ₄₀ OSi	Silane, dimethyl-2-propeny(tetradecyloxy)-	312	0.789	-
21.483	C ₁₈ H ₃₉ ClOSi	1-Dimethyl(chloromethyl)silyloxy pentadecane	334	3.949	-
21.858	C ₂₀ H ₄₄ OSi	1-Tripropylsilyloxyundecane	328	1.952	-
22.368	C ₂₀ H ₄₂ O ₂ Si	1-Pentadecanoic acid, 1 – Ácido dimetil(isopropil)sililesterpentadecáico	342	0.429	-
22.484	C ₂₂ H ₄₈ OSi	Silane, (1, 1- dimethylethyl)(hexadecyloxy)dimethyl-	356	1.388	-
22.850	C ₁₉ H ₄₂ Osi	1-Trimetilsiloxihexadecano	314	13.269	-
23.433	C ₁₉ H ₄₀ OSi	Silane, dimethyl-2-propenyl(tetradecyloxy)-	312	-	0.421
23.447	C ₃₆ H ₇₈ O ₂ Si ₂	Trimetil(1-trimetilsiloxitricontan- 15-iloxi)silano	598	11.636	-
23.529	C ₂₂ H ₄₈ OSi	1-Dimethylisopropylsilyloxyheptadecane	356	1.276	-
23.605	C ₁₉ H ₃₈ O ₂ Si	Palmitelaidicacid, trimethylsilylester	326	0.817	-
23.684	C ₁₉ H ₄₀ OSi	Ácido trimetilsililesterhexanóico	328	2.452	-
23.787	C ₂₂ H ₄₈ OSi	1-Dimethylisopropylsilyloxyheptadecane	356	4.271	-
23.825	C ₁₇ H ₃₇ ClOSi	1-Dimethyl(chloromethyl)silyloxytetradecane	320	-	0.678
24.352	C ₃₅ H ₇₀ O ₃	1,3-Dioxane, 4-(hexadecyloxy)-2-pentadecyl-	538	0.757	-
24.486	C ₁₈ H ₃₉ ClOSi	1-Dimethyl(chloromethyl)silyloxy pentadecane	334	-	2.900
24.689	C ₂₆ H ₅₄ OSi	1-Cyclohexyldimethylsilyloxyoctadecane	410	5.614	-
25.267	C ₂₁ H ₄₂ O ₂ Si	11-trans-Octadecenoic acid, trimethylsilylester	354	0.735	-
25.468	C ₂₁ H ₄₄ O ₂ Si	Octadecanoicacid, trimethylsilylester	356	1.654	-
25.470	C ₂₀ H ₄₂ O ₂ Si	Pentadecanoicacid, dimethyl(isopropyl)silylEster	342	-	1.701
26.795	C ₂₀ H ₄₂ Cl ₂ OSi	1-Dichloromethyl dimethylsilyloxyheptadecane	396	-	1.853
33.780	C ₂₇ H ₄₆	Colestan-4-eno	370	5.720	-
34.450	C ₃₉ H ₇₀ O ₃ Si ₂	Silane, [(6a,7,8,10a-tetrahydro-6,6,9-trimethyl-3-pentyl-6H-dibenzo[b,d]pyran-1,8-diyl)bis(oxy)]bis[tripropyl-, [6aR-(6a.alpha.,8.beta.,10a.beta.)]-	642	5.296	-

T(min) – Tempo em minutos, FM – Fórmula Molecular, PM – Peso Molecular, EH – Extrato hexânico, EA – Extrato Alcoólico.

Devido à diversidade de tratamentos utilizados e de regiões produtoras, a composição química do lodo de esgoto é bastante variável, dentre estes compostos estão amônia, ácido acético, pentatriacontano, compostos derivados de esteróis, além de outros grupos de compostos como as aminas.

Através da caracterização química do extrato hexânico e alcoólico do lodo de esgoto digerido, coletado em período chuvoso, tem-se a concentração relativa dos picos dos cromatograma sem função dos grupos funcionais das moléculas dos constituintes, em: hidrocarbonetos, oxigenados e halogenados, os seus percentuais são indicados na Figura 19.

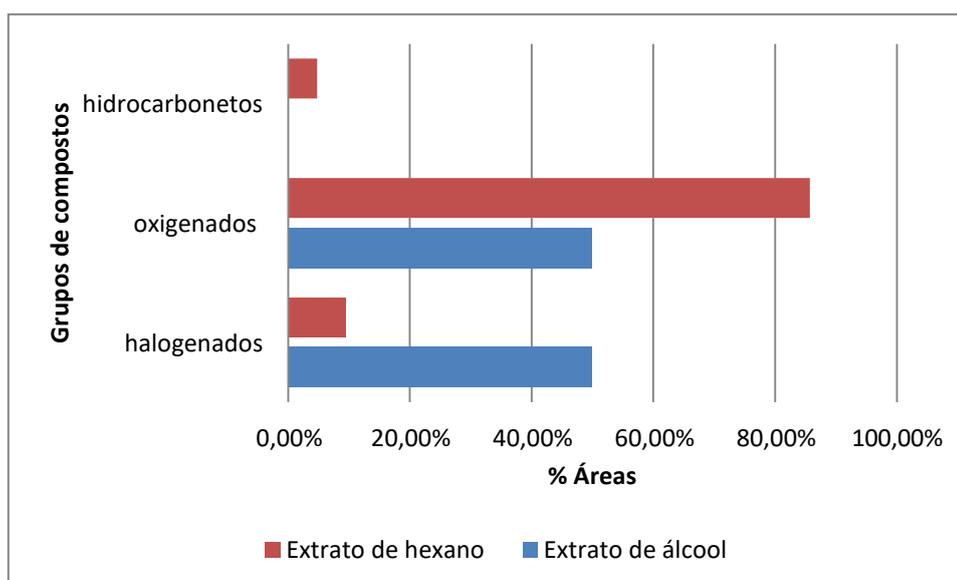


Figura 19 - Percentual dos grupos funcionais dos constituintes dos extratos do lodo de esgoto (amostra 1- estação chuvosa) nos solventes álcool e hexano

Uma grande concentração de compostos oxigenados pode ser visto no extrato hexânico, com 85,71%, entretanto teve-se uma pequena concentração de halogenados 9,52% e hidrocarbonetos 4,76%. No entanto, muitos destes compostos químicos apresentam funções orgânicas mistas, ou seja, contêm mais de um grupo funcional. No extrato alcoólico 50,00% dos compostos identificados na análise cromatográfica são oxigenados e os outros 50,00% são pertencentes aos compostos halogenados, não foi encontrado hidrocarbonetos.

A caracterização destes compostos é dificultada diante da complexidade na estrutura e composição dos componentes orgânicos, principalmente os que são produzidos em menor quantidade. Para contornar essa problemática, alguns autores utilizam técnicas complementares como análises de infravermelho para auxiliar a identificação dos compostos (FONTS *et al.*, 2009; POKORNA *et al.*, 2009).

Sabe-se que o petróleo - combustível fóssil - é formado por uma mistura complexa de hidrocarbonetos, que compreende três famílias, sendo elas: hidrocarbonetos alifáticos saturados (alcanos); hidrocarbonetos não saturados; betumes, asfaltos e graxas; e outros compostos orgânicos de diversas massas moleculares. Entretanto, como pode ser observado na Figura 20, os compostos hidrocarbonetos foram encontrados apenas no extrato hexânico com número de carbonos 27 – Colesteno ($C_{27}H_{46}$), contudo, o bio-óleo apresenta concentração de hidrocarbonetos superior à encontrada no lodo de esgoto digerido, evidenciando que há mecanismos reacionais de formação destes compostos durante as etapas do processo de pirólise, atribuindo características únicas às frações combustíveis formadas

principalmente por hidrocarbonetos de cadeias longas (ALEXANDRE, 2013, CORREIA, 2013).

5.6 Rendimentos das Pirólises

Neste trabalho foi analisado somente o bio-óleo, em que a Tabela 13 apresenta os rendimentos do mesmo. O rendimento e as propriedades do bio-óleo estão relacionados principalmente às características do lodo de esgoto e as condições de processo (Fonts *et al.*, 2012), já que o bio-óleo é uma mistura de centenas de compostos orgânicos cujas propriedades físicas e químicas dependem da natureza e da composição da biomassa original, do método e das condições de produção.

Tabela 12 - Valores médios e coeficiente de variação para o rendimento do bio-óleo

Amostras	Rendimento Bio-Óleo %
1 - estação chuvosa	18,38 a
2 - estação seca	10,52 b
CV%	2,73

Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem estatisticamente entre si pelo Teste T (p=0,01)

De maneira geral, a pirólise do lodo de esgoto digerido promoveu enriquecimento relativo, com rendimento entre **10,52 - 18,38%** de bio-óleo, nas condições do processo com temperatura de 550°C, tempo de 120 min e taxa de aquecimento de 10°C.

O rendimento máximo de bio-óleo no estudo realizado por Alexandre (2013) foi na ordem de 16,3%, com adição de 5% de óxido de cálcio no processo de pirólise, nas condições do processo com temperatura de 550°C, logo, pode-se observar que no presente estudo, o rendimento de bio-óleo da amostra 1- estação chuvosa apresentou melhor resultado. Correia (2013) realizou estudos de verificação dos parâmetros que influenciam nos rendimentos dos produtos obtidos pelo processo termoquímico, pirólise, e como resultado obteve maiores rendimentos de bio-óleo, na ordem de 15,88%, nas condições do processo com temperatura de 500°C, tempo de 150 min e taxa de aquecimento de 20°C. Cabe ressaltar que as análises ora mencionadas foram realizadas no mesmo tipo de reator, de leito fixo.

Segundo Akhtar e Amin (2012), a eficiência do processo de conversão da biomassa aumenta com a temperatura, pois em valores elevados, há um maior fornecimento de energia necessária para quebrar ligações entre os compostos presentes no material inicial, de fato apresentando conformidade com a literatura.

Espera-se que quanto maior for o teor de sólidos voláteis no lodo, maior será o rendimento em bio-óleo, contudo o processo de pirólise sofre influência de outros fatores, como compostos inorgânicos, principalmente os metálicos (Ca, K, Na, 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 hidrocarbonetos) e um aumento na produção de gases e sólidos (AKHTAR; AMIN, 2012), o que pode ser justificado para o baixo rendimento da amostra 2, com o lodo de esgoto digerido coletado na estação chuvosa.

5.6.1 GC/EM do Bio-Óleo

A composição química do bio-óleo de lodo de esgoto digerido foi identificada através da análise CG/EM, e seu cromatograma de íons totais é apresentado na Figura 20. Como o foco deste trabalho foi à fração líquida, bio-óleo, os produtos pirolíticos identificados, foram estudados com maior ênfase os grupos orgânicos precursores de combustíveis, sendo estes: hidrocarbonetos, alcoóis, ésteres e éteres. Esses três últimos grupos orgânicos são conhecidos como pré-combustíveis, pois podem ser transformados em hidrocarbonetos através de reações simples como desidratação.

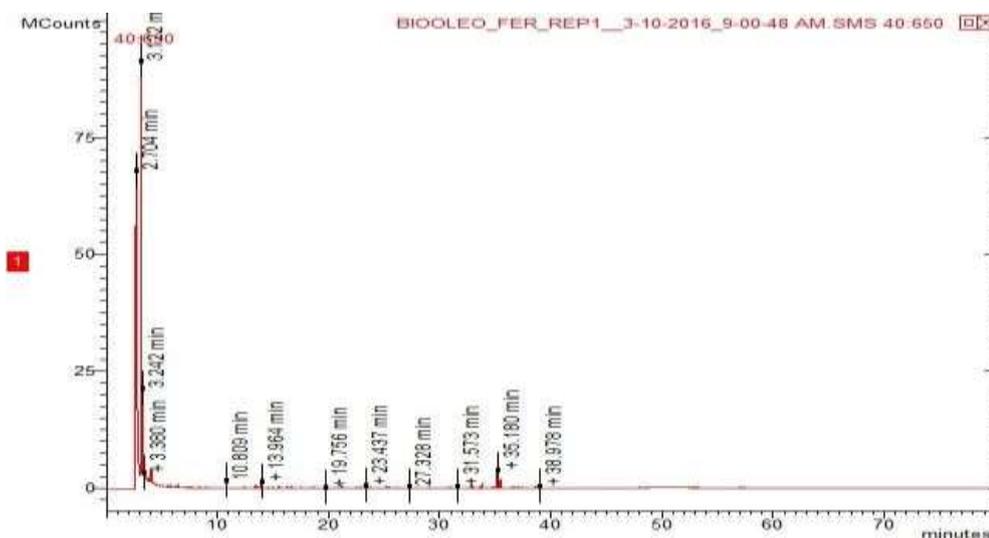


Figura 20 - Cromatograma de íons totais do bio-óleo de lodo de esgoto digerido.

Foram selecionados apenas os compostos que se repetiram na triplicata das amostras do bio-óleo, somando 18 compostos químicos, os quais encontram-se na Tabela 14, mostrando que este bio-óleo aproxima-se da composição química da biomassa que o originou,

em que os compostos Dimethyl (chloromethyl) silyloxypentadecane, Hexadecanoic acid, trimethylsilyl ester, Palmitelaidicacid, trimethylsilyl ester, foram detectados tanto no extrato de lodo, anteriormente estudado, como no bio-óleo.

Tabela 13 - Principais compostos orgânicos presentes no bio-óleo

T (min)	FM	Nome do composto	PM	% Área Concentração Relativa
7.066	C ₇ H ₈	Tolueno	92	0.041
8.475	C ₆ H ₁₉ NSi ₂	Silanamine, 1,1,1-trimethyl-N-(trimethylsilyl)-	161	0.050
	C ₈ H ₁₀	Ethylbenzene	106	
10.809	C ₉ H ₁₄ OSi	Silane, trimethylphenoxy-	166	0.355
13.305	C ₁₀ H ₁₆ OSi	Silane, trimethyl(2-methylphenoxy)-	180	0.114
13.504	C ₈ H ₁₃ NOSi	Pyridine, 3-trimethylsiloxy-	167	0.107
15.057	C ₉ H ₁₅ NOSi	3-Trimethylsilyloxy-6-methylpyridine	181	0.027
15.319	C ₁₁ H ₁₈ OSi	Silane, (2,6-dimethylphenoxy)trimethyl-	194	0.033
18.538	C ₈ H ₇ N	Indole	117	0.048
19.756	C ₁₁ H ₂₁ NO ₂ Si ₂	Pyrrole-2-carboxylic acid, N-trimethylsilyl-,trimethylsilyl ester	255	0.060
20.846	C ₁₇ H ₃₆ O ₂ Si	Octanoicacid, triisopropylsilyl ester	300	0.060
27.328	C ₁₅ H ₃₂ O ₂ Si	Dodecanoic acid, trimethylsilyl ester	272	0.080
30.814	C ₁₇ H ₃₆ O ₂ Si	Tetradecanoic acid, trimethylsilyl ester	300	0.041
31.085	C ₁₈ H ₃₉ ClOSi	1-Dimethyl(chloromethyl)silyloxypentadecane	334	0.062
34.978	C ₁₉ H ₄₀ O ₂ Si	Hexadecanoic acid, trimethylsilyl ester	328	0.038
35.064	C ₁₉ H ₃₈ O ₂ Si	Palmitelaidicacid, trimethylsilyl ester	326	0.024
37.439	C ₂₃ H ₅₀ OSi	Silane, dimethyl(octadecyloxy)propyl-	370	0.048
38.655	C ₂₁ H ₄₂ O ₂ Si	Oleicacid, trimethylsilyl ester	354	0.103

Foi possível observar que o bio-óleo estudado, apresentou perfil similar aos compostos presentes do petróleo, como tolueno, (peso molecular 92, Figura 21) a Etil-benzeno (peso molecular 106, Figura 21), além do Silane, dimethyl (octadecyloxy) propyl- (peso molecular 370). Podendo também ser usado como uma fonte alternativa de produtos químicos de valor agregado, pois é rico em compostos fenólicos, utilizados na síntese de resinas e medicamentos na indústria farmacêutica.

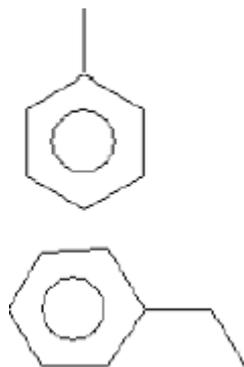


Figura 21 - Compostos identificados no bio-óleo (tolueno e etil-benzeno).

Portanto tem sido considerado um potencial recurso como matéria-prima, despertando interesse em sua utilização através de processos de conversão em uma diversidade de produtos, tais como: produtos químicos e combustíveis através de processos termoquímicos (HU *et al.*, 2014).

A Figura 22 apresenta a percentagem por área dos grupos, onde os compostos identificados no bio-óleo foram divididos em cinco grupos principais, de acordo com a composição química, sendo eles: oxigenados, hidrocarbonetos, nitrogenados, compostos mistos (O, N) e halogenados.

O bio-óleo produzido apresentou quantidade elevada de compostos oxigenados 55,56%, pertencentes a funções orgânicas como: ácidos carboxílicos, alcoóis, cetonas, aldeídos, ésteres e fenóis, que afetam a qualidade e desempenho do bio-óleo, os quais podem ser convertidos em hidrocarbonetos e destinados para biocombustíveis como é o caso dos alcoóis, éteres e ésteres, ou podem ser removidos e aplicados na fabricação de novos produtos como fármacos, solventes, resinas, entre outros (SANCHÉZ *et al.*, 2009; TSAI *et al.*, 2009).

O bio-óleo é composto por uma mistura complexa de hidrocarbonetos, altamente oxigenados, demonstrando alto poder calorífico, podendo ser convertido em hidrocarbonetos leves através de craqueamento catalítico. Muitas vezes, possui diversos usos por não ter um composto principal, mas sim famílias de compostos (GÓMEZ, 2008).

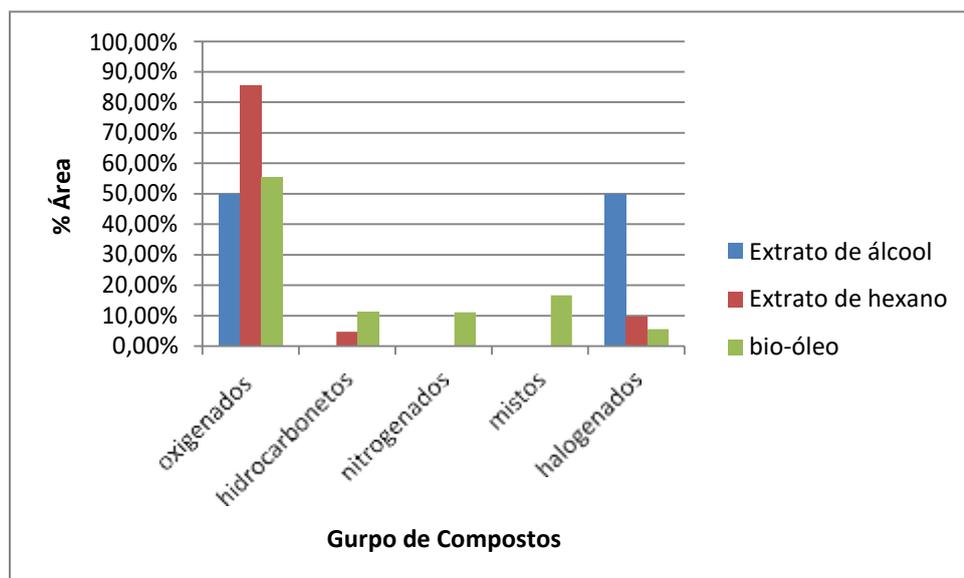


Figura 22 - Percentual de áreas dos picos cromatogramas em função dos grupos funcionais dos constituintes do bio-óleo e dos extratos do lodo de esgoto

Bu *et al.* (2012) e Lu *et al.* (2011) associam a obtenção de compostos oxigenados, principalmente fenóis, à pirólise da celulose que também faz parte da constituição do lodo de esgoto. O processo de pirólise da parte celulósica do lodo pode fornecer produtos como: furanos, fenóis, ésteres, cetonas e açúcares anidro.

Dos compostos nitrogenados, estudos têm reportado a presença de compostos orgânicos como: piridina, pirrol, indol, pirazinas, aminas, amidas e nitrilas, sendo os compostos heterocíclicos e as nitrilas, obtidos em maior quantidade (CAO *et al.*, 2010; ZHANG *et al.*, 2011), corroborando com alguns dos compostos encontrados neste trabalho. No entanto, quantidades elevadas de compostos nitrogenados, geralmente são convertidos em NO_x e N₂O quando o bio-óleo é empregado como combustível, além destes, espécies contendo oxigênio também afetam a qualidade e desempenho do bio-óleo. Desta forma, a identificação e remoção destes compostos tornam-se necessários (CAO *et al.*, 2010), muitos estudos sugerem a aplicação de catalisadores ou reações como desoxigenação e hidrogenitrogenação para promover a remoção de oxigênio e nitrogênio do bio-óleo resultante da pirólise (BU *et al.*, 2012; IZHAR *et al.*, 2012).

Os esteróis presentes em grandes quantidades no lodo de esgoto digerido e as aminas também fazem parte da composição química do bio-óleo (ALEXANDRE, 2013). Entretanto a caracterização destas espécies é dificultada diante da complexidade na estrutura e composição dos componentes orgânicos, principalmente os que são produzidos em menor quantidade.

6 CONCLUSÕES

As propriedades do lodo de esgoto digerido apresentaram modificações nas características físico-químicas oriundas de períodos do ano diferentes. O lodo de esgoto digerido tem potencial energético para uso combustível, sendo fonte alternativa de combustível para a geração de energia elétrica nas termelétricas.

A pirólise do lodo de esgoto digerido mostrou-se como uma alternativa ambientalmente viável, por ter a disponibilidade de matéria-prima (biomassa) em praticamente todas as regiões do planeta e por prevenir impactos ambientais devido ao grande potencial de poluição ou contaminação do meio ambiente, quando o mesmo é disposto de forma incorreta, reduzindo os custos com a destinação e disposição do lodo de esgoto.

O bio-óleo pode ser empregado na mistura Bio-Óleo/Diesel como possível combustível limpo ou aditivo de combustíveis líquidos com adequação do combustível aos processos de transporte, armazenamento e uso já existentes para os combustíveis fósseis.

Apesar do lodo de esgoto, fonte de biomassa, ter características heterogêneas, com alto teor de umidade, baixo poder calorífico e teor de carbono fixo, e granulometria diversa, processos termoquímicos, como a pirólise, permitiu a homogeneização e melhoria das propriedades energéticas dessa biomassa, onde o calor foi o principal agente de transformação, tornando o lodo de esgoto em bio-óleo, com características competitivas com eficiência energética compatível ao diesel, combustível fóssil.

Portanto a aplicação do lodo de esgoto digerido como biomassa e alternativa como combustível estão intimamente ligadas às suas características físico-químicas e ao seu comportamento frente a condições de combustão e pirólise, logo os resultados encontrados neste trabalho mostram que tecnologias viáveis e com bons rendimentos dos produtos existem, o que falta são políticas públicas que regulamente, incentiva e apóie a aplicabilidade da mesma. O desenvolvimento e aprimoramento de métodos e técnicas para a padronização dos bio-óleos estão fortemente ligados às especificações que devem ser determinadas pelos órgãos competentes, como é feito para a regulamentação da produção dos combustíveis derivados de petróleo.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXANDRE, G. P. **Avaliação da produção de bio-óleo por termocatálise com óxido decálcio de lodo de esgoto digerido.** 2013. 12 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia). Universidade Federal do Tocantins. Palmas, 2013.

ANEEL. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/>>. Acesso em: 08/07/2015.

ANDREOLI, C. V. VON SPERLING, M.; FERNANDES, F. **Lodo de esgotos: tratamento e disposição final.** Belo Horizonte: DESA; Universidade Federal de Minas Gerais, 2001. 483 p. (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias, v.6)

ANGERBAUER, C.; SIEBENHOFER, M.; MITTELBACH, M.; GUEBITZ, G. M. **Conversion of sewage sludge into lipids by *Lipomyces starkeyi* for biodiesel production.** Bioresource Technology, v. 99, p. 3.051-3.056, May. 2008.

AKPINAR, A. et al. **Energy situation and renewables in Turkey and environmental effects of energy use.** Renewable and Sustainable Energy Reviews. V.12, Issue 8, 2008, p.2013–2039. Acesso em: 24.05.2015.

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

APAYDIN-VAROL, E., ERSAN, P., AYŞE E.P. **Slow pyrolysis of pistachio shell.** Fuel, v. 86, p. 1892–1899, 2007.

ASTM D 2415. **Standard Test Method for ash Determination.** Annual american standard test methods. 1986.

ASTM D 3175. **Standard test of humidity.** Annual american standard test methods. 1985.

BOECHAT, C. L.; RIBEIRO, M. O.; RIBEIRO, L. O.; SANTOS, J. A. G.; ACCIOLY, A. M. A. **Lodos de esgoto doméstico e industrial no crescimento inicial e qualidade de mudas de pinhão-manso.** Biosci. J., Uberlândia, v. 30, n. 3, p. 782-791, Mai/Jun, 2014.

BU, Q.; LEI, H.; REN, S.; WANG, L.; ZHANG, Q.; TANG, J.; RUAN, R. **Production of phenols and biofuels by catalytic microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass.** Bioresource Technol., v. 108, p. 274-279, 2012.

Balço Energético Nacional – Ano base 2014. Brasília, DF, 2016. Acesso em: 18 mar. 2015.

BRIDGWATER, A. V. **Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading.** Biomass and Bioenergy, Birmingham, v. 38, p. 68-94, Mar. 2012.

BRIDGWATER, A. V. TOFT, A. J.; BRAMMER, J. G. **A technoeconomic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion.** Renewable & Sustainable Energy Reviews, Ed. Elsevier, n. 6, 2002. p 181-248.

COMPANHIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO DISTRITO FEDERAL (CAESB). Disponível em: < www.caesb.df.gov.br/esgoto/sistemas-de-esgotamento.html >. Acesso em: 20 nov. 2015.

CARVALHO, M. B. **Caracterização físico-química do lodo digerido obtido em um reator UASB localizado na ETE Vila União da cidade de Palmas – TO: Influência no aproveitamento energético em processo de pirólise**. 2009. 50 f. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2009.

CARVALHO JÚNIOR, R.M. **Desenvolvimento e análise energética do processo de obtenção do biodiesel de microalga por metanólise in situ**. Dissertação (Mestrado) UFPR, Curitiba – PR, 2010. Acesso em: 27.Jan.2015

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**. *BioresourceTechnol.*, v. 101, p.7648-7652, 2010.

CHIARAMONTI, D.; OASMAA, A.; SOLANTAUSTA, Y. **Power Generation using Fast Pyrolysis Liquids from Biomass**. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, Ed. Elsevier, n. 11, 2007. p. 1056 – 1086.

COLEN, A. G. N. **Caracterização físico-química e química do lodo de esgoto para aplicação como fonte de energia em processo de pirólise**. 2011. 159 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia) – Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2011.

COLINO, M. M. **Uso de lodo de estações de tratamento de água e de esgoto urbano como condicionador de solo, com ênfase nas propriedades físicas do solo**. 2006. 116 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2006.

COSTA, A. N. da (org.); COSTA, A. F. S. da. (org.) **Manual de uso agrícola e disposição do lodo de esgoto para o estado do Espírito Santo**. Vitória: Incaper, 2011. 126 p.

CORREIA, L. A. R. **Estudo do processo de pirólise para o aproveitamento sustentável de lodo digerido doméstico**. 2013. 138 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia). Universidade Federal do Tocantins. Palmas, 2013.

CORREIA, J. E. **Caracterização Físico-química e microbiológica do lodo gerado na estação de tratamento de esgoto contorno. Feira de Santana, BA**. 2009. 94 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Civil e Ambiental) - Universidade Estadual de Feira de Santana, Feira de Santana, 2009.

DAMASCENO, S.; CAMPOS, J. R. **Caracterização de lodo de estação de tratamento de esgotos sanitários para uso agrícola**. 1998.

DE SENA, R. F. **Avaliação da biomassa obtida pela otimização da flotação de efluentes da indústria de carnes para geração de energia**. Dissertação de Mestrado. EQA/UFSC, Florianópolis, fev. 2005.

DINIZ, J. **Conversão térmica de casca de arroz a baixa temperatura: produção de bioóleo e resíduo sílico-carbonoso absorvente.** 2005. 185 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Exatas e Naturais, Santa Maria-RS, 2005.

DWECK, J.; MORAIS, L. C.; MENESES, J. C.; BÜCHLER, P. M. **Thermal analysis of municipal sludge waste combustion.** Materials Science Forum, Rio de Janeiro, v. 530-531, p. 740-746, Jan. 2006.

DOMINGUES, Paulo César Magalhães. **A interconexão elétrica dos sistemas isolados da Amazônia ao sistema interligado nacional.** Florianópolis: UFSC, 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Produção), Programa de Pós – Graduação em Engenharia de Produção, Universidade de Santa Catarina, 2003.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo.** 2 ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 1997. 212 p.

ELETROBRAS. **Potencial Hidrelétrico Brasileiro (SIPOT) Sistemas Isolados Modelo de Simulação a Usinas Individualizadas (MSUI).** Disponível na internet por [http em:https://www.eletronbras.com/elb/main.asp?Team=%7BF6839649-9BFF-4C62-A77C-21863DBA3F48%7D](http://www.eletronbras.com/elb/main.asp?Team=%7BF6839649-9BFF-4C62-A77C-21863DBA3F48%7D) . Acesso em 19 set. 2015

FIGUEIREDO, A. L. **Pirólise termoquímica de pós da fibra de coco seco em um reator de cilindro rotativo para produção de bio-óleo.** 2011. 126 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

FILHO, A. C.; STORCK, L. **Estatísticas de avaliação da precisão experimental em ensaios de cultivares de milho.** Pesq. agropec. bras, Brasília-DF, janeiro 2007. p.7-24.

FONTES, C.M.A. **Potencialidades da cinza de lodo de Estações de Tratamento de Esgotos como material suplementar para a produção de concretos com cimento Portland.** Dissertação de Msc. UFRJ, Rio de Janeiro, 2003.

FONTES, I.; AZUARA, M.; GEA, G.; MURILLO, M. B. Study of the pyrolysis liquids obtained from different sewage. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Zaragoza, v. 85, p. 184-191, Nov. 2009.

FONTES, I.; GEA, G.; AZUARA, M.; ÁBREGO, J.; ARAUZO, J. **Sewagesludgepyrolysis for liquidproduction: A review.** *Ren. andSust. Ener. Rev.*, v. 16, p. 2781– 2805, 2012.

FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; NUNES, A. A. & ALVES, C. C. **Microwave assisted thermal treatment of defective coffee beans press cake for the production of adsorbents.** *Bioresource Technology*, 101: 1068-1074, 2010.

GASCÓ, G.; BLANCO, C. G.; GUERRERO, F.; MÉNDEZ LÁZARO, A. M. **The influence of organic matter on sewage sludge pyrolysis.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Madrid, v. 74, p. 413-420, Apr. 2005.

GENOVESE, A. L.; UDAETA, M. E. M.; GALVÃO, L. C. R. **Aspectos Energéticos da Biomassa como Recurso no Brasil e no Mundo**. AGRENER GD. Campinas – São Paulo. 2006.

GÓMEZ, E.O.; Pérez, J.M.M.; Pérez, L.E.B.; **Pirólise Rápida de Materiais Lignocelulósicos para a Obtenção de Bio-óleo**. In: Biomassa para Energia. Unicamp, p.84, 2008.

GUEDES, C. L. B. *et al.* **Avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina**. Química Nova, São Paulo, v. 33, n. 4, p. 781-786, 2010.

HEJAZIFAR, M.; AZIZIAN, S.; SARIKHANI, H.; LI, Q. & ZHAO, D. **Microwave assisted preparation of efficient activated carbon from grapevine rhytidome for the removal of methyl violet from aqueous solution**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 92: 258-266, 2011.

HOSSAIN, M.K.; STREZOV, V.; NELSON, P.F. **Thermal characterisation of the products of wastewater sludge pyrolysis**. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 85 (2009) 442–446.

IBGE. Disponívelem:
<<http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/11122001onu.shtm>>. Acesso em: 08/07/2015.

IBGE. **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2008**. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 2008.

IBGE. **Atlas de Saneamento 2011**. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 2011.

IPIECA – **Uso e Manejo dos Resíduos do refino do petróleo; Série operações de boas práticas da IPIECA**, 2010.

IZHAR, S.; UEHARA, S.; YOSHIDA, N.; YAMAMOTO, Y.; MORIOKA, T.; NAGAI, M. **Hydrodenitrogenation of fast pyrolysis bio-oil derived from sewage sludge on NiMo/Al₂O₃ sulfide catalyst**. *Fuel Process. Technol.*, v. 101, p. 10-15, 2012.

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.

KUMMER, A. C. B. 178f. 2013. **Efeito de efluente de esgoto tratado e lodo de esgoto compostado no solo e nas culturas de trigo e soja**. Tese (Doutorado em Agronomia). Botucatu, SP: UNESP, 2013.

LU, Q.; YANG, X. C.; DONG, C. Q.; ZHANG, Z. F.; ZHANG, X. M.; ZHU, X. F. **Influence of pyrolysis temperature and time on the cellulose fast pyrolysis products: Analytical Py-GC/MS study**. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, v. 92, p. 430-438, 2011.

LUDUVICE, M. **Processos de estabilização de lodos. Lodos de Esgotos – Tratamento e Disposição Final.** Rio de Janeiro: ABES, 484, 2001.

LUZ, Rafael Matas. **Modelo de projeção de demanda de diesel no Brasil: uma análise nacional e regional.** 2015. 91 f. Dissertação (mestrado) - Fundação Getulio Vargas, Escola de Pós-Graduação em Economia.

MACHADO, M.F.S.; FIGUEIREDO, R.F.; CORAUCCI FILHO, B. **Produção brasileira de lodos de esgotos.** Sanare - Revista Técnica da Sanepar, v.22, n.22, p.66-74, 2004.

MARIANO, J. B. **Impactos ambientais do refino do petróleo.** Dissertação de Mestrado, Rio de Janeiro, 2001, 279 p.

MAZIVIERO, G.T. **Avaliação do potencial citotóxico, genotóxico e mutagênico de lodo de esgoto por meio dos sistemas – teste *allium cepa* e *tradescantiapallida*.** 2011. 106f. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas). UNESP/Rio Claro/SP/2011.

MELLO, E. J. R. **Tratamento de esgoto sanitário - avaliação da estação de tratamento de esgoto do Bairro Novo Horizonte na cidade de Araguari – MG.** 2007. 99 f. Monografia (Especialização em Engenharia Sanitária) – União Educacional Minas Gerais, Uberlândia, 2007.

MÉNDEZ A., Gascó G., “**Optimization of water desalination using carbon- based adsorbents**”. Desalination 183, p. 249-255, 2005.

MENÉNDEZ, J. A., *et al.*, **Microwave-induced drying, pyrolysis and gasification (MWDPG) of sewage sludge: Vitrification of the solid residue.** J. Anal. Appl. Pyrolysis, v. 74, p. 406–412, 2005.

MINISTÉRIO DE PROTEÇÃO AMBIENTAL DA REPÚBLICA POPULAR DA CHINA. **Relatório sobre o estado do ambiental na China.** 2012. Acesso em: março de 2015.

MOREIRA, Ajax. **Modelos para a Projeção do Consumo Nacional e Regional de Óleo Diesel. Texto para discussão N° 443,** IPEA, 1996.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. **Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review.** Energy & Fuels, Mississippi, v. 20, n. 3, p. 848-889, Dec. 2006.

NETO, B. B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos.** Campinas, Ed. UNICAMP, p. 480, 2007.

NUVOLARI, A. *et al.* **Esgoto sanitário: coleta, transporte, tratamento e reuso agrícola.** 2ª ed. São Paulo: Blucher, 2011. 565p.

NUCCI, N.L.R.; COSTA e SILVA, R.J.; ARAÚJO, J.L.B. **Tratamento de esgotos municipais por disposição no solo e sua aplicabilidade no Estado de São Paulo.** São Paulo: Fundação Prefeito Faria Lima - Centro de Estudos e Pesquisas de Administração Municipal, 1978. 70p.

YODER, J.; GALINATO, S.; GRANATSTEIN, D.; GARCIA-PEREZ, M. *Biomass and Bioenergy*, 2011,35, 1851. [CrossRef]

YUAN, X. et al. **Total concentrations and chemical speciation of heavy metals in liquefaction residues of sewage sludge.** *Bioresource Technology*, v. 102, p. 4.104-4.110, 2011.

OASMAA, A., PEACOCKE, C. **A guide to physical property characterization of biomass-derived fast pyrolysis liquids.** Technical Research Centre of Finland. 2001. 65 p.

PAIVA, S. N. **Compósito cimento-lodo de ETE de indústria de papel para aplicação na construção civil.** 2007. 110 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2007.

PEDROZA, M. M. **Bio-óleo e biogás da degradação termoquímica de lodo de esgoto digerido em cilindro rotativo.** 2011. 114f. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

PEDROZA, M. M., *et al.* **Balço energético da pirólise de lodo de esgoto: uma abordagem das propriedades termodinâmicas do processo.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 18., Foz do Iguaçu: Anais. Foz do Iguaçu: ABEP, 2010. p. 1 – 8.

PIMENTEL-GOMES, F. **Curso de estatística experimental.** 15. ed. [S.l.]: Editora FEALQ, 2009. 451 p.

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.

PHILIPPI JR, A. **Saneamento, saúde e Ambiente.** São Paulo: Manole, 2005.

PNUMA no Brasil. Disponível em: < <http://www.pnuma.org.br/> >. Acesso em: 08/07/2015.

QIANG, L.; WEN-ZHI, L.; XI-FENG, Z. **Overview of Fuel Properties of Biomass Fast Pyrolysis Oils.** *Energy Conversion and Management*, n. 50, 2009. p.1376 – 1383.

QUIRINO, W. F. **Utilização energética de resíduos vegetais.** Brasília: LPF/IBAMA, p.14, 2003.

QUIRINO, W. F. et al. **Poder calorífico da madeira e de materiais ligno-celulósicos.** *Revista da Madeira*, n.89. abr. 2005, p. 100-106. Disponível em: . Acesso em: 01. Ago. 2012.

RADLEIN, D. **Study of Levoglucosan Production – a Review.** In: *Fast Pyrolysis of Biomass – a Hand Book*. V. 2, Newbury: CPL Press, 2002.

RAMOS E PAULA, L.E, TRUGILHO P.F, NAPOLI A., BIANCHI M.L. **Characterization of residues from plant biomass for use in energy generation.** *Cerne*, v. 17, n. 2, p. 237-246, 2011.

RODRIGUES, M. I., LEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. Campinas-SP: Ed. Cárita, 2009. p. 358.

RODRÍGUEZ, R. A. V.; *Relatório Científico da Bioware Tecnologia de Termoconversão de Biomassa S/C LTDA, Uso da Biomassa como Energia Limpa e Matéria Prima renovável*, Campinas, 2006, p. 1-57.

SANTOS, E. V. M. dos. **Desnitrificação em sistemas de lodo ativado**. 2009. 136 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2009.

SÁNCHEZ, M. E.; MENÉNDEZ, J. A.; DOMÍNGUEZ, A.; PÍS, J. J.; MARTÍNEZ, O.; CALVO, L. F; BERNARD, P. L. **Effect of pyrolysis temperature on the composition of the oils obtained from sewage sludge**. *BiomassBioenerg.*, v. 33, p. 933-940, 2009.

SÁNCHEZ, C. G. **Tecnologia da gaseificação de biomassa**. Campinas, SP. Editora: Átomo, 2010, p. 189.

SILVA, L. C. A. **Estudo do processo de pirólise de lodo de esgoto em reator de leito fixo em escala laboratorial**. 2012. 67 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia). Universidade Federal do Tocantins. Palmas, 2012.

SINCOPEPETRO. **Manual para testes de combustíveis**. Sindicato do comércio varejista de derivados de petróleo do estado de São Paulo. 2007.

SNIS - SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE SANEAMENTO.

Diagnóstico dos serviços de água e esgotos – ano referência: 2012. SEDU/PR. Brasília, 2013.

TSAI, W. *et al.*, **Characterization of bio-oil from induction-heating pyrolysis of foodprocessing sewage sludges using chromatographic analysis**. *Bioresource Technology*, v. 100, p. 2650–2654, 2009.

TSUTIYA, M. T. **Alternativas de disposição final de biossólidos**. In: TSUTIYA, M. T.; COMPARINI, J. B.; SOBRINHO, P.A. (Editores.). *BiossólidosnaAgricultura*. 2 ed. cap. 5. Sao Paulo: ABES/SP, 2002.

VAZ JÚNIOR, S. **Biorrefinarias: cenários e perspectivas**. Brasília: Athalaia, 2011.

VIEIRA, G. E. G.; PEDROZA, M. M.; SOUSA, J. F.; PEDROZA, C. M. **O processo de Pirólise como alternativa para o aproveitamento do potencial energético de lodo de esgoto – uma revisão**. *Revista Liberato*. Novo Hamburgo. v. 12, p. 01-106, Jun. 2011.

VIEIRA, A. C. **Caracterização da biomassa proveniente de resíduos agrícolas**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Cascavel, PR, 2012. 56f.

VIEIRA, G. E. G. **Fontes alternativas de energia: processo aperfeiçoado de conversão térmica**. 2004. 130f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2004.

VON SPERLING, M. **Lodo de esgotos: tratamento e disposição final.** Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG; Companhia de Saneamento do Paraná, 2001. 484p.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.** Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. v. 1. UFMG. 2005. 452 p.

ZHANG, B.; XIONG, S.; XIAO, B.; YU, D.; JIA, X. **Mechanism of wet sewage sludge pyrolysis in a tubular furnace.**Int. J. Hydrogen Energ., v. 36, p. 355-363, 2011.

8 ANEXOS

ANEXO A - Fragmentograma de íons totais do extrato apolar de lodo de esgoto digerido obtido com hexano

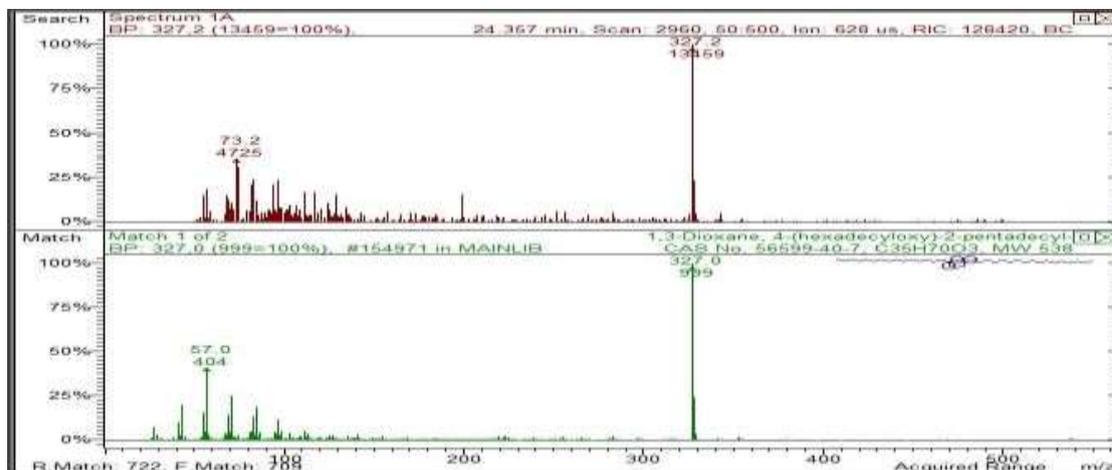


Figura 23 - 1,3-Dioxane, 4-(hexadecyloxy)-2-pentadecyl-.

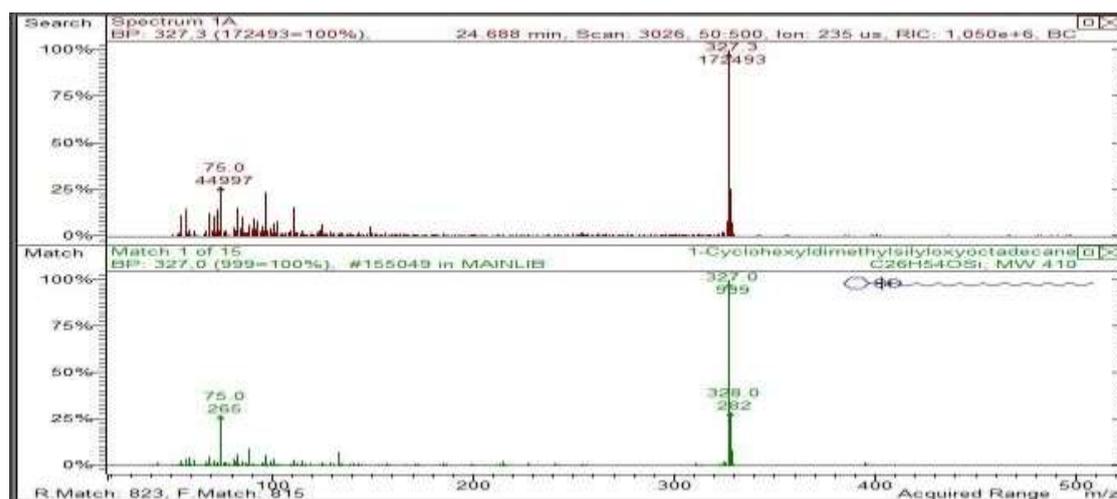


Figura 24 - 1-Cyclohexyldimethylsilyloxyoctadecane.

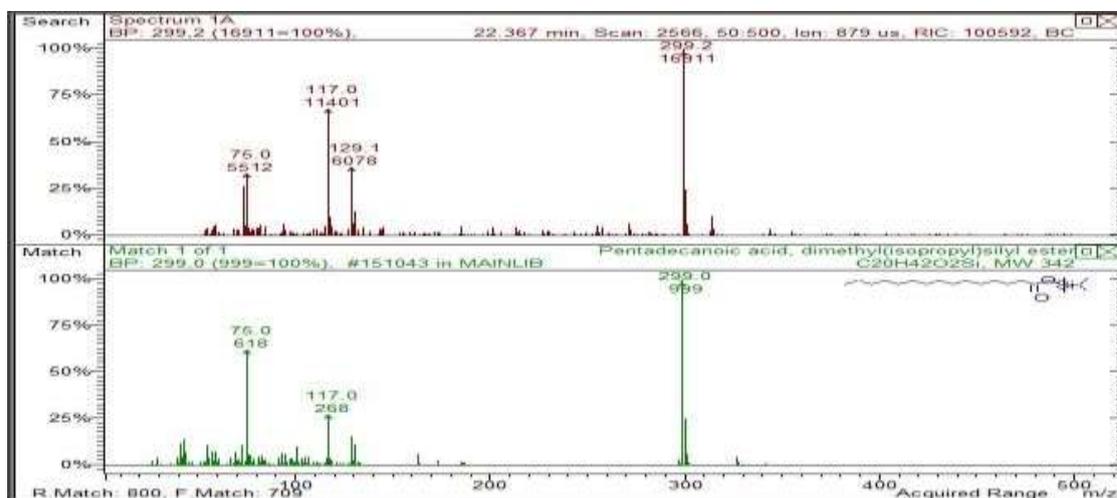


Figura 25 - 1-Dimethyl(chloromethyl)silyloxypentadecane.

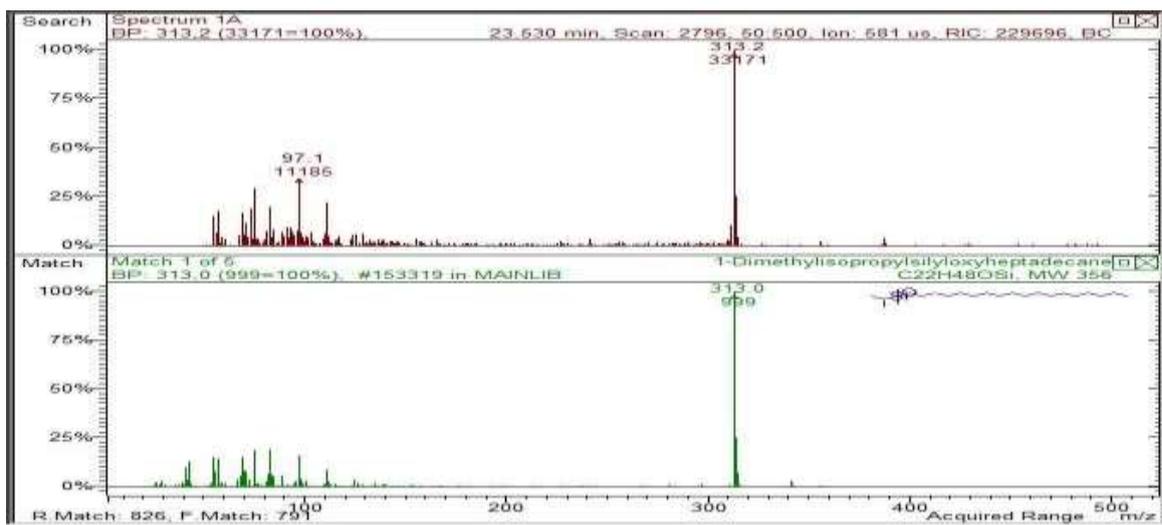


Figura 26 - 1-Dimethylisopropylsilyloxyheptadecane.

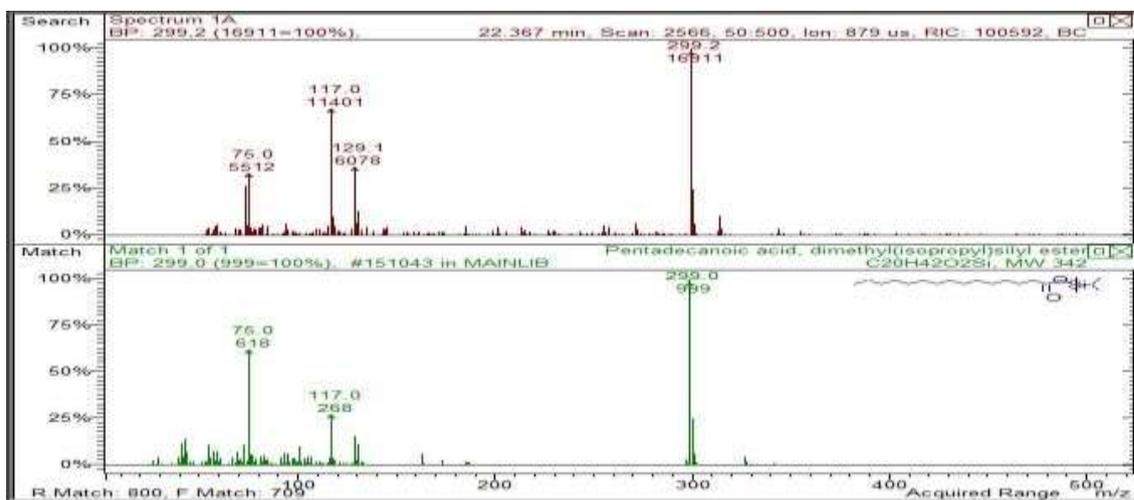


Figura 27 - 1-Pentadecanoic acid, dimethyl(isopropyl)silyl ester.

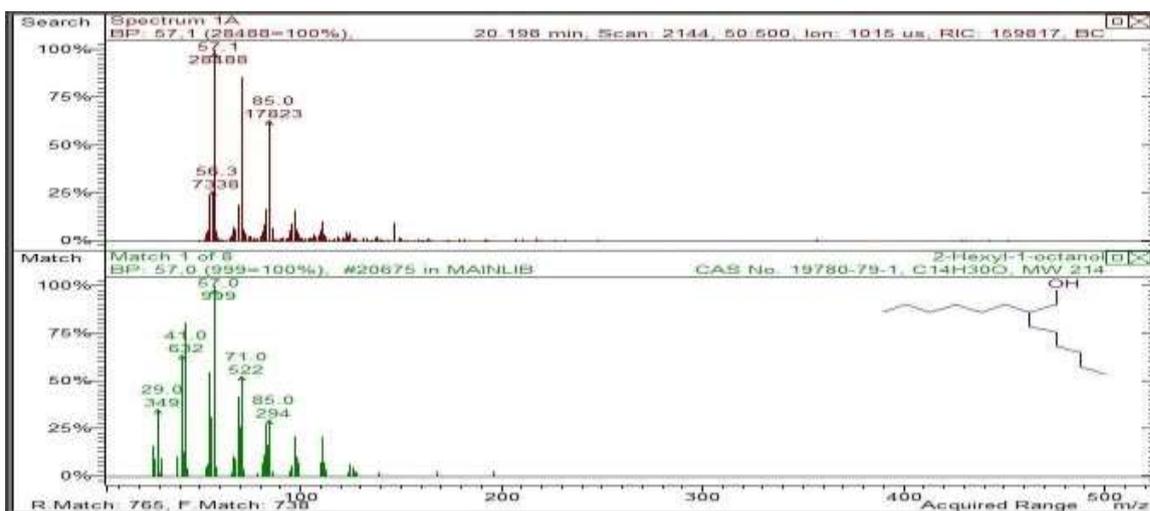


Figura 28 - 2-Hexyl-1-octanol.

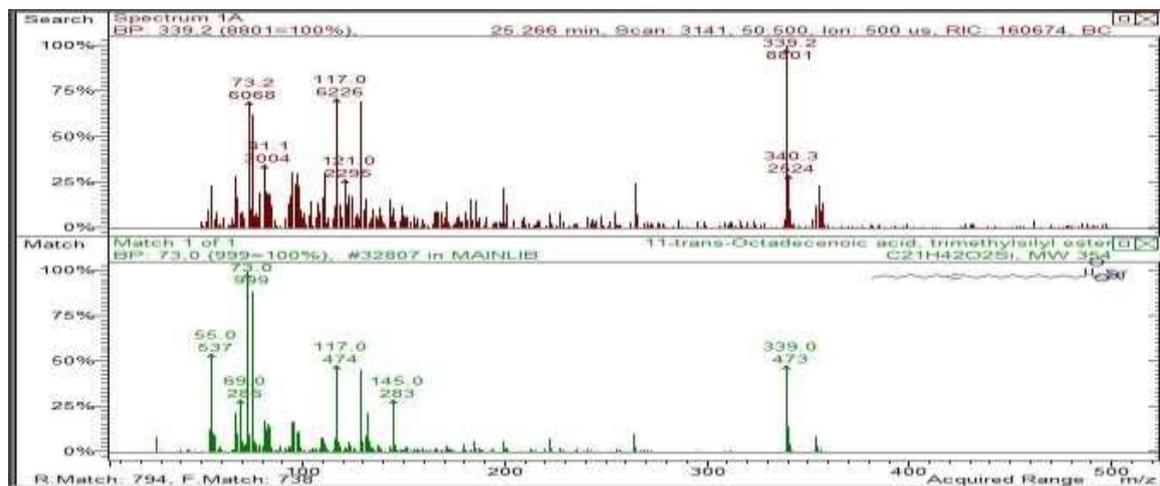


Figure 29 - 11-trans-Octadecenoic acid, trimethylsilyl ester.

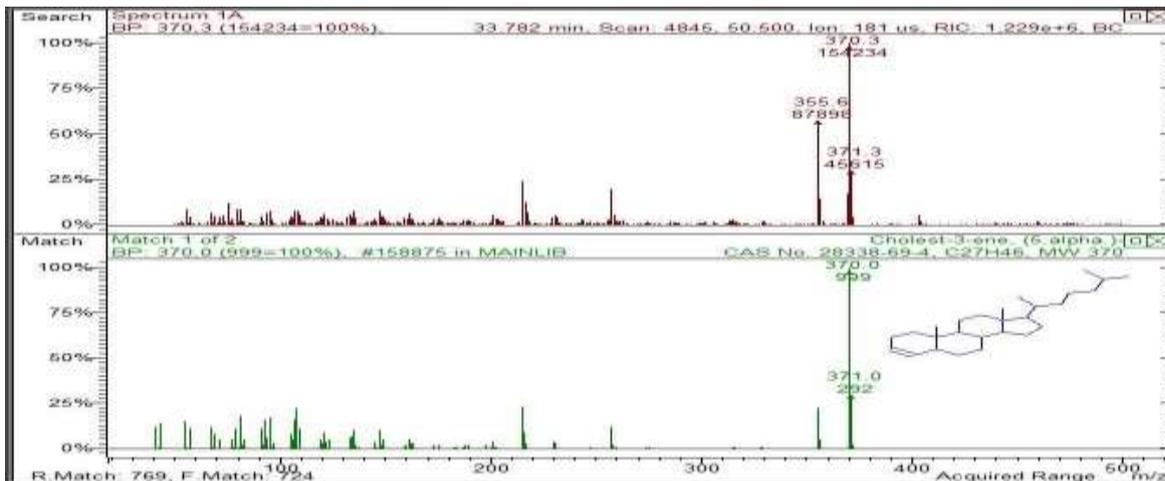


Figure 30 - Cholest-3-ene, (5.alpha.).

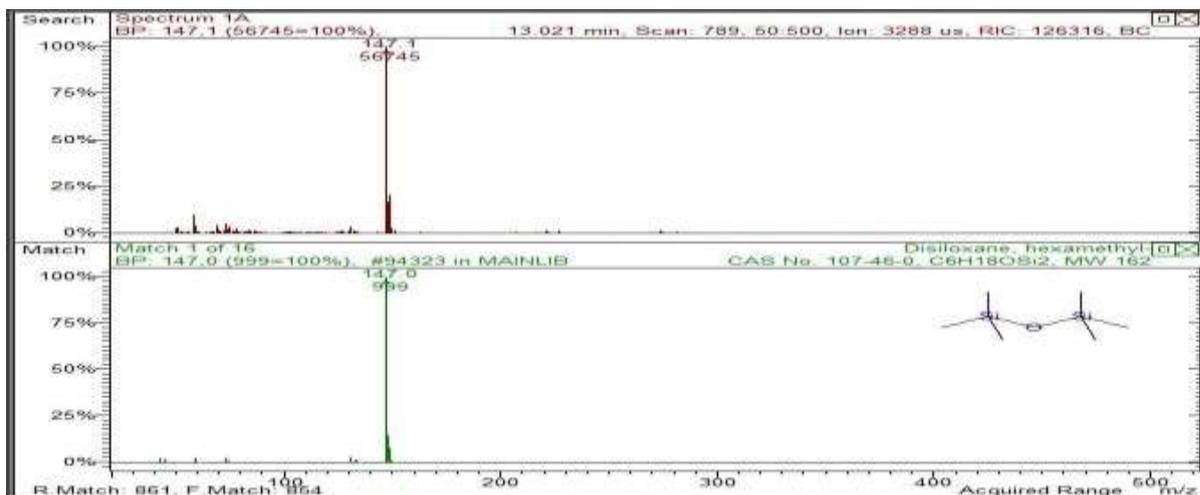


Figure 31 - disiloxane, hexamethyl.

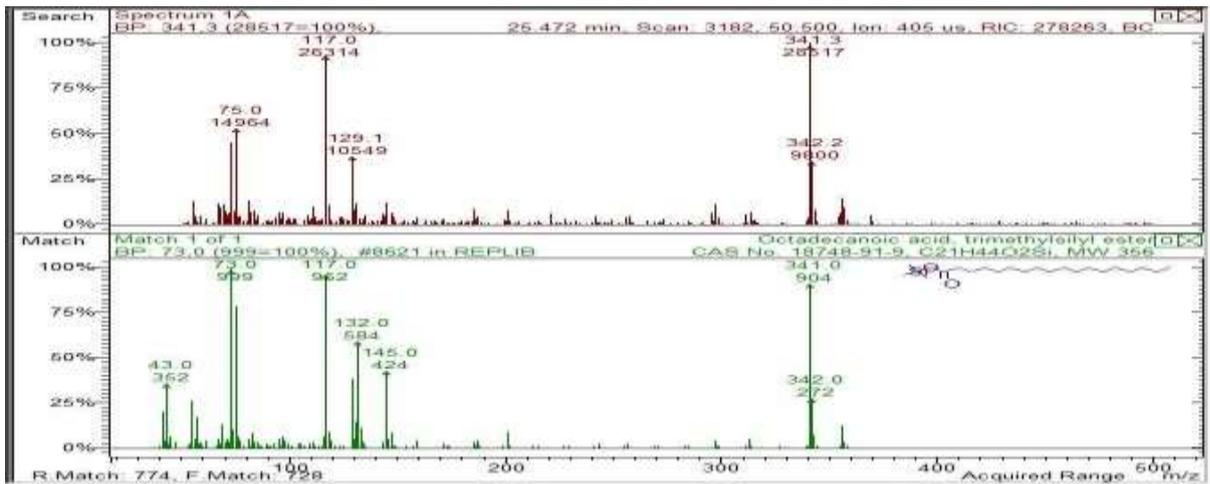


Figura 32 - Octadecanoic acid, trimethylsilyl ester.

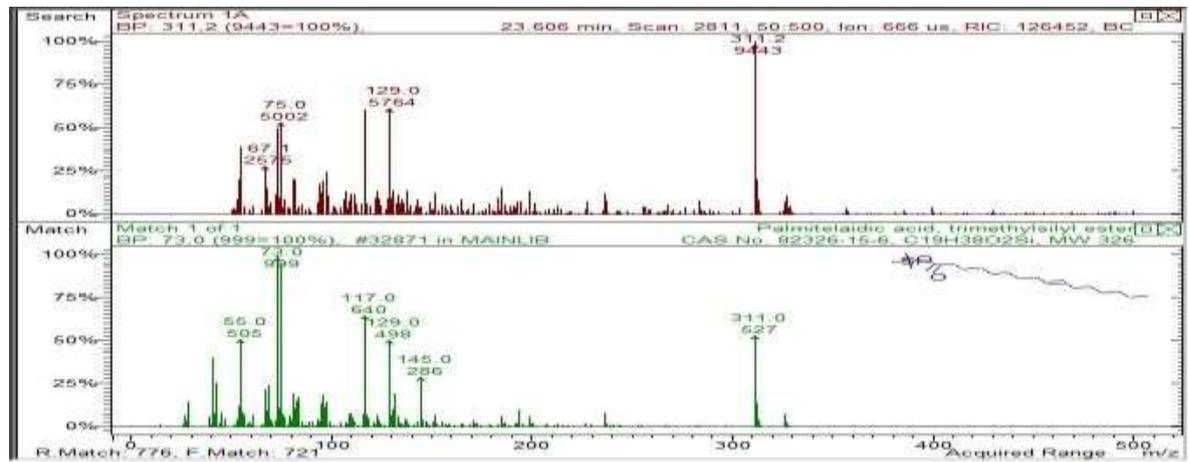


Figura 33 - Palmitelaidic acid, trimethylsilyl ester.

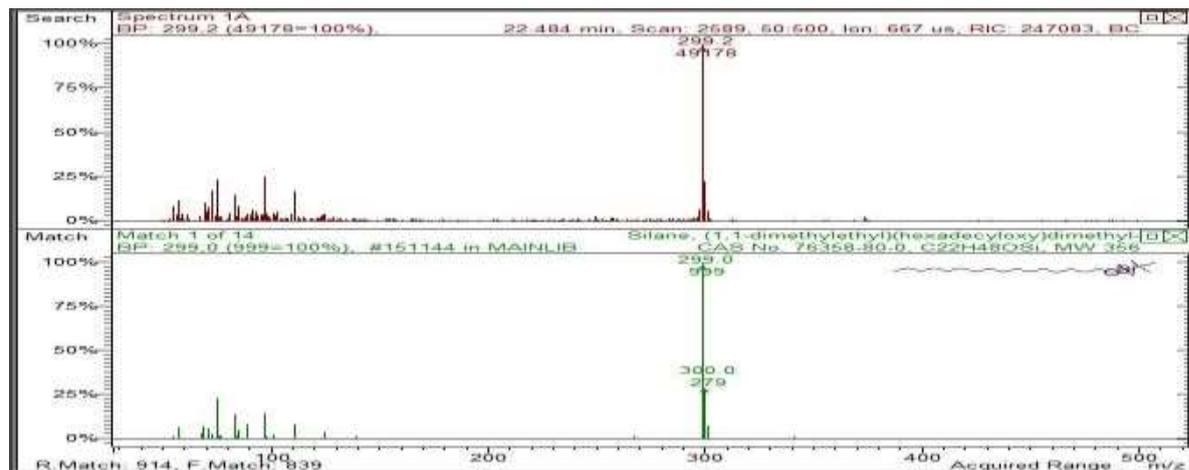


Figura 34 - Silane, (1, 1-dimethylethyl)(hexadecyloxy)dimethyl.

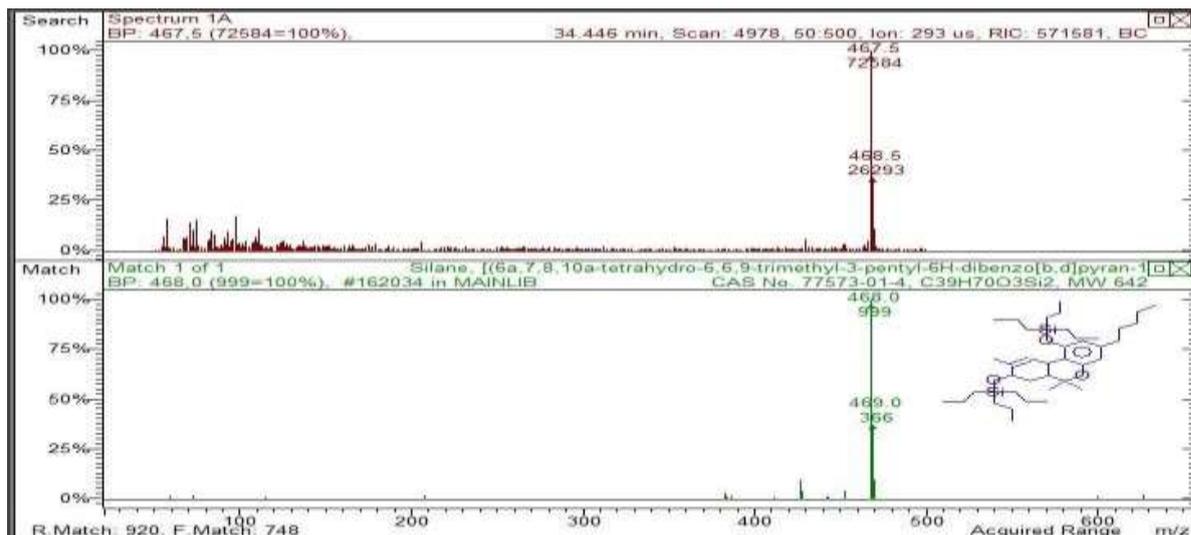


Figura 35 - Silane, [(6a,7,8,10a-tetrahydro-6,6,9-trimethyl-3-pentyl-6H-dibenzo[b,d]pyran-1,8-diyl)bis(oxy)]bis[tripropyl-, [6aR-(6a.alpha.,8.beta.,10a.beta.)].

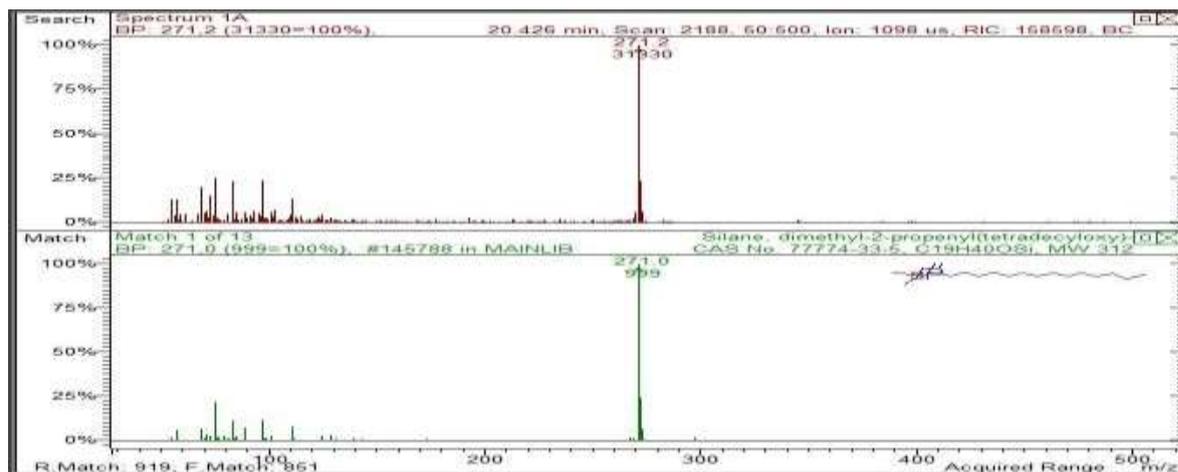


Figura 36 - Silane, dimethyl-2-propenyl(tetradecyloxy).

ANEXO B- Fragmentogramas de íons totais do extrato apolar de lodo de esgoto digerido obtido com álcool

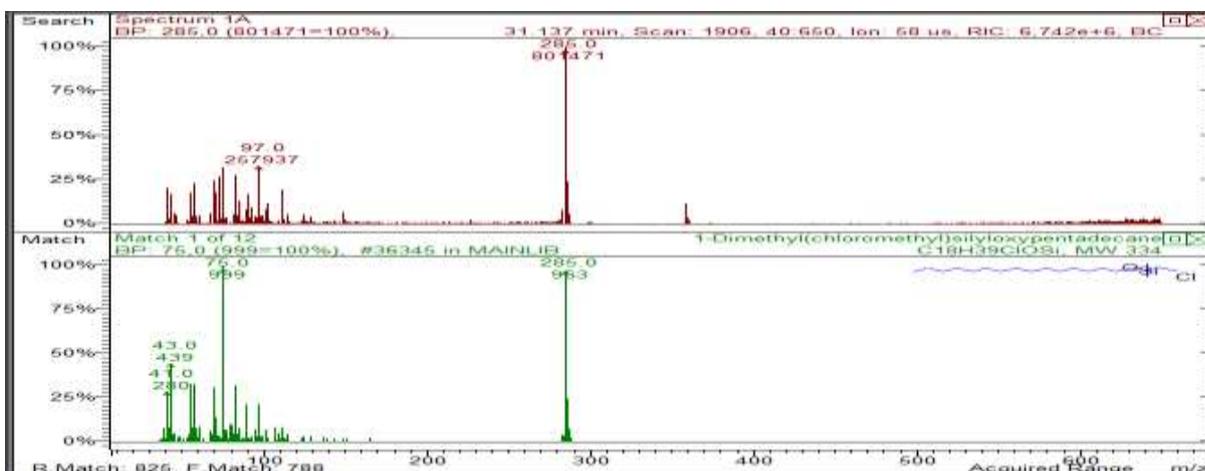


Figura 37 - 1-Dimethyl(chloromethyl)silyloxy pentadecane.

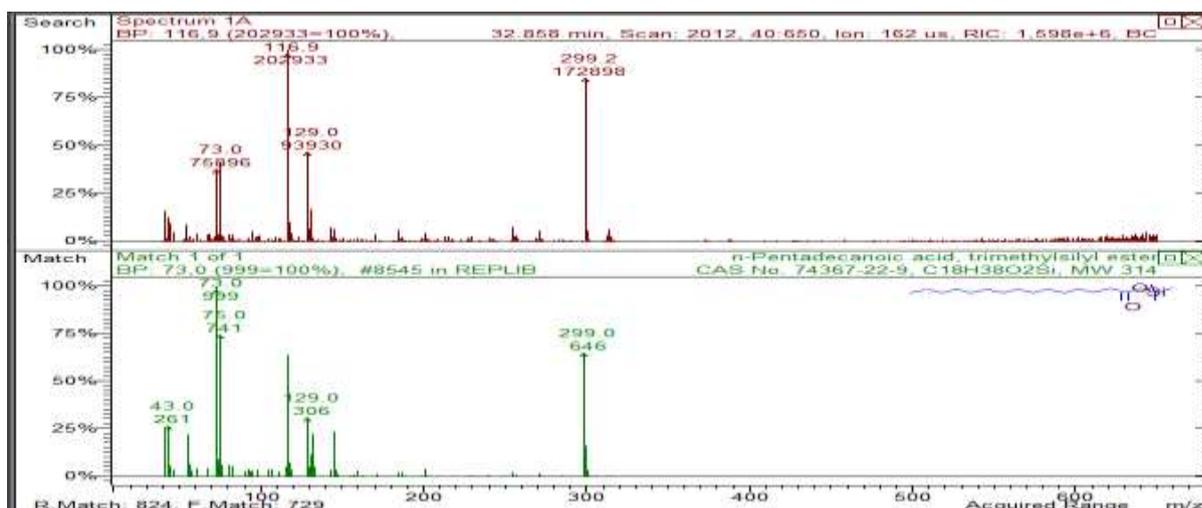


Figura 38 - n-Pentadecanoic acid, trimethylsilyl ester.

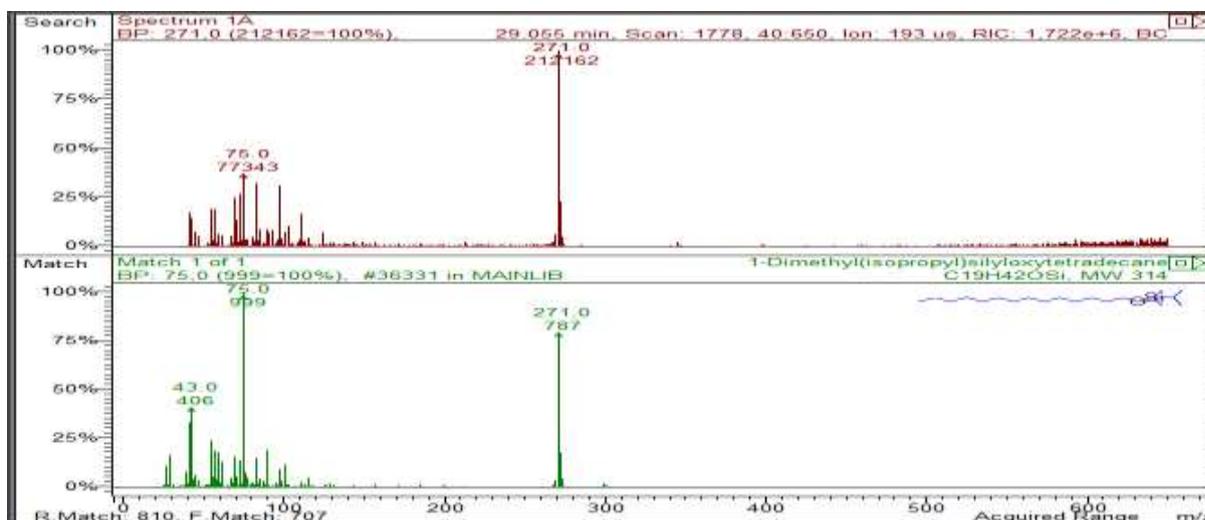


Figura 39 - 1-Dimethyl(isopropyl)silyloxy tetradecane.

ANEXO C - Fragmentogramas de íons totais das amostras de bio-óleo

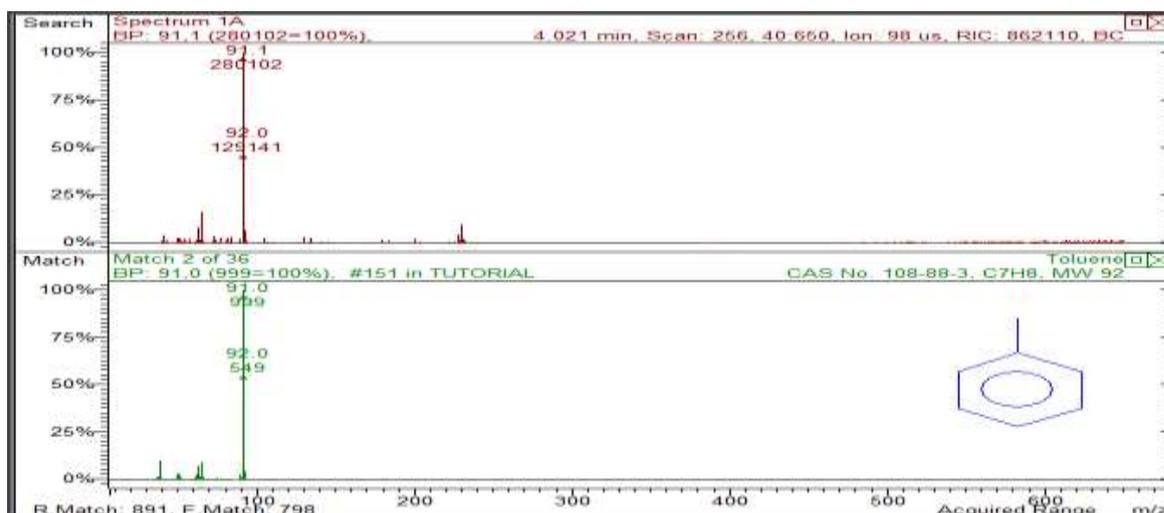


Figura 40 – Tolueno.



Figura 41 – Indole.

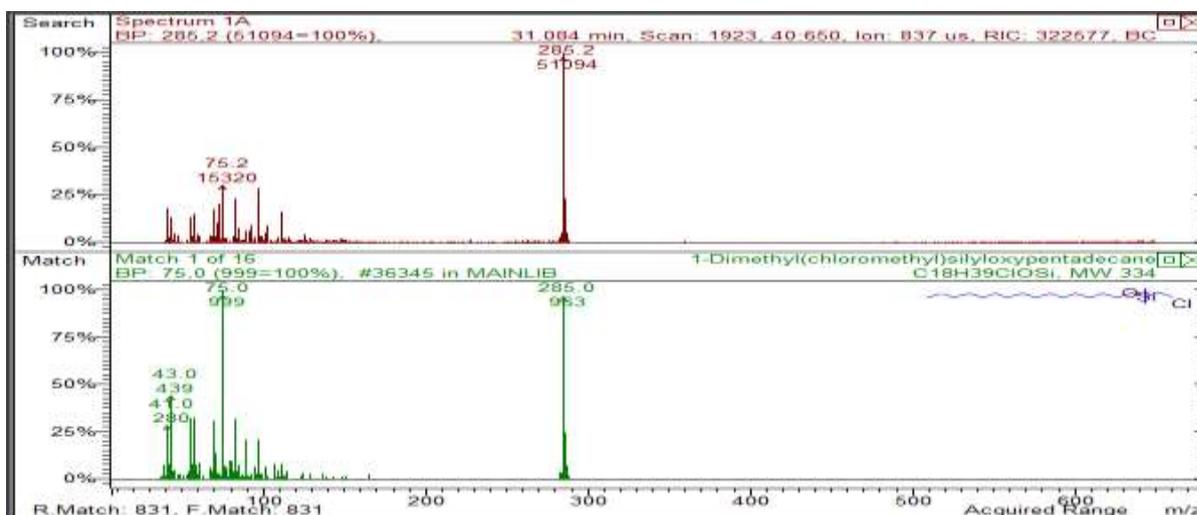


Figura 42 - 1-Dimethyl(chloromethyl)silyloxy-pentadecane.

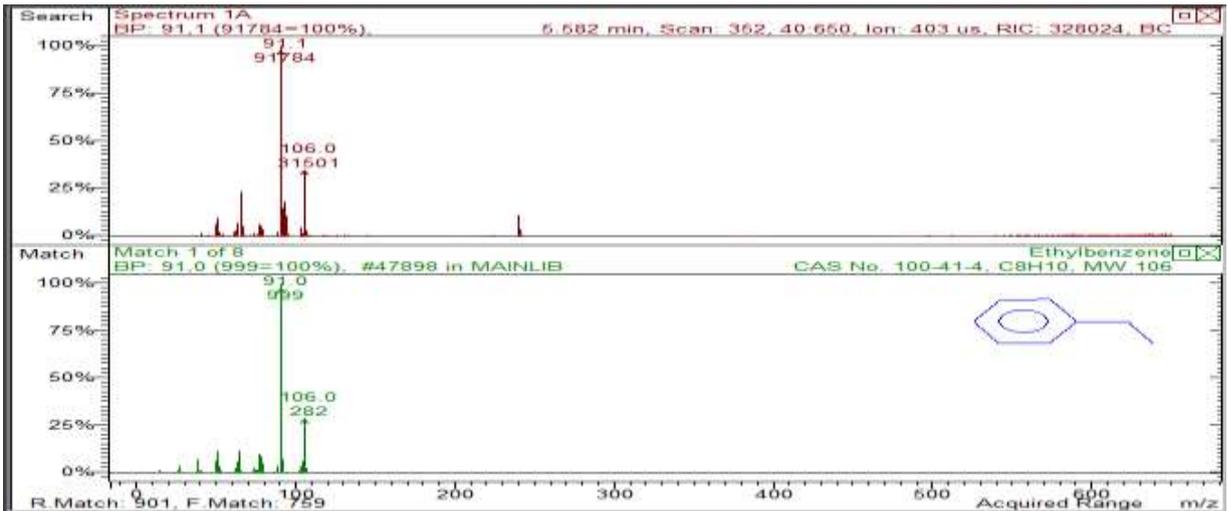


Figura 43 – Ethylbenzene.

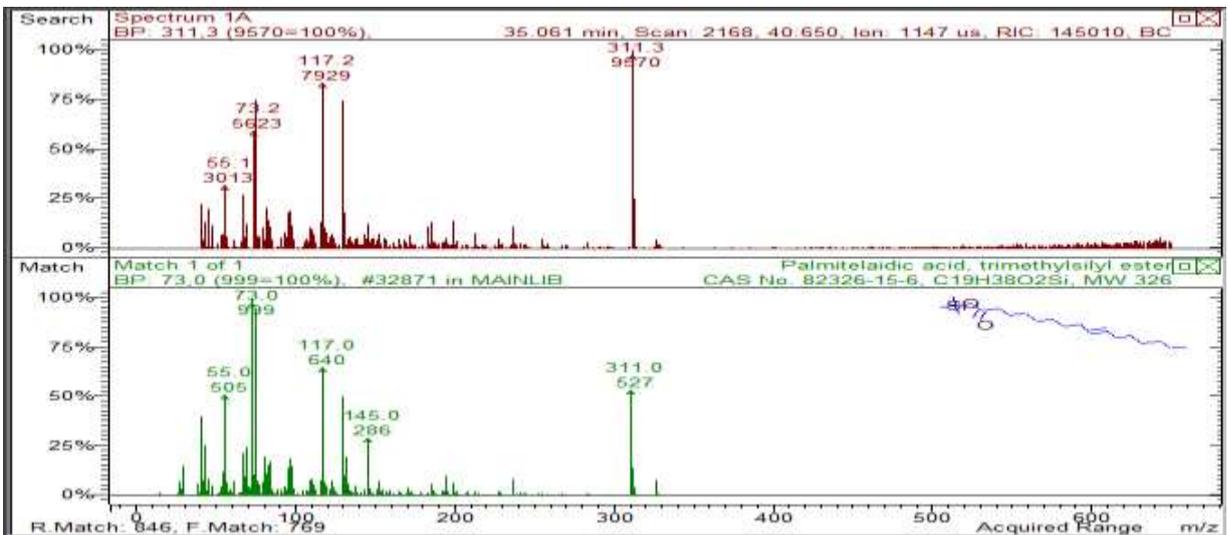


Figura 44 - Palmitelaidic acid, trimethylsilyl ester.

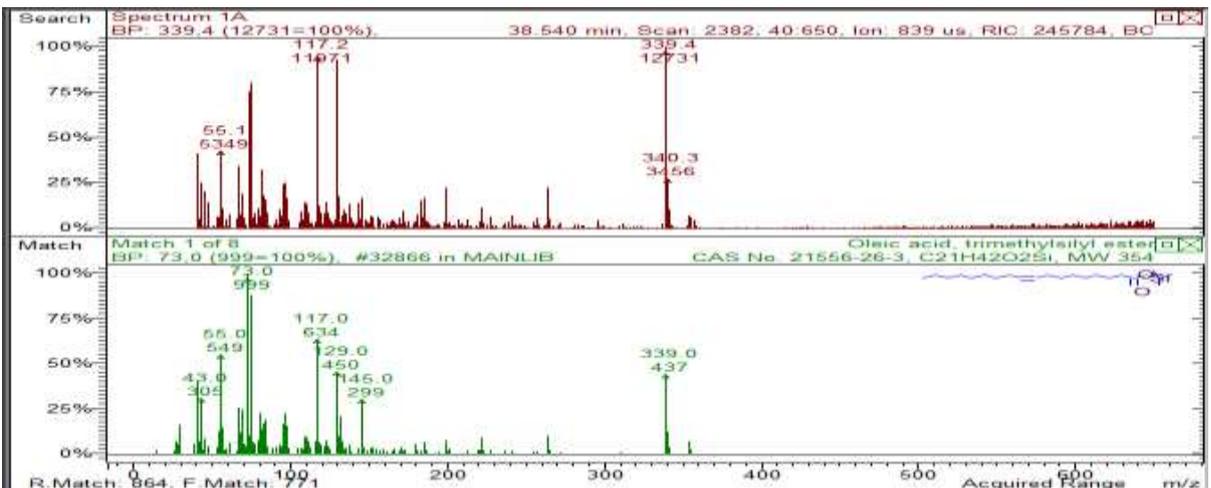


Figura 45 - Oleic acid, trimethylsilyl ester.