



UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS

Programa de Pós-Graduação em Agroenergia

Mestrado Acadêmico em Agroenergia

JOSÉ FERNANDES DE SOUSA

**ESTUDO DO PROCESSO DE PIRÓLISE TERMOQUÍMICA
PARA PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO A PARTIR DO LODO DE
ESGOTO.**

**PALMAS – TO
2017**



UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS

Programa de Pós-Graduação em Agroenergia

Mestrado Acadêmico em Agroenergia

**ESTUDO DO PROCESSO DE PIRÓLISE TERMOQUÍMICA
PARA PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO A PARTIR DO LODO DE
ESGOTO.**

Acadêmico: José Fernandes de Sousa

Orientadora: Prof.^a. Dr.^a. Gláucia Eliza Gama Vieira

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Agroenergia da Universidade Federal do Tocantins - UFT, para a obtenção do Grau de Mestre em Agroenergia

**PALMAS – TO
2017**



UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS

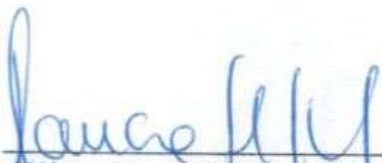
Programa de Pós-Graduação em Agroenergia


Mestrado Acadêmico em Agroenergia


**ESTUDO DO PROCESSO DE PIRÓLISE TERMOQUÍMICA PARA
PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO A PARTIR DO LODO DE ESGOTO**

ACADÊMICO: JOSÉ FERNANDES DE SOUSA

COMISSÃO EXAMINADORA


Dr.^a. Gláucia Eliza Gama Vieira (Presidente da comissão)


Dr. Joenes Mucci Pelúzio (examinador interno)


Dr.^a. Elisandra Scapin (Examinadora externa)

ATA DA DEFESA 06/11/2017

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

S725e SOUSA, JOSÉ FERNANDES DE .
ESTUDO DO PROCESSO DE PIROLISE TERMOQUÍMICA PARA
PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO A PARTIR DO LODO DE ESGOTO. / JOSÉ
FERNANDES DE SOUSA. – Palmas, TO, 2020.

101 f.

Dissertação (Mestrado Acadêmico) - Universidade Federal do Tocantins
– Câmpus Universitário de Palmas - Curso de Pós-Graduação (Mestrado) em
Agroenergia, 2020.

Orientadora : Gláucia Eliza Gama Vieira

1. PIROLISE. 2. BIO-ÓLEO . 3. LODO DE ESGOTO. 4. Biomassa. 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

Dedico este trabalho a minha esposa Celma, ao meu pai João (in-memoria), minha mãe Conceição, minha irmã M^a de Lourdes; pessoas de extrema importância que fizeram parte dessa caminhada, compartilhando amor, sonhos e companheirismo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha orientadora Gláucia Eliza Gama Vieira por toda esta oportunidade de crescimento profissional e pessoal, aos professores que auxiliaram na elaboração deste trabalho em relação as análises estatísticas, realização das análises químicas e contextualização do conteúdo: Prof^o. Dr^o. Joenes Mucci Peluzio (UFT) e Prof^a. Dr^a. Elisandra Scapin (UFT); aos amigos e colegas do LEDBIO (Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento de Biomassa e Biocombustíveis) que me apoiaram e me auxiliaram durante todo o curso de mestrado. Aos meus pais João Fernandes de Sousa (in memorian) e M^a da Conceição Carneiro de Sousa, as minhas Irmãs M^a de Lourdes Fernandes de Sousa Modesto, Terezinha Fernandes de Sousa Teles, Ana Maria Fernandes de Sousa, Ana Paula Fernandes de Sousa e Meu irmão Paulo Fernandes de Sousa. A minha esposa Celma Regina Primo Pereira, meu filho João Lucas Fernandes Primo, a minha filha Adryelle Vitória Fernandes e Silva a minha enteada Kivia Fernanda Martins Primo. E a todos os meus amigos que apoiaram e me fortaleceram em momentos cruciais, nas pessoas da Carla Madeira e Ilsamar Mendes Soares.

.

EPÍGRAFE

“O mal de quase todos nós é que preferimos ser arruinados pelo elogio a ser salvos pela crítica.”

Norman Vincent Peale

SUMÁRIO

1.0 INTRODUÇÃO	1
2.0 OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo geral	3
2.2 Objetivos específicos	3
3.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 ENERGIAS DE BIOMASSAS	4
3.2 CAPTAÇÃO E TRATAMENTO DO ESGOTO SANITÁRIO.	5
3.2.1 O esgoto sanitário	5
3.2.2 Níveis do tratamento de esgoto	6
3.2.3 Remoção da Carga Poluidora	7
3.3 PROCESSOS BIOLÓGICOS DE TRATAMENTO	9
3.3.1 Tratamento aeróbio	9
3.3.2 Tratamento anaeróbio	10
3.4 COMPOSIÇÃO E CARACTERÍSTICA DO LODO DE ESGOTO DOMÉSTICO	10
3.5 DISPOSIÇÃO FINAL DO LODO DE ESGOTO GERADO EM ETEs	12
3.6 TRATAMENTO TÉRMICO DO LODO	13
3.6.1 Processos de conversão termoquímica	14
3.6.2 Combustão e gaseificação	14
3.7. PROCESSO DE PIRÓLISE	15
3.8 BIO-ÓLEOS: PROPRIEDADES E CARACTERÍSTICAS	17
3.9 EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO EM LODO DE ESGOTO	18
3.9.1 Temperatura do solvente	19
3.9.2 Grau de trituração da amostra	19
3.9.3 Tipo de solvente	20
3.10 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	21
3.11 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL COM COMPOSTO CENTRAL	23
4.0 MATERIAIS E MÉTODOS	23
4.1 ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO DOMÉSTICO ETE-PRATA	25
4.2 Preparo da amostra de lodo bruto para os procedimentos analíticos	25
4.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICO-QUÍMICA DA BIOMASSA DE LODO	26
4.3.1 ANÁLISE IMEDIATA	26
4.3.1.1 Determinação da Umidade	26
4.3.1.2 Determinação do teor de Cinzas	26
4.3.1.3 Determinação do teor de voláteis	27
4.3.1.4 Determinação do teor de carbono fixo	27
4.3.1.5 Determinação da densidade	28
4.3.2. DETERMINAÇÃO DO PODER CALORÍFICO	28
4.3.2.1 Poder Calorífico Superior (PCS)	29
4.3.2.2 Poder Calorífico Inferior (PCI)	30
4.3.3 Determinação da Condutividade Elétrica (CE)	30
4.3.4 Determinação do pH	31
4.3.5 Análise elementar –CNHS	31
4.3.6 Propriedades térmicas	32
4.3.7 Extração sólido-líquido	32
4.4 REATOR DE PIRÓLISE DE LODO DE ESGOTO	32

4.4.1 Procedimento adotado no decorrer da pirólise da biomassa do lodo	33
4.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	35
4.5.1 Planejamento Experimental 2 ³ com ponto central.....	35
4.6 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICO-QUÍMICA DO BIO-ÓLEO DE PIRÓLISE.....	37
4.6.1 Determinação do teor de umidade	37
4.6.2 Determinação da Densidade do Bio-óleo	38
4.6.3 Determinação da Viscosidade cinemática	38
4.6.4 Determinação do pH.....	39
4.6.5 Testes de corrosividade ao cobre.....	39
4.6.6 Poder Calorífico Superior (PCS)	39
5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA DA BIOMASSA DE LODO.....	39
5.1.1 Análise imediata e elementar da biomassa de lodo sanitário doméstico.	40
5.1.2 Poder calorífico do lodo	44
5.1.3 pH e Condutividade Elétrica (CE) do lodo.....	45
5.1.4 Correlação simples entre variáveis determinadas na análise imediata	46
5.1.5 Extração Sólido - Líquido: Álcool e Hexano.	47
5.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA/DTG/DTA) DO LODO	49
5.3 ESTUDO TERMOGRAVIMÉTRICO DA PIRÓLISE DE LODO SECO.....	52
5.3.1 Efeito da temperatura final nas curvas TGA / DTG	52
5.3.2 Efeito da taxa de aquecimento nas curvas TGA / DTG.....	54
5.3.3 Efeito do tempo de pirólise nas curvas TGA / DTG	55
6.0 BALANÇO DE MASSA DA PIRÓLISE TERMOQUÍMICA DE LODO.....	60
6.1 Influência dos parâmetros estudados nos rendimentos de bio-óleo	61
6.2 Influência dos parâmetros estudados no rendimento da fração sólida de LE.....	65
7.0 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICO-QUÍMICA DO BIO-ÓLEO	69
7.2 COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DO BIO-ÓLEO	71
7.3 ANÁLISE TÉRMICA DO BIO-ÓLEO DE PIRÓLISE DO LODO	75
8.0 CONCLUSÃO.....	77
9.0 REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA	78

RESUMO

Devido a necessidade de diminuir as emissões dos gases poluentes causadores do efeito estufa, percebe-se a necessidade de novas fontes de energia e minimizar os impactos ambientais causados pelo lodo de esgoto. Neste contexto o seguinte trabalho se direciona para avaliar a produção de bio-óleo, a partir de pirólise termoquímica do lodo de esgoto seco em leito de secagem natural em reator de leito fixo. A biomassa foi caracterizada por análise imediata e instrumental (Análise Elementar, Bomba colorimétrica C-200, Análise Termogravimétrica, pHgmetro, Condutivímetro e Extrator Soxhlet). Um estudo de pirólise simulada por TGA foi realizada para avaliar a estabilidade térmica a faixa de degradação da matéria orgânica (164,75 a 535,87°C) em atmosfera inerte. No processo da pirólise termoquímica foram estudados a influência das variáveis: temperatura final (450 à 550°C), taxa de aquecimento (10 à 30 °C/min), tempo de pirólise (120 à 180 min) usando um delineamento composto central (fatorial 2³) (DCC), acompanhado de uma metodologia de superfície de resposta, para determinar as condições ideais para a produção de bio-óleo. O bio-óleo obtido foi caracterizado por técnicas analíticas clássicas e instrumentais. O rendimento máximo do bio-óleo foi da ordem de 16,20% m/m obtido nas condições de temperatura de 550°C, taxa de 30 °C/min e tempo de 120 min. O menor rendimento da fração sólida foi da ordem de 53,75% m/m nas condições de temperatura 550°C, taxa 30°C/min e tempo de 180 min. O bio-óleo apresentou as seguintes características: pH (entre 7,66 e 9,68), densidade (entre 0,99 e 0,98 g/cm³), viscosidade (entre 53,37 cSt e 56,40 cSt), poder calorífico (entre 31,37 e 37,82 MJ/kg), corrosividade (1b), umidade (entre 2,84 a 6,48) e composição química média igual a CH_{1,54}N_{0,07}O_{0,12}.

Os resultados da análise termogravimétrica (TGA) mostraram que o bio-óleo contém uma quantidade considerável de compostos leves com ponto de ebulição < 350°C o que corresponde a 85,04% da massa do bio-óleo analisado.

ABSTRACT

Due to the need to reduce emissions of greenhouse gases, the need for new sources of energy and minimization of environmental impacts caused by sewage sludge is evident. In this context the following work is directed to evaluate the bio-oil production, from thermochemical pyrolysis of the dry sewage sludge in the natural drying bed in a fixed bed reactor. The biomass was characterized by immediate and instrumental analysis (Elementary Analysis, C-200 Colorimetric Pump, Thermo gravimetric Analysis, phmetro, Conductivity Meter and Soxhlet Extractor). A TGA-simulated pyrolysis study was performed to evaluate the thermal stability of the organic matter degradation range (164,75 to 535,87 °C) under inert atmosphere. In the process of thermochemical pyrolysis, the influence of the variables: final temperature (450 to 550 °C), heating rate (10 to 30 °C / min), pyrolysis time (120 to 180 min) using a central composite design factorial 2³) (DCC), accompanied by a response surface methodology, to determine the ideal conditions for the production of bio-oil. The bio-oil obtained was characterized by classical and instrumental analytical techniques. The maximum yield of the bio-oil was of the order of 16.20% m / m obtained under the temperature conditions of 550 °C, rate of 30 °C / min and time of 120 min. The lowest yield of the solid fraction was of the order of 53.75% m / m under the conditions of temperature 550 °C, rate 30 °C / min and time of 180 min. The bio-oil showed the following characteristics: pH(between 7.66 and 9.68), density (between 0.99 and 0.98 g/cm³), viscosity (between 53.37 and 56.40 cSt), (between 31.37 and 37.82 Mj/kg), corrosivity (1b), humidity (between 2.84% and 6.48% m/m) and average chemical composition equal to CH_{1,54}N_{0,07}O_{0,12}.

The results of the thermo gravimetric analysis (TGA) showed that the bio-oil contains a considerable amount of light compounds with boiling point <350 ° C corresponding to 85.04% of the mass of the bio-oil analyzed.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 01:** Composição do lodo de esgoto doméstico segundo.
- Figura 02:** Configuração típica de uma estação de tratamento com reator UASB+FAD.
- Figura 03:** Diagrama esquemático das atividades principais do trabalho experimental.
- Figura 04:** Vista aérea da ETE Prata (Fonte: Google Earth, 2017).
- Figura 05:** Esquema da unidade de pirólise em escala laboratorial do LEDBIO – UFT.
- Figura 06:** Procedimento seguido no reator de pirolise do LEDBIO / UFT.
- Figura 07:** Esquema de ação do planejamento fatorial 2^3 com ponto central.
- Figura 08:** Diagrama de Van Kreven mostrando a relação H / C vs, a relação O / C para diferentes tipos de biomassa.
- Figura 09:** Curva TGA / DTG obtido do lodo bruto da ETE-Prata.
- Figura 10:** Curva DTA obtida do lodo bruto da ETE-Prata.
- Figura 11:** Efeito da temperatura observado na curva TGA.
- Figura 12:** Efeito da temperatura observado na curva DTG.
- Figura 13:** Efeito da taxa de aquecimento na curava TGA.
- Figura 14:** Efeito da taxa de aquecimento observado na curva DTG.
- Figura 15:** Efeito do tempo de pirólise observado na curava TGA.
- Figura 16:** Efeito do tempo de pirólise observado na curva DTG.
- Figura 17:** TGA da massa em função do tempo.
- Figura 18:** DTG da massa em função do temperatura.
- Figura 19:** Representação dos valores experimentais e preditos pelo modelo matemático.
- Figura 20:** Superfície de resposta para obtenção de fração de bio-óleo a partir da pirólise de lodo de esgoto de acordo a taxa ($^{\circ}\text{C} / \text{min}$) e a temperatura ($^{\circ}\text{C}$).
- Figura 21:** Representação dos valores experimentais e preditos pelo modelo matemático.
- Figura 22:** Superfície de resposta para a obtenção de frações sólida a partir da pirólise de lodo e esgoto doméstico, com as variáveis tempo (min) e temperatura ($^{\circ}\text{C}$).
- Figura 23:** Esquema de níveis de energia por combustíveis em função da razão H / O.
- Figura 24:** Análise da composição elementar do: ext. hexânico, ext. metanólico, bio-óleo e fração sólido.
- Figura 25:** Avaliação das propriedades térmicas por comparação da curva TGA.

LISTA DE TABELAS

- Tabela 01:** Níveis de tratamento de esgoto doméstico.
- Tabela 02:** Composição elementar e gravimétrica média dos tipos de lodo.
- Tabela 03:** Tipos de rota tecnológica para o processo de pirólise.
- Tabela 04:** Valores utilizados no DCC para avaliação dos rendimentos de bio-óleo e fração sólida.
- Tabela 05:** Delineamento fatorial 2^3 com composto central (DCC) para produção de bio-óleo por pirólise termoquímica de lodo de esgoto.
- Tabela 06:** Parâmetros Estatísticos para as características química e físico-química da L.E em base seca.
- Tabela 07:** Características padrão dos combustíveis sólidos.
- Tabela 08:** Condutividade Elétrica (CE) e pH do lodo de esgoto doméstico desidratado.
- Tabela 09:** Matriz de correlação simples construída via Assistat Software Version 7.7.
- Tabela 10:** Estatística descritiva dos resultados das extrações sólido-líquido de lodo
- Tabela 11:** Estatística descritiva das análises elementares dos extratos obtidos a partir do lodo de esgoto.
- Tabela 12:** Resultados obtidos pelas curvas TG/DTG e DTA para o lodo bruto da ETE-Prata $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, atmosfera de N_2 (Whaite Marins 5.0 analítico), fluxo de gás 100 ml.min^{-1} , cadinho de alumina.
- Tabela 13:** Variação da massa e intervalo de temperatura obtidos das curvas TGA / DTG.
- Tabela 14:** Avaliação da massa a partir das curvas TGA / DTG para as taxas de aquecimento de $10^{\circ}\text{C} / \text{min}$ e $30^{\circ}\text{C} / \text{min}$ em uma mesma temperatura.
- Tabela 15:** Avaliação da massa a partir das curvas TGA / DTG para os tempos de pirólise de 120 min e 180 min em uma mesma temperatura.
- Tabela 16:** Rendimento médio de sólidos e voláteis da pirólise das amostras de lodo sanitário em Reator Tubular (RT) e Análise Termogravimétrica (ATG).
- Tabela 17:** Análise de variância (ANOVA), para fração sólida gerada no ATG e no RT.
- Tabela 18:** Matriz do delineamento experimental com o resultado para FS, FA, FO e FG.
- Tabela 19:** Efeitos das variáveis independentes na produção de bio-óleo em reator de leito fixo.
- Tabela 20:** Análise de variância para os rendimentos de bio-óleo de pirólise de lodo.
- Tabela 21:** Tabela de coeficientes de regressão dos rendimentos da fração sólida.
- Tabela 22:** Análise de variância (ANOVA), do rendimento da fração sólida da pirólise do lodo de esgoto doméstico.

Tabela 23: Características químicas e físico-químicas do bio-óleo de pirólise de lodo.

Tabela 24: A composição elementar e as razões H / C e O / C obtidas de bio-óleo.

Tabela 25: Distribuição da faixa de ponto de ebulição de óleo e bio-óleo.

LISTA DE ABREVIACÕES

LE	Lodo de Esgoto
MO	Matéria Orgânica
GEE	Gases de Efeito Estufa
ETE	Estação de Tratamento de Esgotos
TO	Tocantins
UASB	<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i>
FAD	Flotação por Ar Dissolvido
MME	Ministério de Minas e Energia
MEB	Matriz Energética Brasileira
CP	Carga Poluidora.
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
LEDBIO	Laboratório de Ensaio Desenvolvimento de Biomassa e Biocombustível
UFT	Universidade Federal do Tocantins
RAFA	Reator de Fluxo Ascendente.
Tu	Teor de umidade
Tcz	Teor de cinzas
Tsv	Teor de sólido voláteis
Tcf	Teor carbono fixo

1.0 INTRODUÇÃO

O aumento das emissões de Gases de Efeito Estufa (GEE) na década recente tem sido dominado pelos países de economias emergentes, explicado principalmente pelo crescimento de sua atividade econômica (PETERS et al. 2012). Nesses países, o suprimento de energia é atualmente um desafio sério. Portanto, essas economias precisam diversificar seu mix de energia usando energia renovável. Entre as soluções alternativas, a indústria de bioenergia é uma chave para o desenvolvimento econômico sustentável. Assim, os governos, os pesquisadores e a indústria se concentram na produção de biocombustíveis a partir de biomassa, uma fonte alternativa confiável tanto quantitativa quanto qualitativa para o combustível convencional no futuro (BENTSEN et al. 2014).

A biomassa compreende toda a matéria orgânica vegetal que é produzida através da fotossíntese, tais como: culturas agrícolas e seus resíduos como madeira e resíduos de tratamento de madeira, plantas aquáticas, algas e matéria orgânica contida nos resíduos sólidos urbanos, resíduos animais, resíduos de processamento de alimentos (GOYAL et al. 2008).

O resíduo sólido urbano gerado na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) em função do processamento do esgoto doméstico, é um resíduo complexo, rico em matéria orgânica e nutrientes, contendo uma grande variedade de compostos químicos (BIANCHINI et al. 2015). Este resíduo, quando liberado da ETE, pode estar no estado sólido, semissólido ou líquido, constituído de uma mistura heterogênea de compostos orgânicos, inorgânicos e microrganismos patogênicos perigosos para o meio ambiente.

Há proibição do lançamento dessa biomassa no oceano e as novas regras destinadas a regular a disposição final do lodo de esgoto doméstico em função da proteção da saúde pública e do meio ambiente. Em função das novas regras, nos últimos anos, o destino final do LE vem sendo a agricultura (42%), tratamento térmico (27%) ou aterro sanitário (14%) (ALVAREZ et al. 2016).

O tratamento térmico do lodo de esgoto doméstico através da combustão, gaseificação e pirólise, vem sendo estudado como alternativa ao uso agrícola ou disposição em aterros, gerando opções de grande relevância energética, ambiental e

econômica. Neste cenário, segundo Azuara et al. (2015), a pirólise é uma tecnologia viável para uma estabilização e eliminação adequada desse resíduo devido aos seguintes aspectos: 1) sua massa é reduzida pelo menos em 50 % m/m; 2) compostos orgânicos são destruídos; 3) NO_x e as emissões de dioxinas são reduzidas e; 4) os metais pesados contidos no material são concentrados no resíduo sólido (char).

A pirólise é o processo onde a biomassa sofre decomposição termoquímica em atmosfera inerte no intervalo de temperatura de 300 a 900°C, com a formação de vapor, que ao ser resfriado produz um líquido indicado como bio-óleo, fino de carvão, gases pirolíticos não condensáveis e água. (MANARA e ZABANIOTOU, 2012). De acordo com Fytili e Zabaniotou (2008), o processo de pirólise realizado em reator com temperatura variando entre 425°C e 575°C com ou sem a presença de catalisador, o rendimento obtido de bio-óleo varia entre 30-40% m/m.

São citados na literatura vários tipos de reatores de pirólise de biomassa, entre eles incluem: o de leito fixo (TEIXEIRA, 2013; ALEXANDRE, 2013), e o de leito fluidizado (PEDROZA, 2011). Nesse trabalho foi investigada a pirólise de lodo de esgoto doméstico em reator tubular de leito fixo.

O lodo de esgoto doméstico usado nesse trabalho, foi gerado em reator anaeróbio UASB acoplado ao FAD da ETE-Prata, que está em operação desde o ano 2000, com vazão de lançamento de 29 L/s. A ETE é responsável por remover a carga poluidora de águas residuais geradas nas quadras da região sul de Palmas-TO, que compõem a bacia do córrego Prata (ALVES, 2016). A utilização do sistema FAD no pós tratamento da ETE-Prata se notabiliza pela geração de um lodo denso e com um elevado teor de sólidos.

No processo de degradação térmica do lodo (pirólise), foi estudado a fração do bio-óleo, um produto com elevado teor energético, e poderá ser o futuro substituto dos combustíveis fósseis. Ele é formado a partir de sucessivas reações de decomposição, condensação e polimerização, sendo constituído por uma mistura complexa de compostos orgânicos, alcalino e com alto teor de oxigênio.

2.0 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a obtenção de bio-óleo a partir da aplicação do processo em escala laboratorial de pirólise em lodo de esgoto doméstico gerado em E.T.E visando sua utilização como fonte de energia.

2.2 Objetivos específicos

- ✓ Avaliar as condições ideais de processo com objetivo de otimizar o rendimento de bio-óleo;
- ✓ Determinar e avaliar as características química e físico-química do lodo de esgoto doméstico usado no experimento;
- ✓ Estudar a pirólise do lodo de esgoto doméstico nas temperaturas de 450 °C e 550 °C e observar a influência no rendimento do bio-óleo;
- ✓ Estudar a influência das taxas (10 °C/min e 30 °C/min) de aquecimento no processo de pirólise e no rendimento do bio-óleo;
- ✓ Estudar a influência do tempo de pirólise (120 min e 180 min) no rendimento do bio-óleo;
- ✓ Avaliar e caracterizar o bio-óleo produzidos na reação de pirólise do lodo de esgoto doméstico;
- ✓ Determinar o modelo estatístico que represente a formação de produtos líquidos e sólidos durante a pirólise de lodo de esgoto;
- ✓ Estudar o balanço de massa do processo levando em consideração as frações obtidas durante a pirolise de lodo de esgoto realizada em reator de tubular de leito fixo.

3.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ENERGIAS DE BIOMASSAS

No âmbito da discussão sobre a diversificação da Matriz Energética Brasileira (MEB) com foco na redução da emissão dos gases de efeito estufa, a segurança energética e o desenvolvimento socioambiental o Ministério de Minas e Energia (MME) adotou no ano de 2016 algumas políticas estratégicas para enfrentamento das questões levantadas, entre elas, está a redução da participação dos combustíveis de origem não renováveis na MEB. A medida adotada está publicada no:

Diário Oficial do dia 20 de junho. A criação do Grupo de Trabalho que desenvolverá ações necessárias para a realização de testes e ensaios em veículos e motores para validar a elevação da mistura de biodiesel ao óleo diesel, em percentuais superiores aos atuais 7% (B7), de acordo com a Lei nº 13.263 deste ano.

A Portaria nº 262/2016 define que o MME coordenará o Grupo de Trabalho e estabelece prazos máximos para a conclusão dos testes: até 23 de março de 2017, para a adição de 10% (B10), e 23 de março de 2019, para a adição de 15% (B15) (MME, 2016).

A elevação de 7 para 15% da participação do biodiesel (bioenergia) no suprimento de diesel que abastece a cadeia de transporte brasileira sinaliza para elevação da participação das fontes de energia renováveis na MEB, hoje reconhecida como uma das mais renovável do mundo. A ampliação do mercado consumidor do biodiesel pode ser compreendido como um estímulo ao uso e a diversificação das biomassas para a produção de combustíveis renováveis.

A biomassa é definida por Vidal (2011) e Vieira et al. (2014), como sendo:

(...) todo material orgânico rico em carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, não fóssil, seja de origem animal, vegetal ou microrganismos, que tenha energia química no seu interior (bioenergia). O que inclui todas as vegetações aquáticas ou terrestres, árvores, biomassa virgem, lixo orgânico, resíduos de agricultura, esterco de animais e outros tipos de resíduos industriais e urbanos.

Tendo em vista que segundo Pacheco (2006), a bioenergia armazenada pelas biomassas por meio do processo de fotossíntese pode ser disponibilizada na forma de combustível renovável com alto poder calorífico, esse potencial energético associado à facilidade de acesso e seu baixo custo fez do uso dessa fonte renovável uma das práticas mais antigas do mundo usada desde os tempos antigos a exemplo quando o homem

primitivo usava a lenha (biomassa) como combustível para o aquecimento das cavernas e cocção dos alimentos (MALINS et al. 2015).

As novas perspectivas de exploração das biomassas vêm sendo construídas a partir da pesquisa e do desenvolvimento tecnológico conquistados nos últimos anos. Dentro desse contexto, as biomassas que têm despertando maior interesse nos últimos anos. Segundo Malins et al. (2015), as biomassas podem ser organizadas em seis grandes grupos: Culturas agrícolas e seus resíduos, madeiras e resíduos de tratamento da madeira, resíduos de animais, resíduos sólidos urbanos, resíduos de processamento de alimento, plantas aquáticas e algas (FERREIRA et al. 2014; DEMIRBAS, 2001; BRANCO e PLASKETT, 1981 e GOYAL et al. 2008).

Observando as potencialidades dos grupos com olhar nos espaços de produção e as novas exigências ambientais, Malins et al., (2015) e Ferreira et al., (2014) veem nos resíduos orgânicos uma matéria prima menos nobre, que não requer solo para sua produção com potencialidade para torna-se uma biomassa ambientalmente correta. Para Neto (2012), o lodo gerado nas E.T.Es é uma alternativa de biocombustível a ser estudada.

3.2 CAPTAÇÃO E TRATAMENTO DO ESGOTO SANITÁRIO.

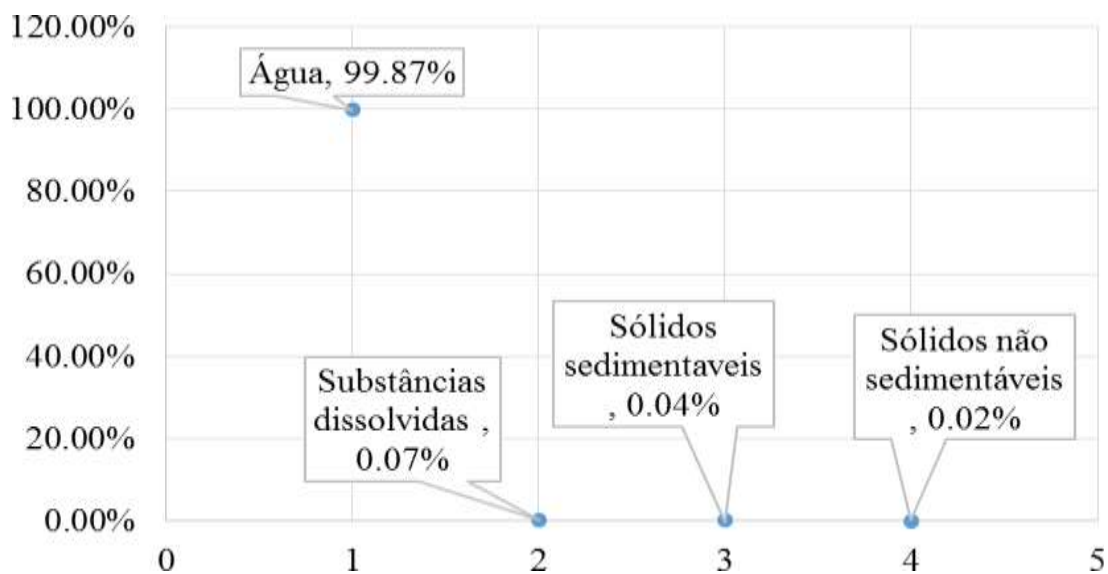
A água, depois de utilizada, transporta uma carga de resíduos poluentes e, tecnicamente, passa a ser chamada de esgoto sanitário (ABNT, 1997). Esta é a principal fonte de poluição dos rios no Brasil. As estações de tratamento de efluentes (ETEs) têm como objetivo coletar e remover os poluentes, nutrientes e matéria orgânica presentes nas águas residuais antes que retornem ao meio ambiente por meio de despejo nos corpos d'água.

3.2.1 O esgoto sanitário

Segundo a NBR 9648/86 (ABNT, 1986), a definição do esgoto sanitário é o “despejo líquido constituído de esgotos domésticos e industriais, água de infiltração e a contribuição pluvial parasitária”. Esta mesma norma ainda define que o esgoto doméstico é o despejo líquido resultante do uso da água para higiene e necessidades fisiológicas humanas. O esgoto industrial é o despejo líquido resultante dos processos

industriais. Já a água de infiltração é composta por toda a água proveniente do subsolo, indesejável ao sistema separador e que penetra nas canalizações e a contribuição pluvial parasitária é a parcela de deflúvio superficial inevitavelmente absorvida pela rede coletora de esgoto sanitário. Segundo Nuvolari (2003), o esgoto, quando não contém resíduos industriais, é um líquido cuja composição está representada na Figura 01.

Figura 01: Composição do esgoto doméstico.



Fonte: Informações adaptada de Nuvolari (2003)

3.2.2 Níveis do tratamento de esgoto

De acordo com Nuvolari (2003), o nível de tratamento do esgoto depende da análise das condições locais, pois cada cidade possui suas características próprias de clima, topografia, preço dos terrenos (por conta da área ocupada), características do corpo receptor, etc., porém, do ponto de vista técnico, são inúmeras as opções de tratamento conhecidas, cada uma delas com suas vantagens e desvantagens. Tendo como objetivo remover no tratamento os poluentes do efluente de forma a adequar ao padrão de qualidade vigente para o lançamento no corpo receptor, os níveis de tratamento do esgoto descrito na tabela 01, é preliminar, primária, secundária e terciária.

Tabela 01: Níveis de tratamento de esgoto doméstico.

Níveis	Mecanismo	Remoção	Unidades
Preliminar	Físico	Remoção de sólidos grosseiros.	Grade, caixa de areia. etc
Primário	Físico	Remoção de sólidos sedimentáveis.	Reator, decantador. etc
Secundário	Biológico	Remoção de MO e nutrientes.	Reator, biofiltros. etc
Terciário	Biológico, Químico ou Físico	Remoção de poluentes específicos.	Ozônio, Reator com UV. etc

Fonte: (SPERLING 2014, p 262)

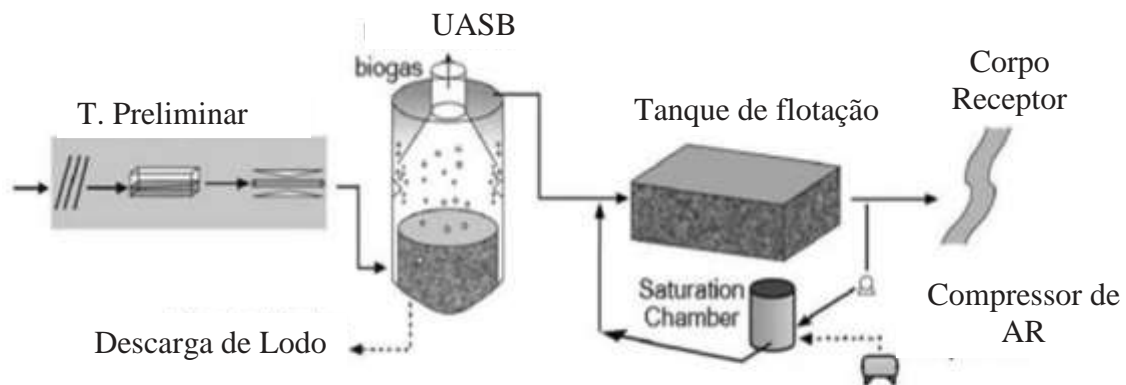
3.2.3 Remoção da Carga Poluidora

Um processo de tratamento bem projetado que elimine todas, ou pelo menos parte recomendável, da carga poluidora é fundamental para que esta água seja devolvida aos corpos receptores.

A remoção da carga poluidora dos esgotos domésticos é, invariavelmente, realizada por meio de processos biológicos. Nestes sistemas de tratamento de esgoto, as bactérias são as responsáveis pela degradação ou estabilização da matéria orgânica, sendo, em sua maioria, heterotróficas, o que significa que usam o material orgânico tanto para fonte material quanto para fonte de energia (VAN HAANDEL & CAVALCANTI, 2001). Embora o lodo biológico normalmente seja o resíduo produzido em maior quantidade em uma E.T.E, outros tipos de sólidos são retidos nos diferentes níveis de tratamento (PEDROZA et al. 2011). Dentre os resíduos sólidos gerados nos níveis de tratamento está o lodo biológico do reator UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) + FAD (Flotação por Ar Dissolvido) processo descrito na Figura 02.

O reator UASB (Figura 02) é constituído por uma câmara inferior de digestão e por um dispositivo superior para separação de gases, sólidos e líquidos. O processo consiste em um fluxo ascendente de esgotos através de uma manta de lodo densa e de elevada atividade que tem por objetivo reduzir a carga orgânica contida nos esgotos (MELO, 2014). O efluente do reator UASB é lançado num tanque de flotação por ar dissolvido (Figura 02). O efluente floculado é injetado no flotador juntamente com uma corrente de reciclo com microbolhas de ar oriundas do vaso saturador.

Figura 02: Configuração de uma estação de tratamento com reator UASB+FAD.



Fonte: (CHERNICHARO, 2006)

A mistura destas correntes provoca então a formação dos agregados microbolhas / partículas que são separadas no flotador na forma de lodo, enquanto a água clarificada é removida pela base do flotador e uma parcela usada para compor a corrente de reciclo é usada para dissolver o ar no vaso saturador (FONSECA, 2017).

O pós-tratamento, ou tratamento complementar, por processo físico-químico, com ênfase à aplicação da Flotação por Ar Dissolvido (FAD), precedida de coagulação química e floculação, tem resultado em elevada eficiência de remoção da CP, presentes nos efluentes de reatores anaeróbios (ZANETI et al., 2011; ETCHEPARE et al., 2014). Para Reali (1991), citado por Araújo (2017) a utilização do sistema FAD (Figura 02) no pós-tratamento se notabiliza pela geração de um lodo denso e com um elevado teor de sólidos.

O lodo biológico produzido no reator UASB + FAD é lançado em leitos de secagem que tem por finalidade reduzir o teor de umidade do lodo (PEDROZA et al. 2011). Neste contexto, o lodo pode exibir características indesejáveis, como instabilidade biológica, possibilidade de transmissão de patógenos e grandes volumes (CASSINI, 2003).

A escolha do sistema de tratamento depende das condições especificadas para a qualidade da água dos corpos receptores e qualquer projeto de sistema de tratamento deve ser, acima de tudo, baseado no conhecimento de diversas variáveis do esgoto à ser tratado, tais como a vazão, pH, temperatura, Demanda Bioquímica de Oxigênio - DBO,

Demanda Química de Oxigênio - DQO, Toxicidade e teor de Sólidos em Suspensão ou Sólidos Suspensos Totais – SST (FERNANDES, 2010).

3.3 PROCESSOS BIOLÓGICOS DE TRATAMENTO

Os processos biológicos de tratamento de esgoto conseguem alcançar altas taxas de remoção de matéria orgânica e os custos são relativamente baixos (CLARA et al. 2005). De forma geral, o tratamento biológico fundamenta-se na utilização dos compostos tóxicos de interesse como substrato para o crescimento e a manutenção de microrganismos. O desempenho dos processos de tratamento biológicos apresenta uma relação de dependência direta com as práticas operacionais, empregadas nas estações de tratamento. Dentre as variáveis operacionais, a de maior relevância, sem dúvida, é a idade de lodo, visto que essa define a proporção de massa de lodo disponível para o metabolismo bacteriano, ou seja, a proporção do material biodegradável e a massa bacteriana presente no sistema de tratamento.

Dependendo da natureza do receptor de elétrons, os processos biológicos podem ser divididos em aeróbios ou anaeróbios.

3.3.1 Tratamento aeróbio

A digestão aeróbia envolve a estabilização biológica de lodo em um tanque aberto ou fechado usando bactérias aeróbias, onde são reduzidos patógenos e odores (FERNANDES, 2010). Segundo Languer (2015), essa técnica é amplamente difundida e tem por objetivo a estabilização das águas residuais.

Nos sistemas aeróbios, a idade do lodo influi não somente na produção de lodo, mas também, na sua composição: quanto maior a idade de lodo, maior seu grau de estabilização. Isto decorre do fato de que a população de bactérias, atuantes no processo metabólico de utilização da matéria orgânica, será maior, transformando a DBO afluente em massa bacteriana. Por outro lado, quanto menor a idade de lodo, maior será a fração volátil do lodo, resultando em diminuição da estabilidade, aumento do potencial de atrair vetores disseminadores de doenças e dificuldade em separar a água dos sólidos.

Após o esgoto passar pelo processo de aeração, é conduzido para um decantador (decantador secundário) destinado a separar o efluente tratado do lodo. Segundo Andreoli et al. (2001), o lodo produzido neste sistema de tratamento apresenta uma composição média de matéria orgânica e inorgânica de 60 a 40%, respectivamente.

3.3.2 Tratamento anaeróbio

Tratamento anaeróbio de esgotos sanitários é o processo de digestão que resulta na transformação da matéria orgânica biodegradável, na ausência de oxigênio, com produção de metano e gás carbônico, deixando no efluente aquoso subprodutos como amônia, sulfetos e fosfatos (FERNANDES, 2010; BRAGA et al. 2015). Na digestão anaeróbica, as bactérias são capazes de estabilizar simultaneamente o lodo de depuração (eliminação de agentes patogênicos humanos) (CHEN et al. 2008; NOZELA, 2014).

O tratamento anaeróbio tem se mostrado vantajoso frente a outros processos de tratamento, pelo fato de digerir parte da matéria orgânica com baixo consumo de energia e reduzir o volume de lodo (LIU et al. 2013). De acordo com Mocelin (2007), o lodo produzido em um sistema anaeróbio tem composição média de 40% de matéria orgânica e 60% de matéria inorgânica.

3.4 COMPOSIÇÃO E CARACTERÍSTICA DO LODO DE ESGOTO DOMÉSTICO

Segundo Galloway & Jacobs (1977), conforme citado por Nozela (2014), o lodo de esgoto é um resíduo semi-sólido gerados em ETEs, na execução do processo de tratamento de águas usadas, sejam domésticas, industriais ou agroindustriais, a pesar da composição ser, na maior parte das etapas do seu manuseio por mais de 95% de água, apenas por conversão é designado por fase sólida, visando distingui-lo do fluxo da fase líquida nas estações de tratamento de esgoto (VON SPERLING & GONÇALVES (2001), apud TEIXEIRA et al. 2014).

O lodo possui características variáveis devido ao uso indiscriminado de diversos produtos químicos, como os empregados na higiene humana (JINDARAM et. al., 2007). Sua composição está diretamente relacionada ao nível sociocultural da população,

apresentando assim, uma constituição bastante diversificada (SERENOTTI, 2009). No entanto, a sua composição básica é: água, matéria orgânica, micronutrientes, microrganismo patogênicos e compostos poluentes (BETTIOL & CAMARGO, 2006).

A fração sólida do lodo de esgoto doméstico é formada por cerca de 70% de compostos orgânicos (proteínas, carboidratos, gorduras, etc.) e 30% de componentes inorgânicos (areia, sais, metais, etc) (MELO; MARQUES, 2006), bem como microrganismos (bactérias, fungos, protozoários, vírus, helmintos, etc.) (VON SPERLING, 2005). O teor de nutrientes e a composição elementar característicos de dois tipos de lodo de esgoto é apresentado pela Tabela 02.

Tabela 02: Composição elementar e gravimétrica média dos tipos de lodo.

Tipos de lodo sanitário		
Composição	Aeróbio	Anaeróbio
C	32,1	20,1
N	4,19	2,22
P	3,7	0,67
K	0,36	0,95
Ca	1,59	0,83
Mg	0,6	0,3
Matéria volátil	66,30	57,49
Carbono fixo	7,07	2,10
Cinzas	26,61	40,41

Fonte : Tabela adaptada de Teixeira (2013), e Languer (2015).

Sua matéria orgânica é constituída predominantemente de resíduos domésticos e uma mistura complexa de gorduras, proteínas, aminoácidos, açúcares, celulose, substâncias húmicas e microrganismos, assim como seus produtos de biotransformação gerado na Estação de Tratamento de Esgoto (E.T.E) (MOCELIN, 2007).

No teor de matéria inorgânica, os principais elementos inerentes que são responsáveis pelo seu teor de cinzas (Tabela 02) em base seca são Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, S e Si, juntamente com pequenas quantidades de Cl, Cu, Ti e Zn. Estes elementos podem existir na forma de óxidos silicatos, carbonatos, sulfatos, cloretos e fosfatos (SHAO et al., 2010).

Em relação aos metais pesados, esses são elementos químicos caracterizados por sua alta densidade e sua natureza não degradável (BAIRD, 2002). Determinadas

concentrações e tempo de exposição oferecem risco à saúde pública e ao meio ambiente (OLIVEIRA, 2006). A composição do lodo de esgoto, em termos de metais pesados, varia com o nível socioeconômico e cultural da população, o grau de industrialização da região e o percentual que os esgotos industriais representam no total de esgoto gerado e tratados (TSUTIYA, 2001).

Em análises de lodo de esgoto anaeróbio produzidos na cidade de Palmas-TO, os principais metais encontrados e suas respectivas proporções foram: Fe (63,6%), Ca (12,7%), Si (8,4%), S (4,7%), Ti (3,3%), Zn (2,7%), K (1,4%), Ba (1,1%), Cu (0,8%), Zr (0,5%) e Sr (0,2%) (PEDROZA, 2011).

3.5 DISPOSIÇÃO FINAL DO LODO DE ESGOTO GERADO EM ETES

Segundo Correia (2013), a retirada da carga poluidora das Águas Residual Urbanas (ARUs) no processo de purificação realizado nas ETES independentemente das técnicas adotadas sempre ocorrerá a formação do lodo. Este pode ser classificado por: lodo primário, lodo secundário, lodo misto e lodo químico, produzidos de acordo com os processos de tratamentos adotados nas ETES (VON SPERLING, 2014).

O crescimento populacional, a ampliação nacional da infraestrutura de saneamento básico, processo de eliminação da carga poluidora mais eficiente e o rigor da legislação ambiental, ocorridos nos últimos anos tem elevado o volume de lodo produzido nas ETES (BELO et al. 2016). No Brasil, segundo Andreoli et al. (2014) são processado de 90 a 350 mil T. dia⁻¹ de lodo líquido e entorno de 9 a 13 mil tonelada de biomassa de lodo úmido sem tratamento.

Segundo You et al. (2016) a quantidade de lodo de esgoto produzida por ano em Singapura, é estimada em cerca de 98.500 tonelada. Ulrich et al. (2016), nos informa que nos últimos anos gerou-se cerca de 260.000 e 290.000 tonelada de lodo de esgoto por ano no Estado Federal da Baviera que é habitada por cerca de 19% da população total da Alemanha.

A quantidade de lodo de esgoto doméstico gerado na China chegou a mais de 30 milhões de toneladas/ano em 2014, o que representou um quarto do lixo orgânico total (CAI et al. 2016).

A geração do lodo vem elevando em todo o mundo. Anualmente 120 milhões de toneladas de lodo de esgoto são produzidos entre os Estados Unidos (6,2 milhões de toneladas), Japão (70 milhões de toneladas) e os países da União Europeia (10,2 milhões de toneladas) (SANGALETTI-GERHARD et al. 2015).

Embora a biomassa de lodo gerada corresponda a cerca de 1% a 2% do volume das ARUs processadas pelas ETEs, estas tem no gerenciamento do lodo sua atividade mais onerosa correspondendo entorno de 40% a 60% do seu custo operacional (ANDREOLI et al. 2014; WANG et al. 2015; PEREIRA & GARCIA, 2017).

A necessidade de se atender às exigências ambientais, quanto à destinação adequada do lodo de esgoto, tem sido uma das maiores dificuldades enfrentadas no setor de saneamento nos dias de hoje. O lodo de esgoto doméstico pode ser considerado um resíduo quando é descartado sem o aproveitamento de suas propriedades benéficas, ou pode ser utilizado de maneira sustentável, visando seu aproveitamento energético, beneficiando o meio ambiente. Entre as alternativas de disposição do lodo sanitário estão: aterro sanitário, reaproveitamento agrícola e florestal, incineração e tratamentos térmicos. Uma breve descrição do tratamento térmico do lodo de esgoto doméstico é descrita a seguir.

3.6 TRATAMENTO TÉRMICO DO LODO

Nos últimos anos a busca por alternativas que diminuam os impactos ambientais tem recebido grande atenção. O processo de estabilização do lodo, por tratamento térmico, oferece maior redução no volume final (PEDROZA, 2011).

Um dos aspectos favoráveis do tratamento térmico de resíduos urbanos é a possibilidade do reaproveitamento de componentes ou da energia contida no material. Também pode produzir calor e eletricidade em substituição a outras fontes energéticas, como óleo combustível ou gás natural. A energia produzida pode ser ainda utilizada no próprio processo executado nas ETEs, reduzindo assim o custo operacional da atividade. Os principais tratamentos térmicos utilizados são a combustão, a gaseificação e a pirólise, que estão apresentados a seguir.

3.6.1 Processos de conversão termoquímica

O estudo e aplicação do processo de conversão térmica de pirólise termoquímica e termo-catalítica, tanto para lodos sanitários, bem como para outros materiais carbonáceos, vêm sendo realizado pelo grupo de pesquisa do LEDBIO/UFT há algum tempo (COLEN, 2011; CORREIA, 2013; ALEXANDRE, 2013; MOURA, 2015; SILVA, 2012; SANTOS, 2012; TEIXEIRA, 2013).

3.6.2 Combustão e gaseificação

A combustão constitui uma série de reações químicas em que o carbono é oxidado a dióxido de carbono e o hidrogênio é oxidado a água (DEMIRBAS, 2004). Nos processos industriais, o oxigênio necessário para realizar a oxidação do combustível provém, geralmente, do ar atmosférico. A quantidade mínima de ar necessária para se realizar a combustão completa do combustível é chamado de quantidade estequiométrica, que deve ser mantida sempre em excesso, de modo a reduzir as ineficiências da distribuição de oxigênio nas regiões do combustível. Porém, um grande excesso de ar é indesejável, pois esta condição diminui a temperatura da chama, reduz a eficiência térmica do processo e pode promover a formação de gases poluentes, como NO_x, N₂O, SO₂, dioxinas e furanos, benzeno, tolueno, etil-benzeno e xilenos (BTEX) e PAH's (hidrocarbonetos poliaromáticos) (SANCHES et al. 2011).

A gaseificação é definida como a oxidação parcial de um material carbonáceo, na presença de um oxidante, em razão estequiométrica menor que a necessária para que ocorra a combustão completa (ARENA, 2012). O produto básico da gaseificação é chamado gás de síntese, que possui muitas aplicações práticas, tais como, obtenção de biocombustíveis por meio da síntese de Fischer-Tropsch, combustão em motores ou turbinas para geração de energia ou ainda para geração de calor (SANCHES et al. 2011). A gaseificação de lodo sanitário gera um combustível gasoso de alta qualidade que pode ser queimado para geração de potência e produção de calor para secagem do próprio lodo (HAMILTON, 2000).

3.7. PROCESSO DE PIRÓLISE

Uma diversidade de rotas tecnológica, vem sendo estudada e desenvolvidas como alternativas úteis para o aproveitamento do lodo, entre elas a pirólise. Esta em comparação com as outras alternativas, tem muitas vantagens por converter os resíduos em energia útil e produtos químicos, concentrar os metais pesados presentes no resíduo final, tornando o processo de descarte mais seguro (MANARA et al. 2012). Nos processos pirolíticos são gerados produtos que podem ser usados, tais como óleo, gases, água e carvão, como fonte de combustíveis ou em outros usos relacionados à indústria petroquímica (VIEIRA, 2004).

A pirólise segundo Vieira et al. (2009) é o processo de degradação térmica de moléculas químicas combustíveis numa atmosfera inerte. A temperatura em que ocorre a pirólise varia de 300°C a 900°C e resulta na conversão de lodo de esgoto doméstico em carbono fixo, cinzas, bio-óleos, gases combustíveis e também vapor de água. A pirólise é ambientalmente favorável em comparação com a aplicação generalizada de combustão e incineração, em termos de emissões de gases poluentes (MENENDEZ et al. 2002; FYTILI et al. 2008).

A pirólise de LE tem atraído muita atenção como um método economicamente e ambientalmente favorável nos últimos anos. Além disso, a pirólise de lodo de esgoto doméstico apresenta a vantagem de concentrar os metais pesados (com exceção de mercúrio e cádmio) presentes no resíduo final. A lixiviação desses metais é menor no caso das cinzas de pirólise quando comparada com as cinzas de incineração. Desta forma, a sua disposição final em aterros sanitários é mais segura (MANARA et al. 2012).

Existem diferentes tipos de pirólise citados na Tabela 03. E entre eles está a convencional (pirólise lenta) e a pirólise rápida. A pirólise lenta opera com uma taxa de aquecimento lento e com um longo tempo de residência e é comumente usados para produzir carvão ativado, em vez de produtos de energia (bio-óleo ou gás combustível). A diferença entre a pirólise convencional, rápida, flash e hidro é o tempo de residência e a temperatura do processo, (Tabela 03), o que permite que o carvão, o óleo ou biogás ser predominantemente produzido (CAO, et al.,2012).

Tabela 03: Tipos de rotas tecnológicas para os processos de pirólises.

Variantes do processo	Tempo de residência	Temperatura do processo °C	Produtos obtidos
Carbonização Convencional	Horas/dia 5 – 120min	400 - 450 400 - 600	Carvão vegetal Bio-óleo, carvão e gás.
Rápida	0,5 – 5s	500 - 550	Bio-óleo
Flesh-líquido	<1s	< 650	Bio-óleo
Flash-gás	<1s	>650	Gás combustível
Vácuo	2 – 30s	400	Bio-óleo
Metano-pirólise	<10s	>700	Produtos químicos
Hidro pirólise	<10s	<500	Bio-óleo e produtos químicos

Fonte: Tabela adaptada de Vieira et al. (2011).

Devido à natureza química do lodo, a pirólise apresenta-se como uma técnica aplicada para transformar resíduos de lodo de esgoto doméstico em materiais com valor agregado (ZHANG et al. 2010). Quando pirolisado, o lodo de esgoto doméstico produz quatro produtos principais: um sólido rico em carbono chamado carvão vegetal, um líquido orgânico conhecido como bio-óleo geralmente formado por uma fase aquosa e alcatrões densos e uma mistura de gás composta de óxidos de carbono, hidrocarbonetos leves e hidrogênio (ADRADOS et al. 2013). A quantidade e a qualidade de cada uma dessas frações dependem dos parâmetros operacionais de pirólise, como presença de catalisador, taxa de aquecimento (ADRADOS et al. 2015), temperatura máxima (ELYOUNSSI et al. 2012), tempo de residência (TSAI et al. 2007) e assim por diante. De acordo com a literatura, distinguem-se três processos diferentes: flash, pirólise rápida e lenta (TRIPATHI et al. 2016), portanto, dependendo de qual produto é o objetivo do processo, uma dessas técnicas é selecionada.

O bio-óleo pode ser transportado e armazenado para a geração de calor em caldeiras como óleo combustível. É usado na substituição de fenol petroquímico ou pode ser fracionado para produzir derivados da química fina, e outras aplicações (OLIVEIRA, 2012).

A fração sólida, o carvão, um resíduo rico em carbono, pode ser utilizado para a produção de carvão ativado, um excelente composto empregado na adsorção de compostos inorgânicos e orgânicos. O carvão ativado é amplamente utilizado na

extração de metais, purificação de água, na medicina, limpeza de gases e na indústria de alimentos (PEDROZA, 2011).

A mistura de gases gerada no processo de pirólise pode ser utilizada para produção de calor e geração de energia, mas são geralmente usados para produzir energia no próprio processo de pirólise de lodo ou para secagem das matérias primas (VIERA et al. 2014).

3.8 BIO-ÓLEOS: PROPRIEDADES E CARACTERÍSTICAS

A maior parte da literatura sobre a pirólise de lodo está focada na pirólise rápida a baixa temperatura (BUTLER et al. 2011), que visa maximizar a produção de bio-óleos e sua qualidade. Bhattacharya et al. (2009), obtiveram bio-óleos com elevado teor de carbono e hidrogênio realizando uma pirólise a cerca de 500°C com amostras de misturas de madeira. Outros autores também conseguiram bio-óleo de boa qualidade a partir de pirólise de diferentes lodos em diferentes tipos de reator, Thangalazhy-Gopakumar et al. (2010), transformaram madeira de pinheiro em bio-óleos a baixas temperaturas (400-500°C), Veses et al. (2010) Utilizou diferentes catalisadores baseados em Mg e Ca para melhorar o produto bio-óleo em um processo de pirólise contínua de baixa temperatura (500°C). Pedroza (2011), produziu bio-óleo a partir do lodo de esgoto em reator de leito fixo de baixa temperatura (550°C). Alexandre (2013) e Teixeira (2013), obtiveram bio-óleo de boa qualidade realizando pirólise de amostra de lodo de esgoto doméstico a baixa temperatura (450 e 550°C).

A utilização do lodo de esgoto doméstico como matéria-prima alternativa em determinados processos representa uma solução ambiental e economicamente viável para a produção de energia alternativa (BOROWSKI, 2002). O lodo de esgoto doméstico geralmente possui 18% m/m de lipídios, destes 7% m/m são triglicerídeos, também constituídos por ácidos carboxílicos de cadeia longa e hidrocarbonetos (SANTOS, 2003). As gorduras e óleos podem ser pirolisados para a produção de bio-óleo rico em hidrocarboneto e com potencial para substituir os derivados de petróleo.

O bio-óleo é uma mistura complexa de compostos oxigenados com uma quantidade significativa de água, originada da umidade da biomassa e das reações, podendo conter ainda pequenas partículas de carvão e metais alcalinos dissolvidos oriundos das cinzas (FRITZ et al. 2011).

O bio-óleo é constituído de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, juntamente com mais de 200 compostos identificados e tem um alto valor energético (PEDROZA, 2011). A extração deste material pode ser feita através de diversos processos, entre eles: pirólise, extração por Soxhlet, extração por solvente orgânico, entre outras. A energia liberada em um processo de combustão pode ser determinada pelo poder calorífico que é definido como a quantidade de calor desprendido pela combustão completa de uma unidade de volume ou massa do combustível e é uma das propriedades mais importantes de um combustível. Para um bom rendimento térmico na combustão, depende da composição elementar, uma vez que quanto maior o teor de carbono, hidrogênio e menor teor de oxigênio, melhor será a eficiência de combustão na liberação de energia (FRITZ et al. 2011).

O óleo pirolítico apresenta elevado nível de complexidade e muitos são os métodos usados para a sua caracterização, dentre os quais se podem citar: cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC/MS), cromatografia gasosa FID, espectroscopia de infravermelho, Análise termogravimétrica (TGA) entre outras (MOCELIN, 2007).

3.9 EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO EM LODO DE ESGOTO

As técnicas de extração sólido-líquido são caracterizadas pela extração dos compostos através do contato direto entre a massa de lodo de esgoto doméstico e um determinado volume de solvente, com tempo de extração e agitação definidos. Mesmo sendo técnicas trabalhosas e que necessitam de posterior concentração dos compostos, ainda são amplamente utilizadas pelo seu baixo custo, acessibilidade, ampla gama de combinações de solventes e fácil adaptação à rotina laboratorial (SERRA & MACIÀ, 2013; COSTA et al. 2015).

A extração de lipídios em lodo de esgoto doméstico é uma avaliação importante para caracterização da biomassa como fonte de energia. Segundo Brum et al. (2009), o processos que ocorrem são meramente físicos, pois o óleo transferido para o solvente é recuperado sem nenhuma reação química. Esta característica do processo, segundo Alexandre (2013), é importante por favorecer o conhecimento prévio da composição química do LE doméstico e poderá ajudar a elucidar os mecanismos de formação e composição do bio-óleo de pirólise do lodo.

O primeiro aparelho para extração dos lipídios em matrizes graxas foi desenvolvido por Franz von Soxhlet, em 1879, que ressaltou a importância de variáveis para o processo de extração: Temperatura do solvente, grau de trituração, amostra e o tipo de solvente usado (BRUM et al. 2009). Uma breve descrição de cada variável do processo é dada a seguir.

3.9.1 Temperatura do solvente

Os procedimentos clássicos idealizados por Soxhlet, em 1879, com refluxo de solvente por muitas horas, submetido a altas temperaturas devem ser evitados, já que favorecem as reações de peroxidação e de hidrólise, podendo comprometer resultados analíticos posteriores, como a quantificação de certos componentes lipídicos.

Temperaturas elevadas são importante para melhorar a eficiência da extração devido à taxa de difusão e a solubilidade de analito nos solventes (Liu et al. 2009). No entanto, as temperaturas de extração elevadas podem aumentar simultaneamente a taxa de degradação do analito, por exemplo, macrólidos (Baker & Hordern 2011) , sulfonamidas (Galán et al. 2013) triazines , butil parabeno e triclosan, HCH (lindano) e ésteres organofosfatos (Zheng et al. 2014), especialmente quando combinado com longos tempos de extração. Além disso, a solubilidade dos componentes da matriz também aumenta com a temperatura, produzindo extratos mais escuros contendo mais interferências que podem suprimir e interferir com o resto das análises (Zheng et al. 2014).

3.9.2 Grau de trituração da amostra

O tamanho das partículas influencia na taxa de extração de diversas maneiras. Quanto menor o tamanho, maior é a área superficial de contato entre o sólido e o líquido. Logo, maior é a taxa de transferência do material. Além disso, quanto menor é a distância, mais o soluto deve difundir-se no interior do sólido, como já mencionado. Por outro lado, não deve ser usada um material com granulometria muito pequena (muito fino), pois a circulação do líquido é impedida e a separação das partículas do líquido, bem como o escoamento do resíduo do sólido será dificultada. Geralmente é desejável que a faixa de tamanho da partícula seja pequena de forma que cada partícula requeira aproximadamente o mesmo tempo para extração.

3.9.3 Tipo de solvente

A insolubilidade dos lipídios em água torna possível sua separação das proteínas, carboidratos e da água nos tecidos. Como os lipídios têm uma grande faixa de relativa hidrofobicidade, é praticamente inviável a utilização de um único solvente universal para a extração dos lipídios.

O líquido escolhido deve ser um solvente seletivo e sua viscosidade deve ser suficientemente baixa para que circule livremente. Geralmente um solvente relativamente puro pode ser usado inicialmente, mas à medida que a extração procede, a concentração do soluto aumenta e a taxa de extração diminui progressivamente; primeiramente porque o gradiente de concentração é reduzido e em seguida porque a solução geralmente se torna mais viscosa (Vasquez-Roig & Picó, 2015). A polaridade dos solventes deve ser semelhante à dos analitos. Os álcoois (Metanol, etanol e propanol) e Alcanos (n-Hexano e Heptano) são solventes menos poluentes que os compostos halogênios (LESUEUR et al. 2008).

No processo de extração, levam-se em conta três etapas principais: a *penetração do solvente* no tecido; a formação de uma *miscela intracelular* e a difusão do extrato na *miscela externa*. Consiste no tratamento sucessivo e intermitente da amostra imersa em um solvente puro (éter de petróleo, éter de etílico ou n-hexano), graças à sifonagem e

subsequente condensação do solvente aquecido dentro do balão que está na base do aparelho (MORAL & TENA, 2014).

A maior vantagem que o método de Soxhlet oferece é manter a amostra sempre em contato com o solvente, havendo sua constante renovação; a temperatura do sistema mantém-se relativamente alta, visto que a energia aplicada para o processo de evaporação é constante; é uma metodologia muito simples, que não requer treinamento especializado e que possibilita a extração de uma quantidade maior de um analito relação a outros métodos, sem a necessidade de filtração do analito após o término da extração, pois a amostra esteve dentro do cartucho durante todo o procedimento (CASTRO et al. 1998; BRUM et al. 2009).

3.10 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Uma grande variedade de estudos do processos de pirólise entre os quais podemos citar Aliakbari et al. (2017); Duanl et al. (2016); Alexandre (2013); Teixeira (2013) vem sendo realizado com o uso da Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA), com o objetivo de compreender esse processo de conversão térmica.

A TGA permite determinar a variação de massa em função da temperatura em uma atmosfera controlada, podendo assim definir a temperatura ideal para a pirólise da amostra.

Entre os estudos divulgados na literatura sobre o comportamento térmico do lodo de esgoto doméstico em atmosfera inerte pode-se citar Huang *et al.* (2014); Shao *et al.* (2008); Xiaohua e Jiancheng (2012); Song et al. (2014); Martínez et al. (2016); Ruiz-Gómez et al. (2017), nos quais a faixa de temperatura de degradação da Matéria Orgânica (MO) do lodo de esgoto doméstico ocorreu entre 200-600°C.

Nesta faixa de temperatura de degradação, três diferentes picos característico do lodo de esgoto doméstico é observado na curva DTG. O primeiro, para Rico et al. (2005), é referente à decomposição de compostos orgânicos leves, o segundo a degradação térmica de carboidratos e lipídios e o terceiro pico típico do segundo estágio da curva TGA segundo Zuo et al. (2014), é atribuído à decomposição de compostos principais da matéria orgânica como proteína, lignina, celulose e hemicelulose. De

acordo com o estudo divulgado por Heikkinen et al. (2004), o lodo é composto principalmente de matéria orgânica de baixa estabilidade térmica, dado que define a faixa de temperatura para aproximadamente 209 a 346°C. Esta Variação (Δt) corresponde à maior taxa de decomposição da matéria orgânica do lodo.

A taxa de aquecimento é um parâmetro que exerce grande influência na decomposição térmica da amostra. Uma grande variedade de autores investigaram a influência da taxa de aquecimento em análises termogravimétricas como: Gil *et al.* (2012); Shao *et al.* (2008); Mundike et al. (2016); Chen et al. (2015); Mundike et al. (2016). O aumento da taxa de aquecimento leva a um aumento na temperatura de pico máxima do DTG obtido.

A caracterização termogravimétrica da amostra utilizada é de primordial importância, uma vez que o TGA prevê o comportamento térmico com base no qual as condições de pirólise podem ser otimizadas.

As técnicas termo analíticas têm sido amplamente utilizadas para estudar o comportamento térmico dos combustíveis fósseis e os biocombustíveis. A TGA é uma técnica promissora para estudar as propriedades do bio-óleo como combustível, uma vez que as perdas de massa medidas dependem da volatilidade e das massas molares das frações sob investigação, utilizou-se para comparar o comportamento de evaporação e cranqueamento de diferentes bio-óleos e suas frações.

A TGA desempenha um papel significativo na caracterização da evaporação, da decomposição térmica e das propriedades de combustão dos bio-óleos. Uma vez que um produto mais leve é normalmente melhor para a combustão, a TGA de biomassa e bio-óleo geralmente produz dados que podem ser usados para melhorar a qualidade do bio-óleo e o conteúdo energético.

Por fim, com a análise termogravimétrica da biomassa e do bio-óleo produzido, juntamente com as informações obtidas por meio das caracterizações químicas e físico-químicas, é possível conhecer o comportamento da amostra quando submetida a aquecimento em atmosfera controlada e o potencial de aplicação de diferentes condições.

3.11 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL COM COMPOSTO CENTRAL.

O planejamento fatorial completo e o delineamento com composto central (DCC) são empregados, respectivamente, para triagem e otimização multivariada das variáveis que são estatisticamente independentes, mas que podem apresentar alguma interação entre si (SILVA et al. 2008). Para Pappa et al. (2000) o delineamento com composto central pode avaliar o efeito de interação das variáveis independentes no rendimento da variável de resposta(bio-óleo).

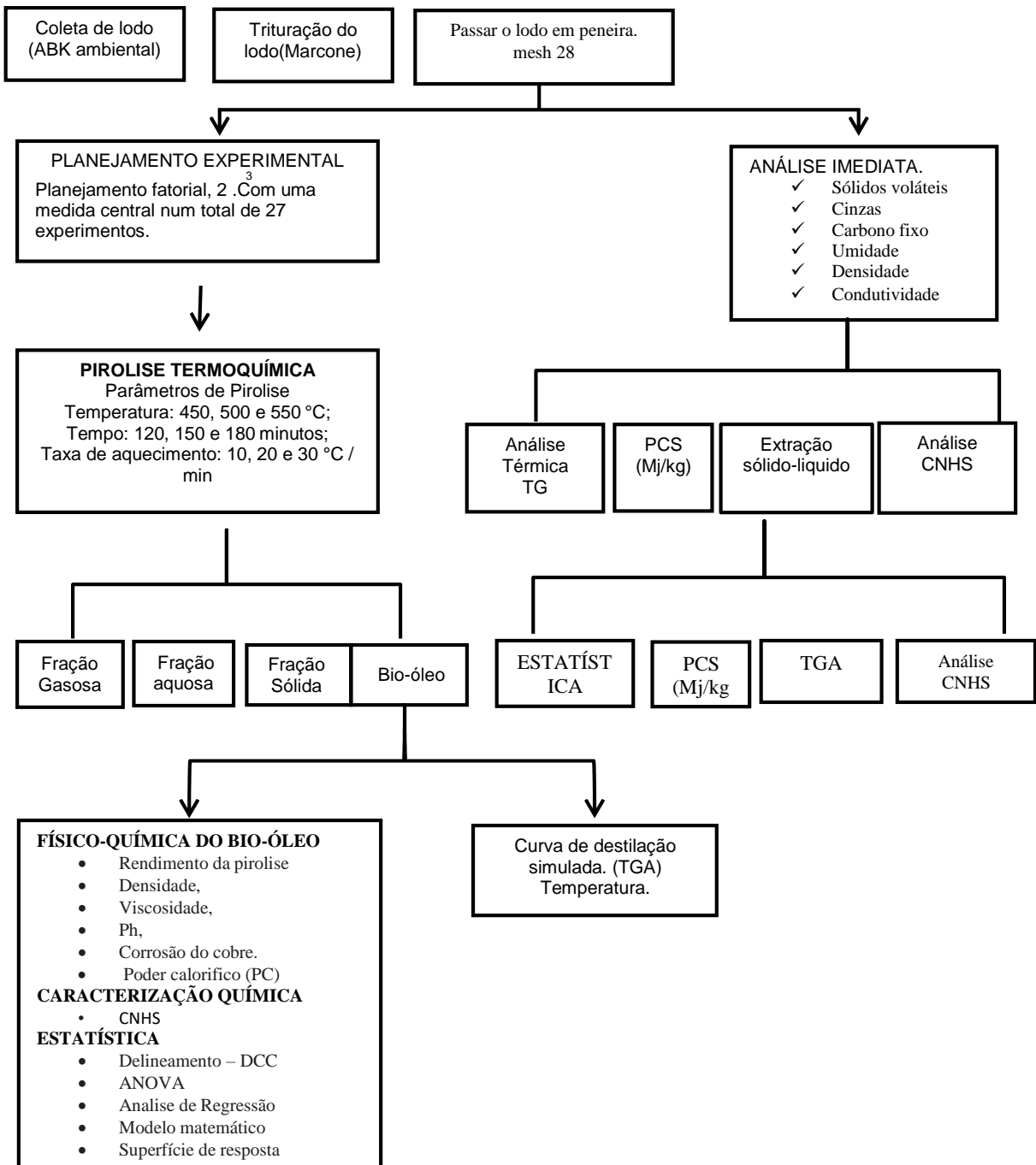
O planejamento composto central tem por função otimizar as variáveis que foram selecionadas em estudos anteriores. Para Barros et al. (2010), o delineamento com composto central é um planejamento mais completo, pode-se determinar uma função estabelecida entre a resposta analítica e as variáveis significantes do processo, possibilitando obter os valores das variáveis que irão produzir a melhor resposta desejada.

O delineamento com composto central é um delineamento experimental, útil para a metodologia de superfície de resposta, para construir um modelo de segunda ordem (quadrática) para a variável de resposta e geralmente funciona bem para a otimização do processo (CRESPO et al. 2017). Com essa proposta este delineamento tem sido usado em alguns projetos experimentais de alguns autores como: Oramahi & Diba (2013), Crespo et al. (2017), Teixeira et al. (2014), Alexandre (2013), Brandão et al. (2007), Souza et al. (2011).

4.0 MATERIAIS E MÉTODOS

A rota tecnológica utilizada na produção de bio-óleo de lodo de esgoto doméstico proveniente da ETE-Prata, representa um problema de elevada complexidade. O conhecimento de suas características qualitativas e quantitativas, das variáveis operacionais que influenciam o desempenho do processo de pirólise, assim como dos requisitos necessários às técnicas de tratamento e às alternativas a avaliação das características química e físico-química do bio-óleo, formaram as linhas mestras para delineamento deste trabalho, que consistiu, basicamente, do cumprimento das atividades apresentadas na Figura 03.

Figura 03: Diagrama esquemático das atividades principais do trabalho experimental.



4.1 ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO DOMÉSTICO ETE-PRATA

Figura 04 :Vista aérea da ETE Prata
(Fonte: Google Earth, 2017).



A biomassa de lodo, utilizada nos experimentos de pirólise, foi cedido pela ABK ambiental, sendo resíduo gerado na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) Prata, localizada na Quadras 607 Sul e 709 Sul, próxima da Avenida LO-15, na cidade de Palmas-TO. O sistema de esgotamento da ETE é constituído por um processo de

tratamento que consiste de reator anaeróbio de fluxo ascendente, seguido de Flotador por Ar Dissolvido (FAD) com capacidade para até 70L/s.

O mecanismo de tratamento da ETE-Prata é constituído de:

- Tratamento Preliminar com peneira mecanizada e desarenador mecanizado
- Tratamento Primário: Reator anaeróbio de fluxo ascendente - RAFA
- Tratamento Terciário: Flotação com ar dissolvido
- Tratamento do lodo gerado: Tanques de lodo + centrífuga
- Queimador de Gás

Unidades auxiliares:

- Casa do operador
- Casa de centrífuga
- Tanques de contenção de produtos químicos

Os resíduos sólidos gerados no tratamento da água residual do município, é tratado com cal virgem, desidratado por centrifugação e encaminhado ao leito de secagem natural.

4.2 Preparo da amostra de lodo bruto para os procedimentos analíticos

As amostras recebidas (Umidade 7%) para o desenvolvimento desse trabalho foram moídas em um moinho de facas Marcone modelo MA130/1 e peneirada para uma

granulometria de 28 mesh (em peneira padronizada da série Tyler). Antes da análise, as amostras foram secas em estufa a 110 °C, e pesada a massa constante utilizando uma balança da marca SHIMADZU modelo AUY220.

4.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICO-QUÍMICA DA BIOMASSA DE LODO

4.3.1 ANÁLISE IMEDIATA

4.3.1.1 Determinação da Umidade

Foi medido uma massa de 1 g da amostra de lodo em quadruplicata, foi adicionada a um cadinho de porcelana com peso constante pré-determinado. Aqueceu em estufa à temperatura de 110°C durante 1 hora. Em sequência, o cadinho foi colocado em um dessecador por 30 minutos e subsequentemente pesado em balança analítica. Esse procedimento foi repetido em intervalos regulares até o material chegar à massa constante. O teor de umidade foi determinado de acordo com a Equação 01.

$$Tu (\%) = [(C + P_0) - P_1] / P_0 \times 100 \quad \text{Eq. 01}$$

Onde

Tu (%): Teor de umidade;

C: Cadinho a peso constante;

P0: Amostra inicial;

P1: Amostra final a peso constante.

4.3.1.2 Determinação do teor de Cinzas

A determinação do teor de cinzas (Tcz) se desenvolveu pela pesagem de 4g da amostra de lodo doméstico em quadruplicata acondicionada em cadinho de porcelana com peso constante predeterminado. Foram levados ao forno mufla, previamente aquecido a 900°C por um período de 1 hora. Ao serem retirados da mufla foram levados

ao dessecador por 30 minutos e após pesados em balança analítica. O procedimento deve se repetir até se determinar a massa constante. O teor de cinzas foi calculado segundo a Equação 02

$$Tcz(\%) = [(P_1 - P_0) / C] \times 100 \quad \text{Eq.2}$$

Onde

Tcz(%): Teor de cinzas;

C: peso da amostra inicial;

P₀: peso do cadinho vazio;

P₁: Amostra final a peso constante.

4.3.1.3 Determinação do teor de voláteis

O teor de sólidos voláteis (Tv) foi determinado a partir do método ASTM D 2415-66, no qual uma amostra inicial de 1g do lodo em quadruplicata, sendo estes acondicionado em cadinhos de porcelana com peso constante. Em seguida, foi realizado o aquecimento da amostra em uma mufla a uma temperatura de 550°C durante 1 hora. Após a retirada da amostra ela foi resfriada utilizando um dessecador onde os cadinhos permaneceram em repouso por 30 minutos. Repetiu-se a operação até peso constante do cadinho. O teor de material volátil foi calculado segundo a Equação 03.

$$Tsv(\%) = [(P_0 + C) - P_1] / C \times 100 \quad \text{Eq. 03}$$

Onde

Tsv(%): Teor de sólido voláteis;

C: peso da amostra inicial;

P₀: peso do cadinho vazio;

P₁: Amostra final a peso constante.

4.3.1.4 Determinação do teor de carbono fixo

O Carbono fixo é calculado de forma simultânea ao andamento das análises através da fórmula de medida indireta direcionada por Salgado (2005), demonstrada na Equação 04.

$$T_{cf}(\%) = 100 - (T_u\% + T_{cz}\% + T_{sv}\%) \quad \text{Eq. 04}$$

Onde

$T_{cf}(\%)$: Teor de carbono fixo;

$T_u(\%)$: Teor de umidade;

$T_{cz}(\%)$: Teor de cinzas;

$T_{sv}(\%)$: Teor de sólido voláteis.

4.3.1.5 Determinação da densidade

A densidade foi determinada com uma adaptação do método de análise de solos (EMPRABA SOLOS, 1997) utilizando 20g da amostra sólida que é colocada em um balão volumétrico com o auxílio de um funil (em quadruplicata). Em seguida, foram acrescentados 50 ml de álcool 70% em uma bureta de 50 ml, o álcool é adicionado aos poucos e agitado até que a amostra esteja completamente coberta, após este processo a amostra e fica em repouso por 15 minutos, que ao término do tempo é completada até os 50 ml do balão completado.

A densidade do lodo de esgoto pode ser obtida a partir da Equação 05.

$$D = (V_b - V_a) / m \quad \text{Eq. 05}$$

Onde

D: Densidade (g / mL) ;

M: Massa da amostra (g) ;

V_a : Volume de álcool gasto (mL);

V_b : Volume do balão volumétrico (mL).

4.3.2. DETERMINAÇÃO DO PODER CALORÍFICO

4.3.2.1 Poder Calorífico Superior (PCS)

No procedimento experimental, usou-se uma amostra de 0,562g de lodo. Em seguida, no fio de níquel acoplado na bomba calorimétrica, afixou-se o fio de algodão (50j) que estava em contato com a massa da amostra de lodo dentro do cadinho, depois o suporte e o cadinho foram inserido no cilindro de pressão. Posteriormente, procedeu-se adicionar o oxigênio dentro do cilindro, para isso foi aberta a válvula do cilindro com a célula de medição C 200, e o cilindro foi inserido na estação de preenchimento de oxigênio C 248 (IKA, China) onde foram carregados 30bar como é indicado na norma ASTM D-240.

Depois de pressurizar o sistema, o cilindro foi inserido na bomba calorimétrica e adaptou se o sistema de conexão elétrica que permitiu a ignição. Adicionalmente foram inseridos 2 litros (volume constante) de água numa temperatura de 19 °C dentro da bomba. A análise começou após inserir os dados na tela, e a água passa na parte central da bomba onde o cilindro de decomposição ficou totalmente mergulhado, posteriormente a ignição iniciou e depois de aproximadamente 12 minutos a tela da bomba calorimétrica apresenta o resultado da análise, que é obtido com os dados standardizados dos consumíveis (fio de algodão, fio de níquel, quantidade de água, pressão) e a massa do combustível inserida previamente.

A medição foi realizada baseada na norma Standard Method of Test for Heat Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels Bomb Calorimeter (ASTM D-240). O poder calorífico superior mede o calor liberado na combustão da amostra em excesso de oxigênio O₂ sob pressão de 20 a 30bar. Este parâmetro foi determinado através de uma bomba calorimétrica alocada no LEDBIO /UFT. O equipamento usado foi a bomba calorimétrica C-200 da marca IKA® modelo C5010 com fio de algodão de 50J, foi calculada mediante a Equação 06.

$$PSC = (T \times E_a - e_1 - e_2) / m_0 \quad \text{Eq. 06}$$

Onde

T: a temperatura, (°C);

E_a : o equivalente em água do calorímetro (Mj / °C);

e_1 : a correção para o poder calorífico do fio de ignição;

e_2 : a correção para o calor de formação de ácido nítrico (Mj);

m_0 : a massa inicial da amostra (kg).

4.3.2.2 Poder Calorífico Inferior (PCI)

O poder calorífico inferior (PCI) da amostra de biomassa de lodo foi determinado com o uso das duas equações 07 e 08. A equação (07) de Mendeleev (1949) que é dependente da Análise elementar e da umidade da amostra e a equação (08) desenvolvida por Sanchez (2010) utiliza somente o teor de hidrogênio da amostra.

$$PCI = 4,187[81C + 300H - 26(O - S) - 6(Tu\% + 9H)] \quad \text{Eq. 07}$$

$$PCI = (PCS - 50,68H \times 4,187) \quad \text{Eq. 08}$$

Onde

C: Teor de carbono;

H: Teor de hidrogênio;

O: Teor de oxigênio;

S: Teor de enxofre;

Tu(%): Teor de umidade;

PCS: Poder Calorífico Superior.

4.3.3 Determinação da Condutividade Elétrica (CE)

A determinação da CE em extrato 1:10 (m/v), foi pesado uma massa de 5g de resíduo e colocado em frasco plástico com tampa, posteriormente foi adicionado 50ml de água deionizada, o frasco foi tampado e colocado em agitador circular horizontal por 30 segundos a 220 rpm. Após a agitação eram deixados em repouso por 30 minutos e esse procedimento foi repetido por 5 vezes. Em seguida, sem agitar foi feito as medidas

da CE em condutivímetro de bancada QUIMIS®, modelo Q795M Reprodutibilidade de $\pm 0,16\%$ do fundo de escala; Resolução de $0,1\mu\text{S}$.

4.3.4 Determinação do pH.

A determinação do pH foi realizada em solução de cloreto de cálcio (CaCl_2), onde foram pesados 10g da amostra da biomassa lodo e transferidos para recipiente plástico e adicionados 50ml da solução de CaCl_2 $0,01\text{mol L}^{-1}$. Após isso, as amostras foram agitadas em agitador circular horizontal por 10 minutos a 220 rpm. Após a agitação foram deixadas em repouso por 30 minutos e os valores de pH em suspensão foram medidos em pHmetro modelo: Q400-AS da marca QUIMIS® com eletrodo combinado de vidro modelo QA338-ECV combinado Ag / AgCl com legibilidade de 0,01pH.

4.3.5 Análise elementar –cnhs

Os teores totais de carbono (C), nitrogênio (N) e hidrogênio (H) da amostra de lodo e do Bio-óleo e do sólido foram determinados em analisador elementar CHNS, Marca: VARIO modelo: MACRO Vario Cube, onde foram pesadas amostras de 40mg de biomassa de lodo embaladas em folhas zinco 35x35mm e prensada em prensa manual. Em seguida as amostras são posicionadas no carrossel onde permaneceram até o momento de sua análise seguindo o método *pastic wetes*. A partir dos valores de C, N, H e S que foram obtidos as razões atômicas O/C e H/C foram construída. Sendo a porcentual de oxigênio determinado por diferença levando em consideração as cinzas obtidas pelas curvas TGA conforme Equação 09.

$$T(\text{O}\%) = 100 - [\text{S}(\%) + \text{H}(\%) + \text{N}(\%) + \text{C}(\%)]$$

Eq. 09

Onde

S: Teor de enxofre;

Tcz: Teor de cinzas;

O: Teor de oxigênio;

C: Teor de carbono;

H: Teor de hidrogênio;

N: Teor de nitrogênio.

4.3.6 Propriedades térmicas.

A análise termogravimétrica (TGA) foi usada para determinar a estabilidade térmica de acordo com a medição da variação da perda de massa da amostra em função de temperatura, ou a avaliação da perda de massa em função do tempo para uma temperatura fixa. As análises de TGA foram realizadas num equipamento Marca TA modelo: SDTQ600. A amostra cuja a massa é 5 mg fora colocada em recipiente apropriado (cadinho de alumínio sem tampa) e aquecida a uma taxa constante de 10 °C/min partindo da temperatura ambiente até 950 °C. Foram realizados ensaios em atmosfera inerte (Nitrogênio). O gás N₂ foi regulado com uma vazão do fluxo de 100 mL.min⁻¹.

4.3.7 Extração sólido-líquido.

Os Extratores Soxhlet possuem cartuchos próprios para análises, porém os mesmos podem ser substituídos por cartuchos feitos com papel filtro. Neste trabalho, foram feitos oito cilíndricos com 8 cm de altura e 2 cm de diâmetro seguindo a metodologia descrita por Viera (2000). Os cartuchos foram enumerados (cartucho 1 e a 8) e pesados em balança analítica. Nos cartuchos foram adicionados 10 gramas de amostra de lodo, em cada um dos cartuchos de papel filtro. Os cartuchos com amostras foram inseridos no Extrator Soxhlet. Após a inserção dos cartuchos, foi adicionado 190 ml de n-hexano (P.A) e 190 ml de álcool metílico (P.A) nos balões de destilação de solventes do Extrator Soxhlet, frasco disposto na parte inferior do aparelho. Todos os balões de 250ml usados foram pesados antes de inserir os solventes. Após o período de 12 horas de extração sólido-líquido, aguardar o resfriamento do sistema. Logo em seguida os balões com extratos foram levados ao rota-evaporador onde foi recuperado o solvente.

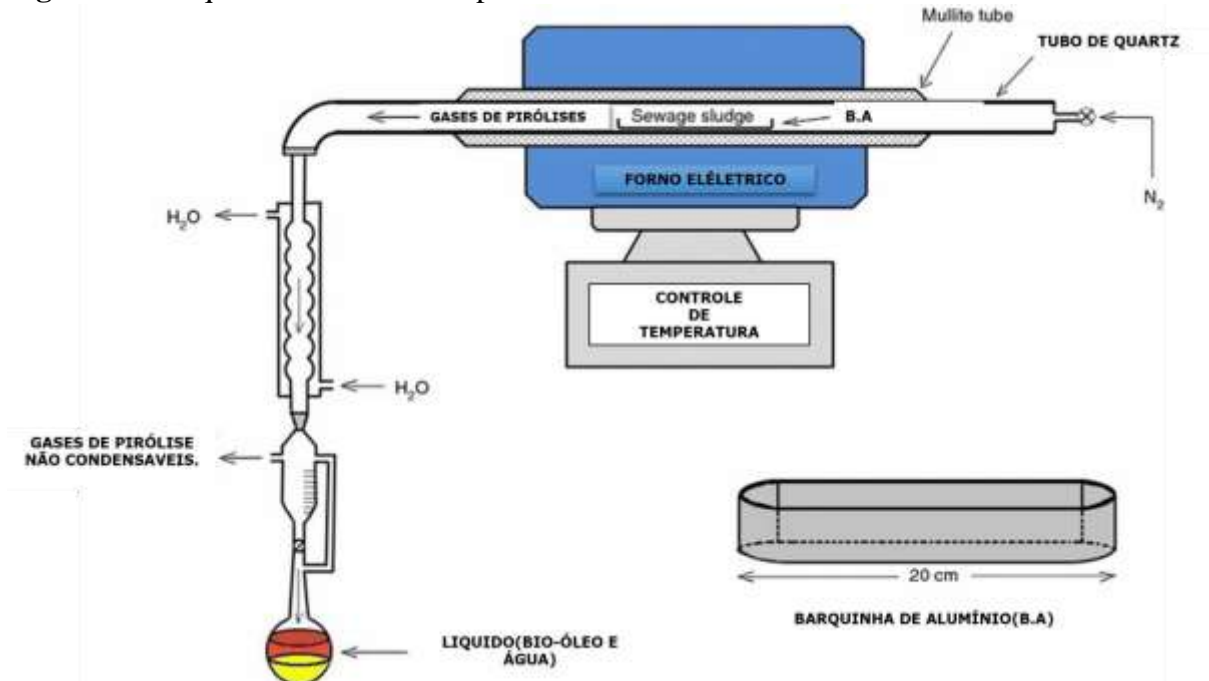
4.4 REATOR DE PIRÓLISE DE LODO DE ESGOTO

As amostras de biomassa de lodo foram pirolisadas em um reator cilíndrico de leito fixo, com capacidade de processamento de até 100g em 12 horas. A estação de pirólise é equipada pelas seguintes partes:

1. Forno cilíndrico horizontal;
2. Vidraria do reator;
3. Gás de arraste;
4. Lavadores de gás;
5. Sistema de resfriamento.

As pirólises do trabalho foram executadas no reator (pirolisado) Figura 05, instalado no Laboratório de ensaio e Desenvolvimento em biocombustível de biomassa – LEDBIO/UFT.

Figura 05 : Esquema da unidade de pirólise em escala laboratorial do LEDBIO – UFT



Fonte: Figura adotada de Viana et al. (2016)

4.4.1 Procedimento adotado no decorrer da pirólise da biomassa do lodo

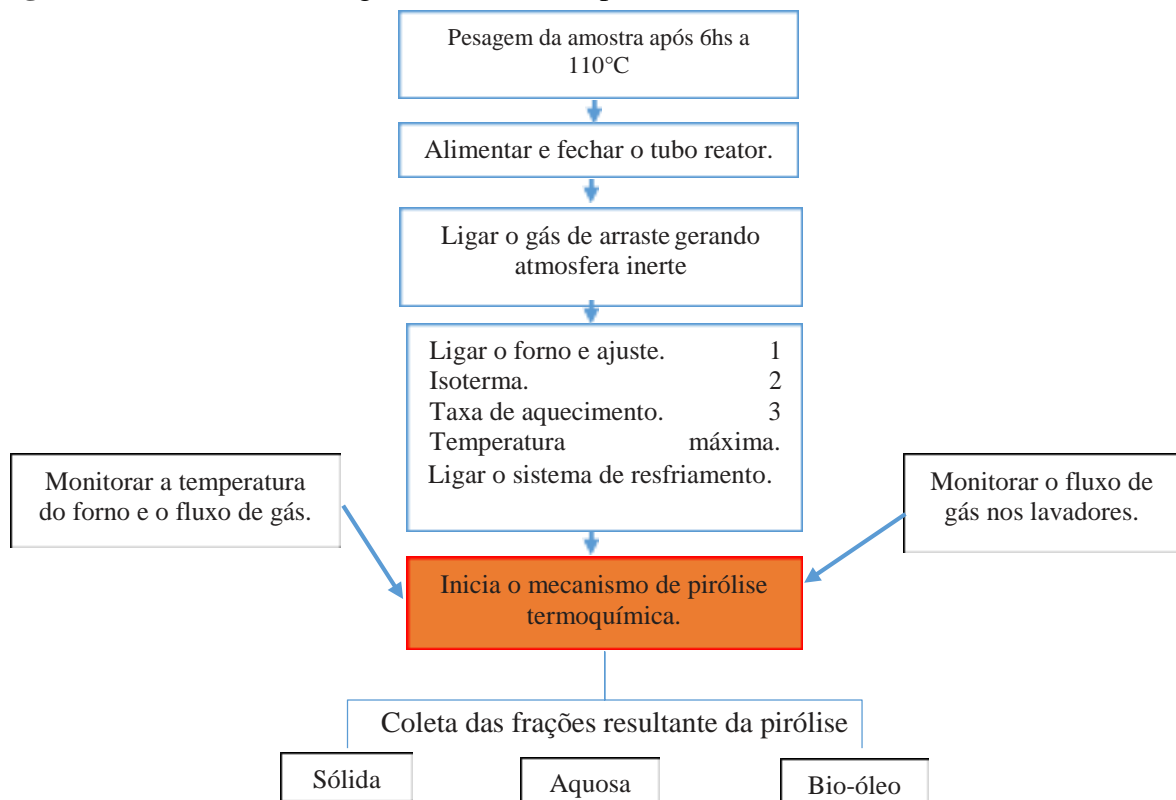
A biomassa a ser pirolisada é submetida a secagem antes do procedimento experimental. A secagem ocorreu em estufa por 6 hs a 110°C. A biomassa foi submetida

a análise imediata após a secagem determinando (T_{cz} , T_{sv} , T_u e T_{cf}). Para cada pirólise foi usada 40g de biomassa de lodo dentro dos seguintes parâmetros: temperatura, taxa de aquecimento e tempo de isoterma, já pré-estabelecido no planejamento experimental do reator seguindo o procedimento conforme figura 06.

Paras fins de calcular o rendimento do mecanismo de pirólise executada, após o reação termoquímica e o resfriamento do reator de bancada, todos os produtos (fração sólido, fração orgânica e fração inorgânica) foram coletados em fracos de vidro âmbar.

A fração inorgânica e a fração orgânica foram coletadas duas horas após o encerramento das atividade do reator (o tempo de intervalo é necessário para escoamento do bio-óleo que se encontravam aderidos às paredes da vidraria do sistema) em seguida foi quantificado e armazenado.

Figura 06: Procedimento seguido no reator de pirólise do LEDBIO/UFT.



A fração sólida foi retirada do tubo reator, quatro horas após o término da reação termoquímica (espaço de tempo necessário para o resfriamento do conjunto forno e tubo reator), quantificada e armazenada em frasco âmbar.

Os gases não condensáveis gerados na reação termoquímica foram quantificado por diferença com outros produtos da pirólise.

O balanço de massa do processo foi determinado pelas equações 10, 11, 12, 13 e 14.

$$M_{bm} = M_{bio} + M_c + M_a + M_g \quad \text{Eq. 10}$$

$$N_{bio}(\%) = M_{bio}/M_{bm} \quad \text{Eq. 11}$$

$$N_c(\%) = M_c/ M_{bm} \quad \text{Eq. 12}$$

$$N_a(\%) = M_a/ M_{bm} \quad \text{Eq. 13}$$

$$N_g(\%) = M_g/ M_{bm} \quad \text{Eq. 14}$$

Onde

M_{bm} : Massa de lodo consumida

M_{bio} : Massa de bio-óleo produzido

M_c : Massa de carvão produzido

M_a : Massa de água produzida

M_g : Massa de gás produzido

N_{bio} , N_a , N_c e N_g Representam rendimentos em bio-óleo, água, carvão e gases obtidos no processo.

4.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

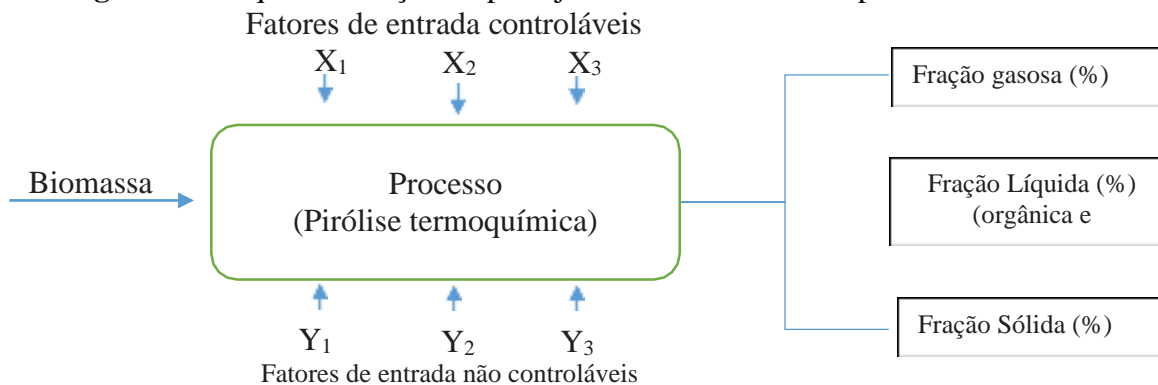
4.5.1 Planejamento Experimental 2^3 com ponto central

O esse trabalho foi realizado com planejamento experimental 2^3 com ponto central, com o objetivo de avaliar os efeitos das mudanças propositalmente ocorridas nas variáveis de entrada do processo (Temperatura, Taxa de aquecimento e Tempo de isoterma) de modo a avaliar e identificar mudanças correspondentes da resposta na formação dos produtos (fração sólida, líquida e gasosa) Figura 07.

O efeito da temperatura, taxa de aquecimento e tempo de pirólise foi utilizado com variável independente e o rendimento de bio-óleo e fração sólida foi medido como uma variável de resposta (dependente). As três variáveis aplicadas ao DCC para os 27 experimentos ((-1) baixo, (0) médio, (+1) alto) em variáveis independentes codificadas e não codificadas estão listados na Tabela 4. As variáveis significativas foram analisadas empregando um DCC onde se pode observar o efeito de interação das variáveis independentes na resposta (PAPPA et al., 2000), realizados através de

programas estatísticos como: Protimizar e Statistic. O planejamento foi aplicado para identificar a condição ótima de três variáveis de entrada (Figura 07) em relação a uma resposta (produção líquido e sólido).

Figura 07: Esquema de ação do planejamento fatorial 2^3 com ponto central.



Onde: X_1 taxa de aquecimento, X_2 tempo de pirólise e X_3 temperatura. Y_1 umidade, Y_2 composição da biomassa e Y_3 estabilidade térmica.

Os fatores analisados foram: temperatura máxima do forno (X_3), a taxa de aquecimento do forno (X_1) e o tempo de duração do mecanismo de pirólise (X_2) (Tabela 04).

Tabela 04: Valores utilizados no DCC para avaliação dos rendimentos de bio-óleo e fração sólida.

Variáveis	Código	NIVEIS		
		-1	0	+1
Taxa ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	X1	10	20	30
Tempo de pirólise (min)	X2	120	150	180
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	X3	450	500	550

Na execução do trabalho foram feitos 27 experimentos, onde três deles foram executados no ponto central conforme descrito na Tabela 05.

Tabela 05: Delineamento fatorial 2^3 com composto central (DCC) para produção de bio-óleo por pirólise termoquímica de lodo de esgoto.

Nº	PARÂMETROS ESTUDADOS			CORRIDAS EXPERIMENTAIS			
	Tx($^{\circ}\text{C} / \text{min}$)	T(min)	Temp.($^{\circ}\text{C}$)	F.S	F. A	F.O	F.G
	X1	X2	X3	Y1	Y2	Y3	Y4
1	-1	-1	-1	Y1	Y2	Y3	Y4
2	-1	-1	-1	Y1	Y2	Y3	Y4
3	-1	-1	-1	Y1	Y2	Y3	Y4
7	+1	-1	-1	Y1	Y2	Y3	Y4

Tabela 05: Delineamento fatorial 2^3 com composto central (DCC) para produção de bio-óleo por pirólise termoquímica de lodo de esgoto.

5	+1	-1	-1	Y1	Y2	Y3	Y4
6	+1	-1	-1	Y1	Y2	Y3	Y4
7	-1	+1	-1	Y1	Y2	Y3	Y4
8	-1	+1	-1	Y1	Y2	Y3	Y4
9	-1	+1	-1	Y1	Y2	Y3	Y4
10	+1	+1	-1	Y1	Y2	Y3	Y4
11	+1	+1	-1	Y1	Y2	Y3	Y4
12	+1	+1	-1	Y1	Y2	Y3	Y4
13	-1	-1	+1	Y1	Y2	Y3	Y4
14	-1	-1	+1	Y1	Y2	Y3	Y4
15	-1	-1	+1	Y1	Y2	Y3	Y4
16	+1	-1	+1	Y1	Y2	Y3	Y4
17	+1	-1	+1	Y1	Y2	Y3	Y4
18	+1	-1	+1	Y1	Y2	Y3	Y4
19	-1	+1	+1	Y1	Y2	Y3	Y4
20	-1	+1	+1	Y1	Y2	Y3	Y4
21	-1	+1	+1	Y1	Y2	Y3	Y4
22	+1	+1	+1	Y1	Y2	Y3	Y4
23	+1	+1	+1	Y1	Y2	Y3	Y4
24	+1	+1	+1	Y1	Y2	Y3	Y4
25	0	0	0	Y1	Y2	Y3	Y4
26	0	0	0	Y1	Y2	Y3	Y4
27	0	0	0	Y1	Y2	Y3	Y4

F.S : Fração Sólida, F.A: Fração Aquosa, F.O: Fração Orgânica e F.G: Fração Gasosa

Depois, os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e, quando estabelecidas diferenças significativas, os tratamentos foram comparados entre si, por meio do teste de Tukey, a 95% de probabilidade.

4.6 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICO-QUÍMICA DO BIO-ÓLEO DE PIRÓLISE

4.6.1 Determinação do teor de umidade

Utilizou-se a titulação de Karl-Fischer para a determinação do teor de água, através de um titulador Automático Karl Fischer (marca: ANALYSER® modelo: KF-1000) O método ASTM D4377-93 é baseado na titulação potenciométrica, com detecção por eletrodo duplo de platina.

O reagente Karl-Fischer é composto de iodo, dióxido de enxofre e metanol, sem piridina (marca Apura®) sendo a estequiometria da reação entre água e iodo na razão 1:1, usando-se como solvente clorofórmio/metanol (3:1 v/v). Inicialmente calibrou-se o reagente de Karl Fischer com cerca de 25 µL de água, usando-se micro seringa previamente aferida em balança com precisão de 0,10 mg. Em seguida foram tituladas amostras de Bio-óleo em triplicatas com cerca de $0,0014 \pm 0,1$ mg, com a inserção da amostra diretamente no copo reator para evitar umidade.

4.6.2 Determinação da Densidade do Bio-óleo

A densidade das amostras de bio-óleo foram determinadas a temperatura de 28°C segundo o método ASTM D-4052/5002 em um densímetro digital de marca Anton Paar (Density Meter DMA35 Modelo: 3) com precisão de $\pm 0,00005$ g/m³.

4.6.3 Determinação da Viscosidade cinemática

A determinação da viscosidades cinemática das amostras de bio-óleo foram medidas em viscosímetros tipo tubo Cannon-Fenske Size 200 de constante $k = 0,1$ mm²/s², na temperatura de 40°C mantida constante por um banho cinemático Marca: ELGAR® Modelo: BC219, conforme o método ASTM D 445.

O viscosímetro utilizado foi limpo, utilizando n-hexano, e seco, utilizando uma bomba a vácuo (Marca: Primatec®, Modelo: 131), antes da caracterização de viscosidade. Carregou-se o tubo Cannon-Fenske size 200, com a amostra de óleo, mergulhou-se o viscosímetro com a amostra em um banho cinemático. Antes de iniciar a análise, esperou-se 15 minutos para a temperatura da amostra atingisse o equilíbrio com a temperatura do banho. Com a temperatura da amostra em equilíbrio com a temperatura do banho, utilizou-se uma pera pipetadora 03 vias em borracha pvc (Marca: j.prolab®, modelo:961) para “posicionar” a amostra até o primeiro menisco do viscosímetro e, com a ajuda de um cronômetro, determinou-se o tempo para o óleo escoar do primeiro para o segundo menisco.

4.6.4 Determinação do pH.

O pH foi medido diretamente sobre uma amostra de 20ml de bio-óleo descrito na literatura (Alexandre et al., 2013). Para isso, foi utilizado o equipamento phmetro modelo: Q400-AS da marca QUIMIS® com eletrodo combinado de vidro modelo QA338-ECV combinado Ag/AgCl com legibilidade de 0,01pH.

4.6.5 Testes de corrosividade ao cobre

Seguindo o metodologia padrão ASTM D130 foi verificada a corrosividade do bio-óleo de pirolise. Uma placa de cobre foi lixada usando uma esponja de aço e, depois, foi inserida em um tubo de ensaio onde ocorreu a deposição de 20ml da amostra, de modo que a lamina ficasse parcialmente submersa. O tudo foi acondicionado em um banho, a temperatura de 100°C. Após um período de 3hs observou-se o grau de corrosividade da lâmina de cobre, utilizando a tabela padrão.

4.6.6 Poder Calorífico Superior (PCS)

A medição foi realizada baseada na norma Standard Method of Test for Heat Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels Bomb Calorimeter (ASTM D-240). O poder calorífico superior mede o calor liberado na combustão da amostra em excesso de oxigênio O₂ sob pressão de 20 a 30bar. Este parâmetro foi determinado através de uma bomba calorimétrica alocada no LEDBIO /UFT da marca IKA® modelo C5010 com fio de algodão de 50J.

5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA DA BIOMASSA DE LODO

As características química e físico-química da biomassa de lodo são demonstrados a seguir. Os resultados das análises experimentais foram registradas ao longo da execução dos métodos gravimétricos e instrumentais (Bomba colorimétrica-C 200, Análise elementar – CNHS, Análise Termogravimétrica-TGA, Condutivímetro – CE, pHmetro).

5.1.1 Análise imediata e elementar da biomassa de lodo sanitário doméstico.

O resultado obtido para análise imediata (Tcz, Tv, Tu e Tcf) e análise elementar das amostras de lodo sanitário anaeróbio, estão apresentados na Tabela 06.

A amostra de lodo recebida da ETE-Prata apresentou teor de umidade de 7,42% m/m. Aliakbari et al. (2017), estudaram a aplicação do LE no preparo de carvão ativado com teor de umidade de 7,34% m/m. A baixa umidade da amostra do lodo cedido pela ETE-Prata se justifica no período de sua coleta, que ocorreu em setembro, um dos meses mais quentes e secos (15% umidade relativa do ar) do ano de 2016 (INEP, 2016). Segundo Carreira et al. (2012), conforme citado por Teixeira et al. (2014) a condição do clima, forma de tratamento e coleta influenciam no teor de umidade da biomassa de lodo. Esta para Borges et al. (2008 apud Teixeira et al. 2014) exerce influência direta durante as reações termoquímicas.

De acordo com Sánchez et al. (2009), dentre as etapas da reação termoquímica (pirólise) a que gera maior demanda energética é o processo de perda de umidade.

Tabela 06: Parâmetros estatísticos para as características químicas e físico-químicas da lodo em base seca.

Estatística	Composição imediata. (% em massa)				Poder Calorífico (MJ.kg ⁻¹)		Composição elementar (% em massa)				
	Tsv	Tcz	Tcf	Tu	PCS	PCI*	N	C	H	S	O**
Média(%)	58,53	39,46	0,77	1,23	14,34	13,31	4,67	27,52	4,18	3,63	24,77
D. Padrão(±%)	0,05	0,02	0,30	0,04	1,95	1,94	0,09	0,30	0,01	0,28	0,13

Tsv: Teor de sólidos voláteis, Tcz: Teor de cinzas, Tcf: Teor de carbono fixo, N; Nitrogênio, O: Oxigênio, C: Carbono, H: Hidrogênio, S: Enxofre, PCS: Poder calorífico superior, PCI :Poder calorífico inferior, * Estimado pela equação de Dulong, **Determinado por diferença Eq.09

Nesse contexto quanto maior o teor de umidade, maior será o gasto energético, implicando em um aumento no custo do processo de pirólise (COLEN, 2011).

O Tcz e Tcf em base seca (Tabela 06) foram respectivamente 39,46% e 0,77%. Quando se compara o Tcz e Tcf encontradas em biomassa da mesma natureza (lodo) e biomassa de resíduo agroflorestal descritos na Tabela 07, nota-se que o conteúdo de cinzas é elevado e o teor de carbono fixo é baixo em relação as biomassa: Madeira de

pinho, casca de amendoim, casca de avelã, casca de arroz entre outras resíduo agroflorestal usados como combustível sólido.

No entanto o elevado teor de cinzas e baixo teor de carbono fixo (Tabela 06) é uma característica peculiar do LE, confirmadas pelos resultados divulgados por: Gómez et al., (2017), que pesquisaram lodo na Espanha, Park et al. (2017), estudaram lodo na Coreia, Teixeira et al. (2014), estudaram lodo no Brasil, entre outros estudos em diversos países apresentado na Tabela 07. Para Pedroza (2011), o índice elevado de cinzas no lodo se deve à alta carga de compostos inorgânicos usados nos mecanismos de tratamento do esgoto doméstico.

Deve-se notar que o conteúdo de voláteis do LE em estudo indicou uma elevada concentração de matéria orgânica (58,53% m/m). Esse valor está bem próximo do observado por Pedroza (2011), para o estudo de lodo anaeróbio originário do reator UASB da ETE vila União Palmas-TO. Em comparação à biomassas de resíduo agroflorestal o Tv foi inferior ao estudos registrados na Tabela 07.

Tabela 07: Característica padrão dos combustíveis sólidos.

Autores	L	B	Tu	Análise imediata (%m, b.s)				Análise elementar (%m, b.s)				PCS Mj/kg
				Tcz	Tsv	Tf	C	N	H	S	O*	
Mock et al.,2017	R. U	Lodo	5,9	25,0	61,2	7,89	38,6	0,9	5,9	0,1	20,6	17.14
Mock et al.,2017	R. U	M. pinho	8,5	0,1	81,5	9,7	48,5	0,15	6,5	0,13	43,2	11.27
Gómez et al 2017	Esp	Lodo	ns	40	50	3	27,9	4,5	4,7	1,4	34,6	12.23
Praspaliauskas & Pedisius.,2017 (B)	Lit	Lodo	2,23	41,0	47,0	11,9	36,9	4,74	4,59	0,99	11,6	21.24
Aliakbari et al.,2017	Irã	Lodo	7,3	30,4	57,9	4,2	34,9	6,3	5,3	1,7	51,7	8.59
Park et al.,2017	Koreia	Lodo	6,3	38,5	47,1	8,1	28,9	4,7	4,8	1,0	22,1	14.35
Duan et al., 2017	Chi	C.A	7,3	11,4	65,5	15,8	47,7	0,6	6,9	0,6	44,0	10.59
Hernando et al.,2017	Esp	P.C	9,0	3,2	77,0	19,8	48,4	0,3	5,9	ns	45,4	11.29
Wang et al.,2015	Chi	Lodo	9,64	45,4	41,0	4,9	15,9	1,9	2,3	1,0	11,9	14.25
Li et al., 2016	Chi	Lodo	6,4	31,8	53,3	8,5	32,6	5,6	4,6	0,9	19,1	14.8
Rosa et al.,2016	Br	Lodo	5,8	50,3	40,1	3,8	19,8	2,1	3,6	-	20,5	10.87
ZHAO et al.,2017	Chi	Lodo	79,5	33,4	60,3	1,13	36,8	5,03	4,94	1,14	52,0	8.37
ZHAO et al.,2017	Chi	C. avelã	8,22	1,23	76,5	13,9	48,1	2,62	2,62	2,94	45,9	5.24
Motghare et al.,2016	índ.	R. soja	5,8	4,7	70,5	19,0	43,8	1,4	6,3	0,8	48,5	11.24
Motghare et al.,2016	índ.	R. algodão	4,8	3,1	72,0	20,0	50,5	1,18	7,0	0,8	22,4	18.24
Motghare et al.,2016	índ.	Trigo	8,6	7,9	68,4	15,1	40,6	0,19	6,0	0,9	53,2	11.24
Biswas et al.,2017	índ.	S. milho	12,7	2,30	91,16	6,54	42,10	0,5	5,9	0,48	48,7	10.96

Tabela 07: Característica padrão dos combustíveis sólidos.

Biswas et al.,2017	índ.	Casca de arroz	10,8	15,14	73,41	11,44	41,92	1,85	6,34	0,47	34,2	14,97
Balagurumurthy et. al 2015	índ.	P. arroz	11,6	15,0	78,0	6,93	36,0	0,64	5,20	0,26	42,8	10,49
Jiang et al.,2016	Chi	Lodo	ns	33,0	60,5	6,44	36,1	6,50	5,25	1,03	18,0	17,98

R.U: Reino unido, Esp: Espanha, Lit: Lituânia. Irã, Chi: China , In: Índia, L: local, B: Biomassa Tsv: Teor de sólidos voláteis, Tcz: Teor de cinzas, Tcf: Teor de carbono fixo, N; Nitrogênio, O: Oxigênio, C; Carbono, H: Hidrogênio, S: Enxofre, PCS: Poder calorífico superior, *Determinado por diferença Eq.09

O perfil da composição da biomassa lodo foi determinado pela análise elementar (CNHS). O lodo em estudo apresentou um teor de carbono (C: 27,52% m/m) (Tabela 06). Esse valor é superior aos resultados divulgados por Wang et al. (2015), e Rosa et al. (2016) e inferior aos resultados apresentados por Aliakbari et al. (2017), Duan et al.(2017) e Li et al. (2014), que estudaram o lodo doméstico. Segundo Fonts et al. (2012), a origem, o tratamento de purificação aplicado ao esgoto, a estabilização e o tratamento condicionantes aplicados ao lodo interferem: no índice de degradação dos compostos orgânicos, na presença de compostos inorgânicos e na proporção relativa dos constituintes do lodo de esgoto. Estes motivos nos permitem compreender que mesmo usando os mesmos tratamentos, a composição da amostra geradas em ETEs com processo de tratamento diferentes, poderá variar significativamente e influenciar o seu rendimento energético a composição elementar.

A participação do hidrogênio (H: 4,18% m/m) na composição elementar da biomassa estudada está bem próximo aos resultados divulgados por Li *et al.* (2014), Gómez et al. (2017) entre outros estudos sobre o lodo sanitário (Tabela 08) e por Rendeiro et al. (2008) para casca de arroz (H: 4,40% m/m). O conteúdo de enxofre (S: 3,63% m/m) presente no lodo de esgoto doméstico foi superior ao intervalo 01 a 2,94% m/m (Tabela 08) para biomassa em base seca, usada como combustível sólido. Segundo Chen et al. (2014), o teor de enxofre é influenciado pelas características dos níveis de tratamento do esgoto doméstico.

O teor de oxigênio foi calculado por diferença usando a Equação 09. O conteúdo de oxigênio determinado foi elevado (O: 24,77% m/m) o que não é interessante, uma vez que, quanto maior o teor de oxigênio e hidrogênio em comparação com o carbono, menor o conteúdo de energia do combustível. A razão molar entre hidrogênio (H) e

Oxigênio (O) é $H/O:3,3$ tem alta correlação com a formação de água durante o processo de pirólise (MULLEN et al. 2011).

A razão molar entre Oxigênio-Carbono ($O/C:0,56$), Hidrogênio-Carbono ($H/C: 1,83$) e Nitrogênio – Carbono ($N/C: 0,15$) foi compatível com outras amostras de lodos secos divulgados por Borges et al. (2018) e Li et al. (2014), conforme Tabela 07. O alto valor de N/C juntamente com PCS de $14,26 \text{ MJ/ kg}$ (superior ao valor mínimo da Tabela 07) indica a formação de bio-óleo de pirólise com elevado poder calorífico (POKORNA et al. 2009).

Os dados obtidos a partir de análises elementares forneceram informações para desenvolver o diagrama de Van Krevelen (relação atômica O/C , H/C) – (Figura 08) - para combustível sólido da Tabela 08, permitindo a comparação entre diferentes tipos de biomassas e o lodo da ETE-Prata.

Figura: 08 Diagrama de Van Krevelen mostrando a relação H/C vs. relação O/C para diferentes tipos de biomassa.



(A) LE-Prata. (B) Praspaliauskas & Pedisius.,2017 (C) Park et al.,2017, (D) Li et al., 2016, (E) Rosa et al.,2016. (F) Duan et al., 2017

As razões $>H/C$ e $< O/C$ aumentam PCS para cada unidade de biomassa. Além disso, este diagrama também pode ser considerado como um indicador de reatividade. Quanto mais elevados os valores de O/C e H/C indicam combustíveis que podem apresentar menores perdas em forma de fumaça e vapor devido ao excesso de oxidação. A Figura

08 evidencia que a relação H/C é compatível com a caracterização de lodo desidratado em outras pesquisas, enquanto a razão O/C é significativamente maior.

5.1.2 Poder calorífico do lodo

O poder calorífico descreve o conteúdo energético do lodo e possibilita avaliar o seu possível uso como combustível. Um dos produtos da queima do combustível é a água. Dependendo do estado desta água, a quantidade de calor liberada muda. Nos casos extremos, a água pode estar totalmente no estado líquido ou no estado gasoso. Em função disso, costuma-se fornecer dois valores de Poder Calorífico; o Superior (PCS) e o Inferior (PCI). O PCS representa a energia liberada pela combustão tendo toda a água resultante na fase líquida e o PCI representa o calor liberado pela combustão estando toda a água resultante no estado gasoso.

A Tabela 06 apresenta os resultados do Poder Calorífico Superior (PCS) e Inferior (PCI) experimental (*PCS* -14,26 MJ/kg e *PCI*; 13,31 MJ/kg) para o LE em base seca, gerado no processo de tratamento do esgoto doméstico na ETE-Prata. Os dois resultados foram bem próximos o que é um indicativo que o teor de umidade (Tabela 06) da amostra é baixa.

O resultado apresentado para o PCS está dentro dos limites divulgados pelas biomassas usadas como combustível sólido (8,07 à 27,82 MJ/kg) (Tabela 07) e dentro da faixa estimada para lodo seco (12,5-15,0 MJ/Kg) (ALMEIDA, 2007 apud BORGES et al. 2008). Em comparação com outras biomassa de lodo de diferentes ETEs, observa-se que o poder calorífico da biomassas de lodo (14,26MJ/kg) (Tabela 06), se encontra abaixo dos valores de caracterização divulgado por Borges et al. (2008), 17,01 MJ/kg para o lodo da indústria têxtil, Languer (2015) 16,17 MJ/kg lodo sanitário é superior ao valor publicado por Li et al. (2014) 13.67 MJ/kg para o lodo sanitário e similar ao valor reportado por Aliakbari et al. (2017), 14,32 MJ/kg lodo sanitário.

Uma vez que o PC depende da composição elementar das amostras, suas variações de PC após Análise elementar podem ser explicadas por diferentes evoluções da composição dos hidrocarbonetos. Channiwala e Parikh (2002), desenvolveram uma

correlação unificada para prever o PC do combustível sólido expresso pela composição elementar:

$$PCS = 0,349C + 1,1783H + 0,1005S - 0,1034O - 0,0015N - 0,0211Tcz(\text{Mj/kg}).$$

5.1.3 pH e Condutividade Elétrica (CE) do lodo

O pH (2,34) da amostra de LE apresentado na Tabela 08 é ácido. No entanto, os valores do pH divulgado por outros autores (Tabela 08) está entre pouco ácido até fracamente alcalino 5,0 e 8,0 ocasionado por correções de pH para aumentar a eficiência dos processos biológicos de tratamento. Segundo Bittencourt et al. (2013), redução de pH no lodo de esgoto, por se tratar de um material rico em matéria orgânica, decorre da formação de ácidos orgânicos e reações de nitrificação de nitrogênio amoniacal já presente no lodo ou gerado na mineralização de nitrogênio orgânico no processo de secagem, o que ajudam a explicar o pH de 2,34 do lodo em estudo.

A CE (4507.5 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) foi elevada. Esta é usada para estimar o total de sais dissolvidos na amostra, valores de CE são fundamentais para o uso da biomassa de lodo de esgoto em zonas agrícolas (LIU et al.2017). Lodo de esgoto doméstico com alta salinidade devem ser aplicados em doses controladas de modo a evitar potencial toxidez para as plantas (Song et al. 2012). Alguns dados relatados na literatura estão apresentados na Tabela 08.

Tabela 08: Condutividade Elétrica (CE) e pH do lodo de esgoto doméstico desidratado.

	Este trabalho	Shaheen et al.2014	Liu et al.2017	Pathak et al.2009	Eid et al.2017
	LE	LE	LE	LE	LE
pH	2,34	6.28	5,62	5,0 – 8,0	6,38
C.E ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	4507.5	4900,0	221,50	-	2,07

LE: Lodo de esgoto doméstico

O valor da CE do lodo de esgoto doméstico desse estudo foi semelhante à Shaheen et al. (2014). Já no resultado apresentado por Eid et al. (2017), o pH é 6,38 e a condutividade é baixa (2,07). Segundo Hagemann (2009), a CE pode ser utilizada como medida indireta da presença de sais na biomassa analisada. Nesse contexto o LE

desse estudo tem teor de sais superior a Liu et al.(2017) e Eid et al.(2017) e inferior ao valor divulgado por Shaheen et al.(2014).

5.1.4 Correlação simples entre variáveis determinadas na análise imediata

Os dados utilizados na correlação foram gerados na análise imediata do LE descrito na Tabela 06.

Os coeficientes de correlação para os termos T_v / T_{cf} , T_{cf} / T_{cz} , T_{cz} / T_v , T_u / T_v , T_u / T_{cf} e T_u / T_{cz} são encontradas na Tabela 09 com seus respectivos coeficientes. As correlações T_u / T_{cz} , T_u / t_{cf} e T_{cz} / T_{cf} obtiveram coeficientes positivos (Tabela 09). A correlação T_u / T_v , T_{cz} / T_v e T_v / T_{cf} obtiveram coeficientes negativos (Tabela 09). Isso indica que o T_u tem alta influência no rendimento do T_{cz} e T_{cf} . Segundo Sheng & Azevedo (2005), essa relação tem influência direta no poder calorífico (PC).

Tabela 09: Matriz de correlação simples construída no Assistat Software Version 7.7

TABELA DE CORRELAÇÃO		COEF. CORR(R)
	CORRELAÇÃO	
01	T. Umidade x T. Cinzas	0.99
02	T. Umidade x T. Voláteis	- 0.99
03	T. Umidade x T. Carbono Fixo	0.82*
04	T. Cinzas x T. Voláteis	- 0.99
05	T. Cinzas x T. Carbono Fixo	0.83
06	T. Voláteis x T. Carbono Fixo	- 0.86

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$) ns não significativo ($p \geq .05$)

O conteúdo do PC poderá aumentar ou diminuir quando se reduz ou eleva o T_{cz} e T_u , o que poderá causar problemas de ignição e combustão da biomassa do lodo. O coeficiente de correlação positivo da relação T_{cz} / T_{cf} (0.83) segundo Oliveira et al. (2010), é influenciada pela taxa de aquecimento, que implica no aumento desses valores. A razão de tal comportamento parece estar relacionada com a eliminação rápida dos gases formados no leito de carbonização quando a velocidade é maior. Foi observado por Parikh et al. (2005), que a correlação positiva entre T_{cz} / T_{cf} pode ser compreendida pelo alto efeito positivo do carbono fixo sobre o comportamento de diluição do teor de minerais presente nas cinzas. Nos estudos de correlação divulgados por Romero et al. (2017), teor de cinzas foi negativamente correlacionado com a

combustão ($r = -0,883$, $p < 0,001$) e positivamente com o teor total de carbono orgânico ($r = 0,893$, $p < 0,001$) e carbonatos ($r = 0,910$, $p < 0,001$) nas cinzas.

Os coeficientes definidos para relação Tu/Tv , Tcz/Tv e Tcf/Tv (Tabela 09) é negativo, o que configura uma relação inversamente proporcional, ou seja, a redução dos valores de Tu , Tcz e Tcf na biomassa de lodo em estudo corresponderá em acréscimo no Tv .

5.1.5 Extração Sólido - Líquido: Álcool e Hexano.

O conteúdo dos estratos extraídos da biomassa de lodo seco da ETE-Prata dentro da metodologia descrita por Carvalho (2009) e Colen, (2011), está descrito na Tabela 10.

De acordo com a Tabela 10, constata-se que o rendimento do extrato metanólico e extrato hexânico não apresentou diferença estatística ($p > 0,05$), entre os tratamentos. No entanto o rendimento obtido para os extratos hexânico e metanólico foram respectivamente 6,4% e 5,47%, estando o resultado do extrato hexânico superior ao valor relatado por Alexandre (2013), que obteve rendimentos de 3,9% para o extrato hexânico extraído de lodo de esgoto doméstico anaeróbio. Santos (2015), reportou conteúdo de extratos hexânico e metanólico de 4,6% e 13,2% extraído de LE anaeróbio. O alto valor para o extrato hexânico obtidos nessa pesquisa pode estar associada à presença em maior quantidade de compostos apolares na biomassa de LE, muito em função dos hábitos da população atendida pelo sistema de coleta e tratamento.

O extrato metanólico apresentou um desvio padrão superior descrito para o extrato hexânico (Tabela 10). Essa diferença de valores para o desvio padrão está associado a maior variação dos resultados que compõem o valor médio para o extrato metanólico, ocorrido em função da natureza complexa da biomassa analisada.

Tabela 10: Estatística descritiva dos resultado da extração sólido-líquido de lodo.

Estatística	Rendimento da extração em Soxhlet (% em massa) de Lodo de Esgoto.	
	n-Hexano (<i>Vis:0,32mPa.s ; P:0</i>)	Metanol (<i>Vis:0,51mPa.s ; P:: 5,1</i>)
Média	6,40*	5,47*
D. Padrão	0,60	1,50

*Médias não se diferem estatisticamente ($p > 0,05$). Vis: viscosidade; P: polaridade.

Visto que, os solventes orgânicos apolares (n-hexano) e com alta polaridades (Metanol) obtiveram grande eficiência na extração líquido-sólido do lodo de esgoto. No entanto não houve diferença estatística. Mesmo não havendo diferença entre as extrações para Alexandre (2013), o processo se justifica com possibilidade de conhecimento prévio da composição química do lodo de esgoto doméstico. Conhecimento que poderá ajudar a elucidar os mecanismos de formação e composição do bio-óleo.

A análise elementar dos extrato hexânico e o extrato da biomassa de lodo, está representado na Tabela 11, os conteúdos de carbono (C), Hidrogênio (H) e Oxigênio (O), têm relação com o poder calorífico superior (PCS) dos bio-óleos, variando de 35,87 a 31,20 MJ / kg.

Tabela 11: Estatística descritiva dos resultados das extrações sólido-líquido de lodo.

	N%	C%	H%	S%	O%	H/C%	O/C%	N/C%	H/O%	PCS(Mj/kg)
Ext. hex	1.42	70.77	11.01	3.22	13.58	1.87	0.15	0.02	12.97	35,87
D.p(±%)	0.72	5.06	0.76	0.22	6.58	0.01	0.08	0.12	1.85	1.16
Ext. met	5.49	63.05	10.37	3.29	17.81	1.98	0.21	0.07	9.32	31,20
D.p(±%)	1.16	2.45	0.44	0.1	4.13	0.01	0.06	0.41	1.70	1.12

Ext.hex: Extrato hexânico, Extr met: Extrato metanólico, Dp: Desvio padrão

A método de extração sólido-líquido com solventes de polaridades diferentes quando o produto é analisado em CNHS, mostra claramente grande diferença no conteúdo de Nitrogênio, Carbono e Oxigênio. Isso sugere que na biomassa há mais compostos nitrogenados de natureza polar que compostos nitrogenados de natureza apolar.

A composição elementar dos extratos apresentaram um teor de carbono (ext. hex 70,77% m/m e ext. met 63,05% m/m) superior ao conteúdo de carbono do lodo de esgoto doméstico (27,52% m/m) (Tabela 06). O teor de oxigênio(O) do extrato Hexânico e Metanólico foram respectivamente 83 % e 39 % m/m menor. Já o conteúdo de Hidrogênio (H) se elevou na ordem de 58 % e 55 % m/m superior ao resultado indicado para a biomassa de L.E registrada na Tabela 07. Observa-se que a redução no teor de oxigênio e a elevação no teor de carbono e hidrogênio eleva a razão de Hidrogênio-Carbono (H/C), e reduz a razão Oxigênio-Carbono (O /C).

A razão (H/C:1,87 e 1,98) para os dois extratos foi superior ao resultado apresentado na biomassa do lodo (H/C:1,83) o que resulta em uma razão (O / C: 0,15 e 0,21) inferior ao resultado apresentado na biomassa e O /C:0,56.

5.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA/DTG/DTA) DO LODO

O comportamento térmico do lodo de esgoto doméstico da ETE-Prata representado nas curvas de TGA/DTG e DTA das Figuras 09 e 10 foram obtidas em atmosfera inerte de N₂ (N₂ analítico 5.0 White Martins) com fluxo 100ml/min. A amostra foi aquecida de 24,36°C a 950°C a 10°C / min. As curvas TGA (perda de massa em m% da massa inicial), DTG (taxa de perda de massa em mg / min) e DTA (medida da diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência termicamente estável °C/mg) obtidas durante a análise de decomposição térmica é apresentada nas Figuras.

Figura 09: Curvas TGA / DTG obtido do lodo bruto da ETE-Prata.

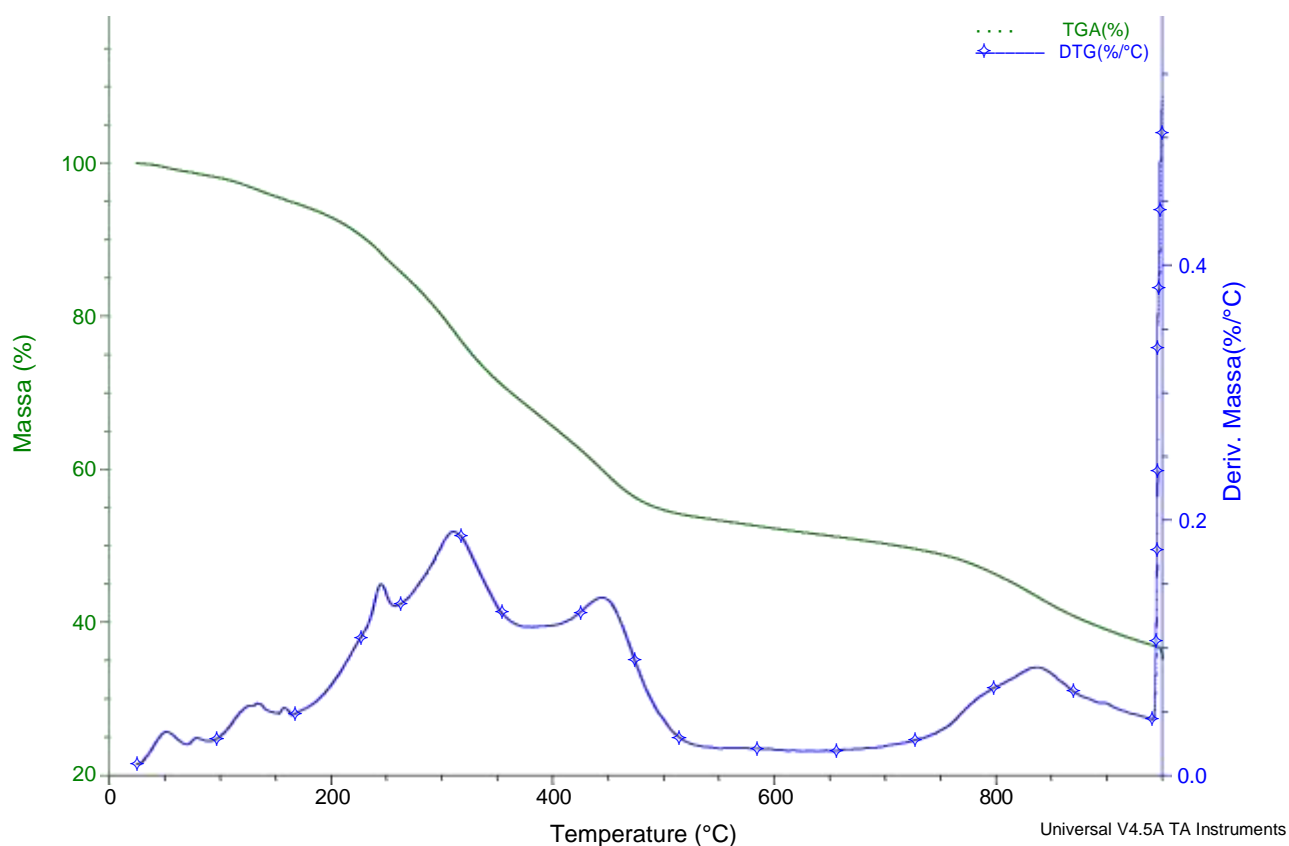
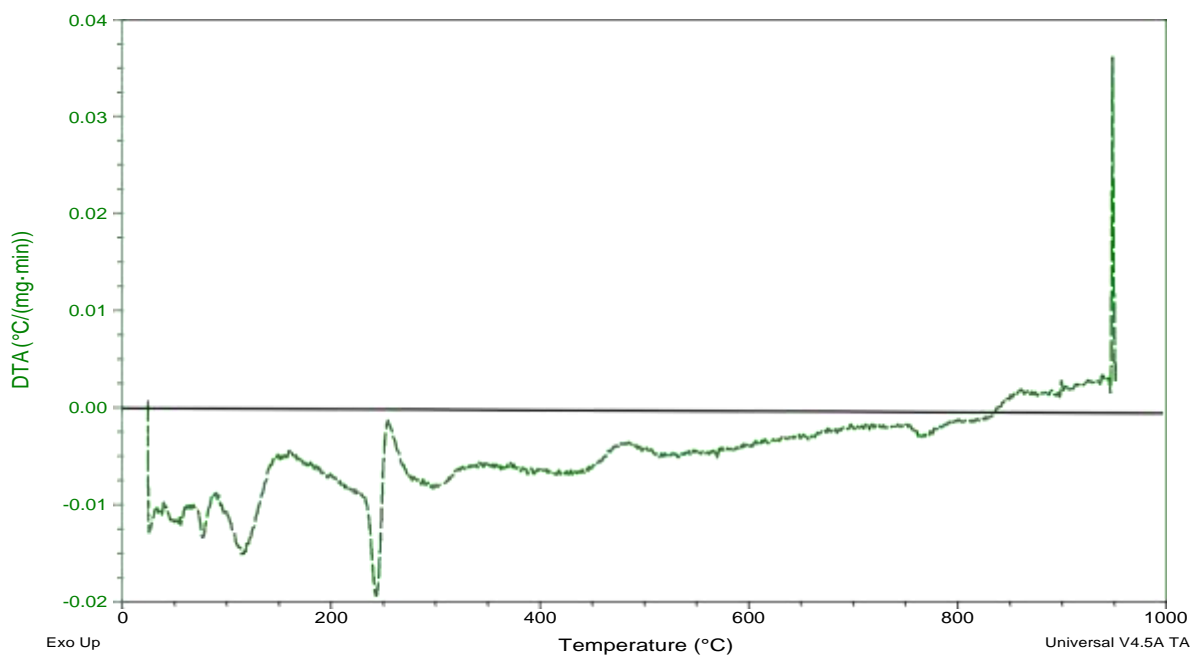


Figura 10: Curva DTA obtida do lodo bruto da ETE-Prata.



As temperaturas características (faixa T e pico T) da degradação e a porcentagem de massa degradada ($\Delta m\%$) são apresentadas na Tabela 12. A partir das curvas TGA, DTG e DTA apresentadas, a biomassa estudada exibiu quatro estágios de decomposição conforme já descritos por Lin. et al. (2016) e Martinez et al. (2017).

Conforme as Figuras 09 e 10 pode-se observar os quatro estágios individuais: fase de pré-aquecimento (a massa perdeu 5,113% abaixo de 164,75 °C), a principal fase de degradação do conteúdo orgânico com a formação de três picos (perda de massa 41,29% a 164,75 -535,87°C), fase estável (perda de massa 3,955% a 535,87 -725,26°C) e a degradação da fase de conteúdo inorgânico (perda de massa 14,78% a 725,26 – 950°C). Na primeira fase, o pré-aquecimento correspondeu à redução de Δm : 5,113% (Tabela 12) da massa inicial, o que corresponde a desidratação da biomassa por perda de água livre e água ligada quimicamente. O valor determinado na TGA é próximo ao valor médio do teor de umidade da amostra do lodo de esgoto doméstico (7,24% m/m). A devolatilização principal ocorreu na segunda fase e pode ser dividida em três partes devido ao conteúdo orgânico do lodo.

Tabela 12: Resultados obtidos pelas curvas TG/DTG e DTA para o lodo bruto da ETE-Prata ($10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, atmosfera de N_2 (Whaite Marins 5.0 analítico) , fluxo de gás $100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, cadinho de alumina sem tampa.

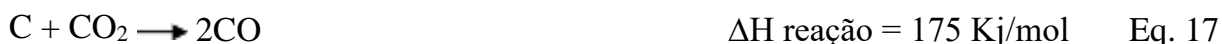
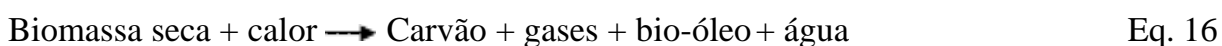
Intervalo($^{\circ}\text{C}$)	T. pico($^{\circ}\text{C}$)	Δm (%)	Eventos	$^{\circ}\text{C}/\text{mg}$	Pico DTA
24,17 – 164,75	115,97	5,113	Desidratação	0,036980	Endotérmico
164,75 – 254,66	243,87	8,156	Devolatilização	0,042380	Endotérmico
254,66 – 393,35	309,45	20,47	Devolatilização/craq	0,029590	Endotérmico
393,35 – 535,87	449,15	12,64	Devolatilização/craq/rearranjo	0,008279	Endotérmico
535,87 – 725,26	661,12	3,955	Cranqueamento/rearranjo	0,000969	Endotérmico
725,26 – 950,88	835,87	14,78	Decomposição de carbonatos	0,126010	Exotérmico

A biomassa apresentou compostos altamente reativos na faixa de temperatura de $164,75\text{-}254,66^{\circ}\text{C}$, de modo que a primeira etapa do pico de perda de massa do lodo correspondendo a redução de massa na ordem de Δm : 8,156% durante esta etapa, e em seguida, de $254,66^{\circ}\text{C}$ a $393,35^{\circ}\text{C}$, observou-se um pico de perda principal da curva DTG do lodo onde a redução da massa, atingiu Δm : 20,47%, foi a maior perda entre os três picos.

O último dos três grandes picos foi mostrado a $393,35 - 535,87^{\circ}\text{C}$. A perda em massa foi ligeiramente superior à do primeiro pico correspondendo a Δm 12,64%. Após os três picos, o processo de degradação entrou na próxima fase, que foi a decomposição da matéria orgânica residual. A taxa de perda de massa tornou-se lenta e manteve-se estável até $725,26^{\circ}\text{C}$. Durante esta fase houve Δm : 3,95% de perda na massa total. Quando a temperatura atingiu $725,26\text{-}950^{\circ}\text{C}$, correu um perda de massa de Δm : 14,78%, com formação do pico DTG à $837,94^{\circ}\text{C}$. segundo Zuo et al. (2014), esta perda de massa pode ser atribuída à decomposição de carbonatos, de argila refratária e outros componentes inorgânicos.

Observa-se a partir da análise da curva DTA predominância de processos endotérmicos, do primeiro estágio referente a perda da umidade ao terceiro estágio de degradação do lodo analisado de $24,17^{\circ}\text{C}$ a $725,26^{\circ}\text{C}$. A partir de $725,26^{\circ}\text{C}$ à $950,88^{\circ}\text{C}$, os eventos estão relacionados com reações exotérmicas da amostra do lodo. De acordo com os estudos divulgados por Borges et al. (2008) essa liberação de energia pode estar associada com reações intermoleculares, ou seja, um rearranjo da estrutura molecular dos compostos orgânicos e inorgânicos que compõem a matéria orgânica da amostra estudada.

Segundo Gómez (2002) citado por Pedroza (2011), um modelo simplificado para os processos de pirólise de biomassa em atmosfera isenta de oxigênio, que pode ser representado pelas seguintes reações:



As equações 18 e 19 representam reações termodinamicamente exotérmicas, e as equações 17, 20, 21 e 22 são endotérmicas. Em reatores com temperatura elevadas, em torno de 800 a 1000 °C, os valores de entalpia podem variar em relação aos valores listados, podendo, particularmente, a reação entre monóxido de carbono e água (Equação 22), transformar-se em levemente exotérmica (GOMEZ, 2002), predominando assim um ambiente de absorção de calor. Esses valores observados de entalpia citados nesse modelo, ajudam a explicar o comportamento calorimétrico endotérmico da pirólise de lodo estudado a temperatura superior a 24,17 °C.

5.3 ESTUDO TERMOGRAVIMÉTRICO DA PIRÓLISE DE LODO SECO

5.3.1 Efeito da temperatura final nas curvas TGA / DTG

A redução do volume da fração sólida é um dos indicadores importantes para um processo de pirólise termoquímica. As curvas TGA e DTG representadas nas Figuras 11 e 12 apresentam os eventos de perda de massa ocorrido na pirólise de 450 e 550°C. A caracterização dos quatros eventos típicos da pirólise de lodo estão descritos na Tabela 13.

Figura 11: Efeito da temperatura observado na curva TGA.

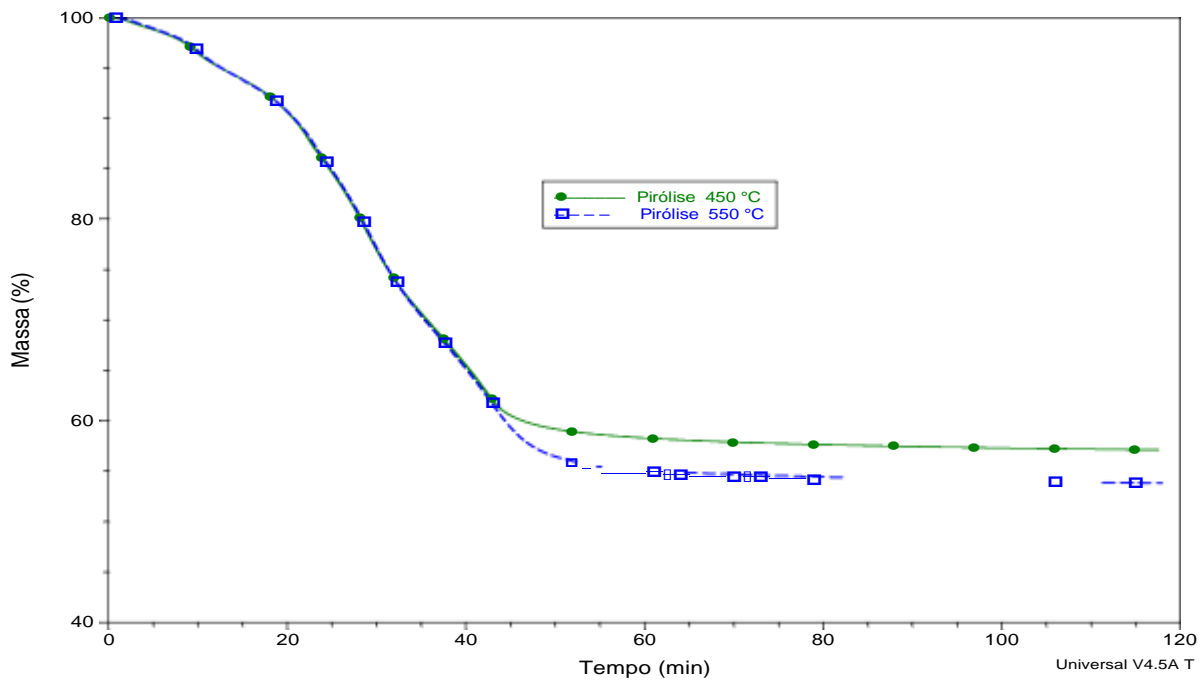
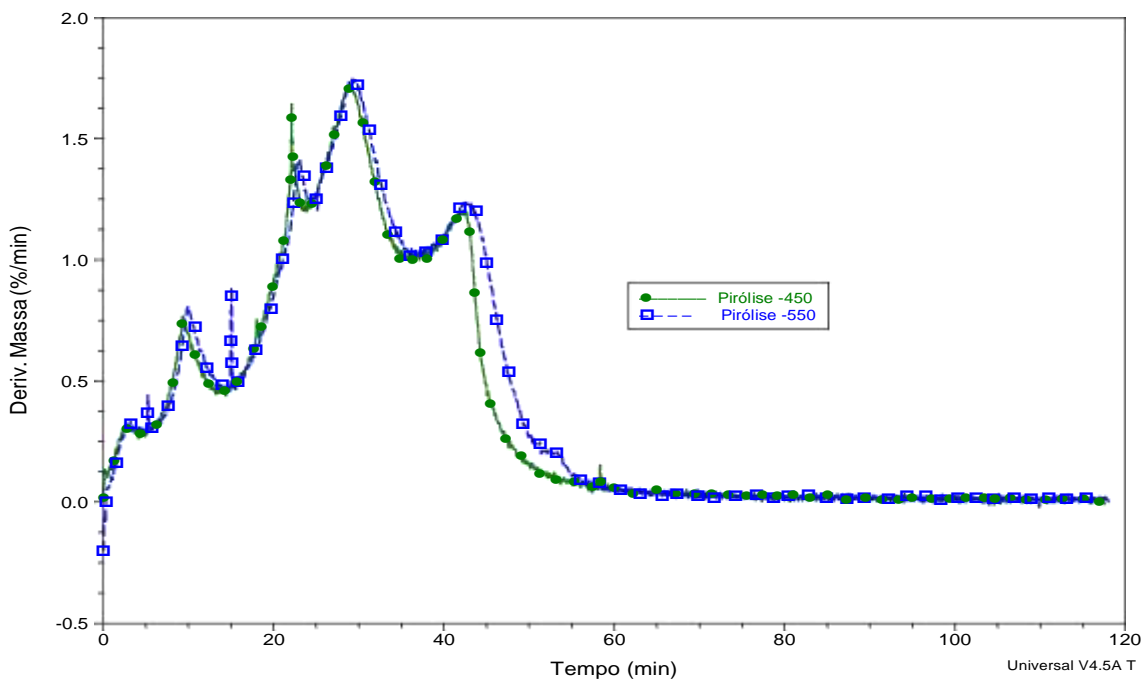


Figura 12: Efeito da temperatura observado na curva DTG.



Como pode ser visto nas Figuras 11 e 12 e confirmado nos eventos da Tabela 13, os rendimentos da fração sólida variaram de 58,09% a 53,80%, com a temperatura final variando (de 450°C - 550°C). Os resultados dos experimentos termogravimétricos apresentaram uma diferença de 8% entre as massas dos resíduos.

Tabela 13: Variação da massa e intervalo de temperatura obtidos das curvas TGA / DTG.

Parâmetros	Eventos	Ti(°C)	T.max(°C)	Tf(°C)	ΔM (%)	DTG (%/min)
550 °C Resíduo: 53,80%	1	20,80	115,84	164,27	6,228	0,804
	2	164,22	244,49	263,56	8,693	1,414
	3	263,56	311,19	384,08	16,68	1,732
	4	384,08	443,19	549,12	14,62	1,231
Parâmetros	Eventos	Ti(°C)	T.max(°C)	Tf(°C)	ΔM (%)	DTG (%/min)
450 °C Resíduo: 58,09%	1	25,26	114,63	164,63	5,823	0,766
	2	164,63	242,59	263,63	8,580	1,643
	3	263,63	311,93	384,15	16,37	1,702
	4	384,15	443,37	450,15	12,22	1,190

5.3.2 Efeito da taxa de aquecimento nas curvas TGA / DTG

As Figuras 13 e 14 correspondem às curvas TGA e DTG das análises termogravimétricas nas taxas de aquecimento (de 10 °C/min e 30 °C/min).

A taxa de aquecimento é um parâmetro chave na pirólise do lodo de esgoto doméstico.

O efeito da taxa de aquecimento observado nas Figuras 13 e 14 sobre a redução do volume do lodo para temperatura final de 550°C, produziu uma diferença de 5% entre o resíduo da biomassa pirolisada com taxa de 10 e 30 °C/min.

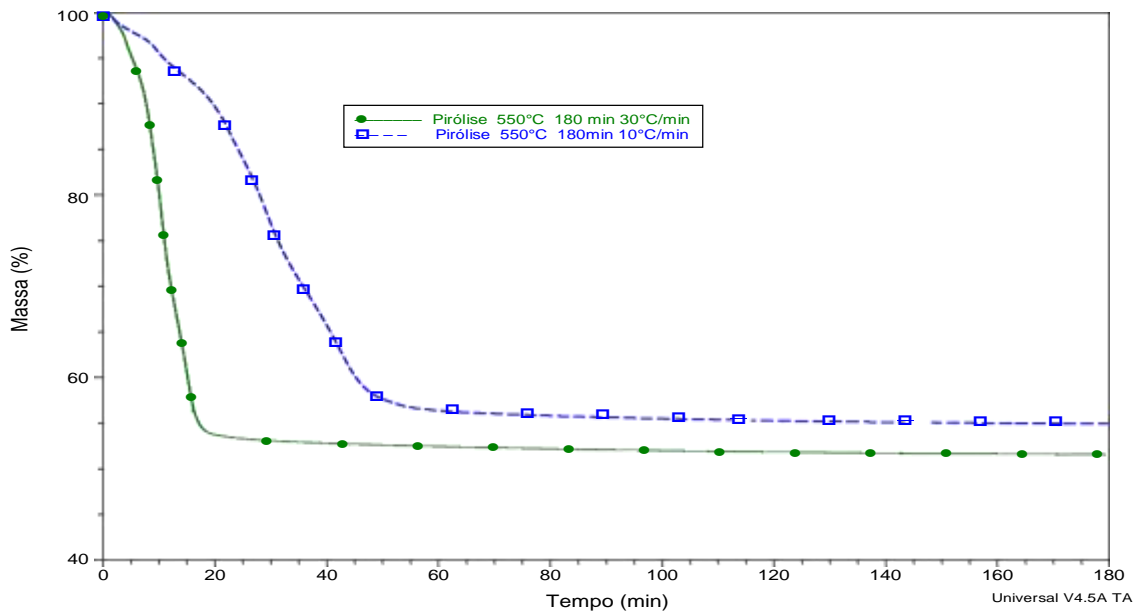
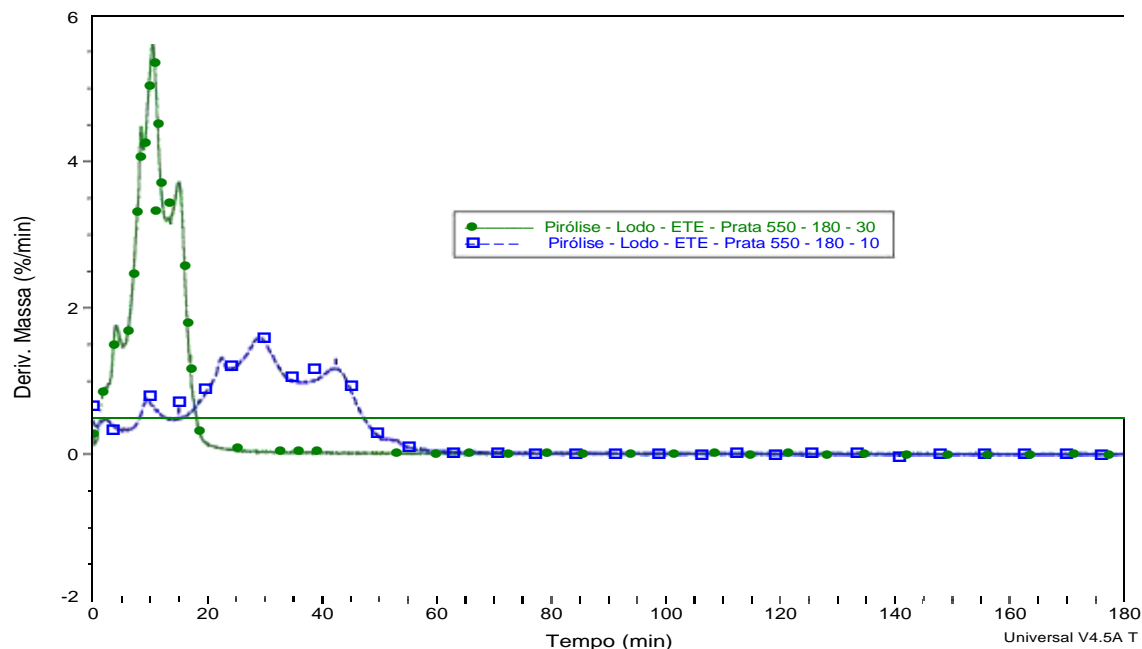
Figura 13: Efeito da taxa de aquecimento observado na curva TGA.

Figura 14: Efeito da taxa de aquecimento observado na curva DTG.

Essa diferença pode ser observada a partir dos registros da Tabela 14 onde a m/m (%) e DTG (%/min) para taxa de aquecimento (30 °C/min) foi maior que o resultado apresentado para taxa de aquecimento (10 °C/min).

Tabela 14: Avaliação da massa a partir das curvas TGA / DTG para as taxas de aquecimento de 10 °C / min e 30 °C / min para a mesma temperatura.

Parâmetros	Eventos	Ti(°C)	T.max(°C)	Tf(°C)	ΔM (%)	DTG (%/min)
Temp. Final 550°C Taxa 10°C/min Resíduo: 56,95%	1	24,81	114,41	164,85	6,902	0,768
	2	164,85	245,77	263,56	8,326	1,322
	3	263,56	310,04	384,08	15,45	1,596
	4	384,08	443,19	548,41	12,38	1,301
Parâmetros	Eventos	Ti(°C)	T.max(°C)	Tf(°C)	ΔM (%)	DTG (%/min)
Temp. Final 550°C Taxa 30°C/min Resíduo 54,14%	1	25,96	133,71	164,85	4,89	1,759
	2	164,85	266,74	278,48	9,76	4,475
	3	278,48	327,77	400,15	17,84	5,588
	4	400,15	467,66	549,36	13,29	3,714

A influência da taxa de aquecimento (5%) sobre a redução do volume da biomassa foi inferior ao resultado apresentado para temperatura final (8%). No entanto, segundo Aysu & Kuçuk (2014), a redução do volume do lodo de esgoto doméstico é influenciado pela taxa de aquecimento, uma vez que, quanto maior o fluxo de calor, maior é a despolimerização do material sólido e sua conversão em compostos voláteis.

5.3.3 Efeito do tempo de pirólise nas curvas TGA / DTG.

O efeito do tempo de pirólise sobre o comportamento da biomassa está registrado na curva TG e DTG das Figuras 15 e 16. A descrição dos eventos envolvendo perda de massa está registrada na Tabela 15.

Figura 15: Efeito do tempo de pirólise observado na curva TGA.

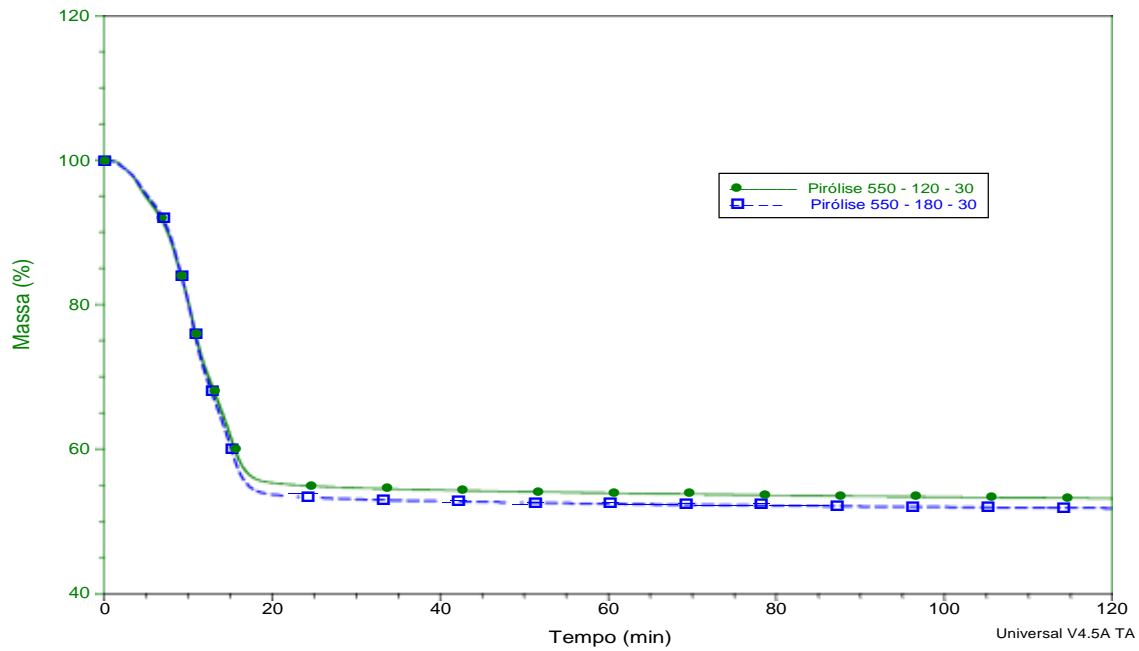
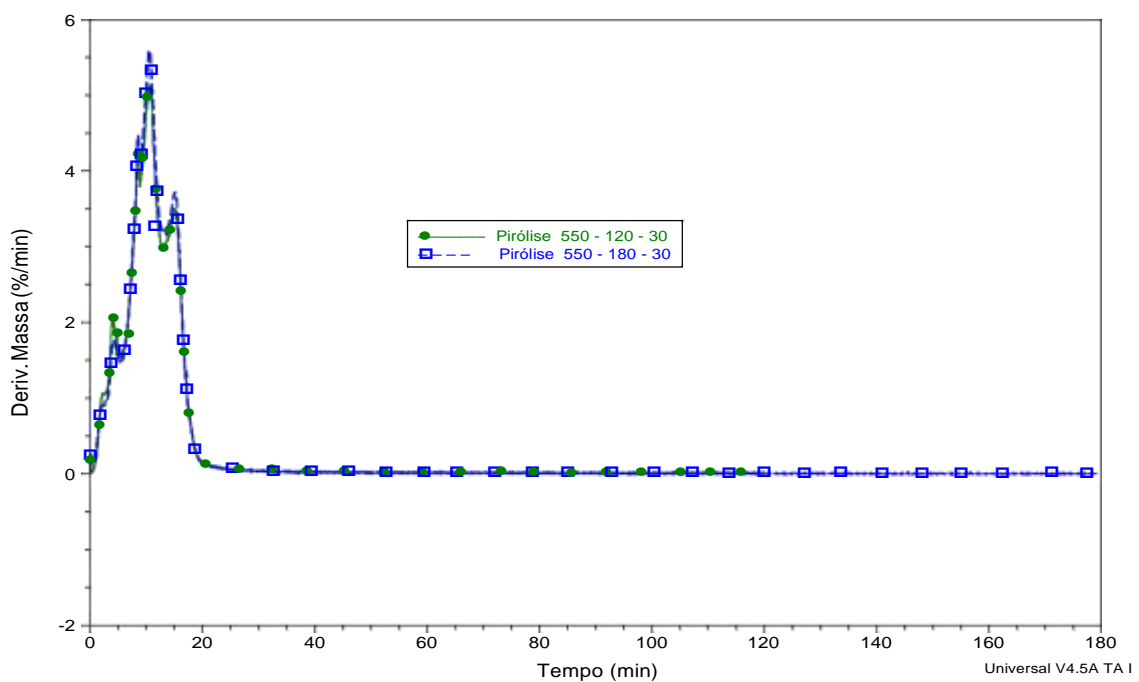


Figura 16: Efeito do tempo de pirólise observado na curva DTG.



Os rendimentos de resíduos de pirólise de lodo submetido à diferentes tempos de pirólise obtidas a partir de TGA são muito próximos, variam de 2,77% à 120 min a 2,50% à 180 min (Tabela 15). Esta variação de 11% sugere que a isoterma teve efeito significativo na redução do volume da massa de lodo inicial.

Tabela 15: Avaliação da massa partir das curvas TGA / DTG, para diferentes tempos de pirólise - 120 min e 180 min.

Parâmetros	Eventos	Ti(°C)	T.max(°C)	Tf(°C)	ΔM (%)	DTG (%/min)
Temp. Final 550°C Tempo :180 min	1	24,81	133,86	164,85	4,93	1,758
	2	164,85	266,43	277,33	9,55	4,478
	3	277,33	328,41	400,00	18,02	5,597
	4	400,00	466,14	548,21	13,35	3,726
	Isot*	548,21	548,21	548,21	2,507	0,003
Parâmetros	Eventos	Ti(°C)	T.max(°C)	Tf(°C)	ΔM (%)	DTG (%/min)
Temp. Final 550°C Tempo: 120 min	1	24,25	130,99	164,85	5,374	2,095
	2	164,85	264,71	277,33	9,499	4,255
	3	277,33	328,41	400,00	16,72	5,138
	4	400,00	464,42	548,79	12,67	3,492
	Isot*	548,79	548,79	548,79	2,775	0,002

*Isot: Isoterma

Com o uso da TGA foi possível perceber, mediante sobreposição de curvas TGA e DTG, o efeito dos parâmetros (taxa, temperatura e tempo) validados nesse trabalho.

A partir da análise da curva TGA, DTG, dispostas nas Figuras 15 e 16, se observa que ao final da pirólise o rendimento de voláteis e fração sólida, para diferentes parâmetros de tempo e taxa, para uma mesma temperatura 550°C ou 450°C, as maiores perda de massa estão associadas às maiores isotermas.

As características da pirólise, em ambas as curvas TGA (em % em massa) e DTG (em % em massa / °C) para os três parâmetros na pirólise da L.E da ETE-Prata, são mostradas nas figuras (17 e 18).

Figura 17: TGA da massa em função do tempo.

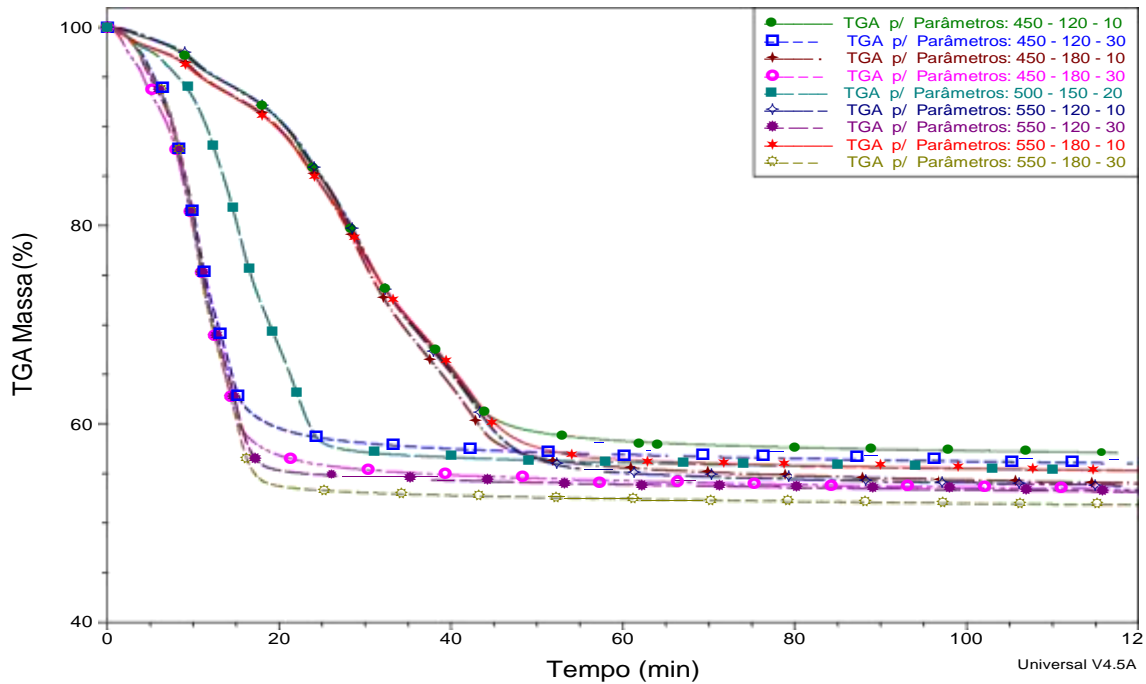
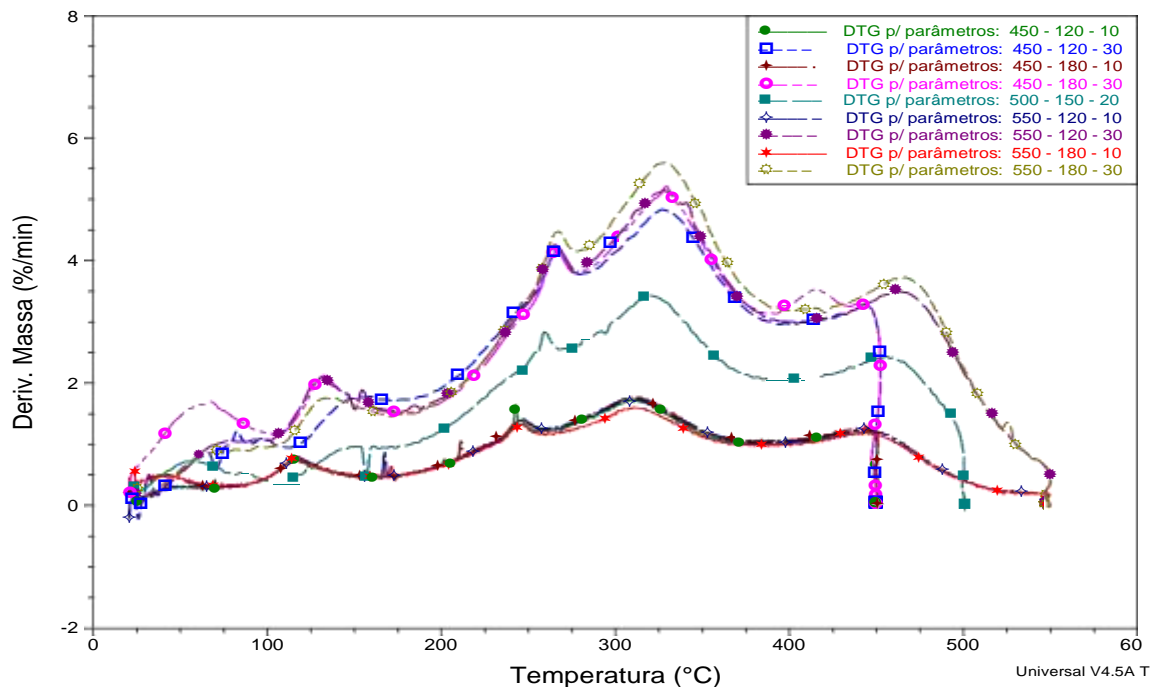


Figura 18: DTG da massa em função do temperatura.



A variação ocorrida na fração sólida observada nas curvas de TGA e DTG está relacionada ao tempo de residência (Isoterma) da amostra no forno-TGA. Nesse contexto, os parâmetros 550 °C -180 min-30°C/min e 450°C-180 min -30 °C/min

apresentaram menor redução de massa. A pirólise à 550°C, obteve o melhor rendimento para o último estágio da pirólise.

A partir das informações é possível compreender o menor rendimento da fração sólida para os parâmetros 550 °C 180 min 30 °C/min onde se observa que, na faixa de temperatura de 500-575 °C, as ligações celulósicas de ácido carboxílico, fenólico e éter são quebradas (SHEN & ZHANG, 2003). A faixa de temperatura, no entanto, para a volatilização máxima dos compostos de grupos carboxílicos e fenólicos está na extremidade superior da faixa de temperatura de decomposição. O que torna possível entender o menor rendimento de sólidos e a maior formação de voláteis. SHEN & ZHANG, 2003).

A partir dos experimentos de pirólise realizados no TGA e a pirólise realizada no Reator Tubular (R.T) com tubo de Quartzo em escala de bancada (Tabela 16), pode se observar que o rendimento da fração sólida e voláteis para o experimento rodados no reator para diferentes parâmetros de taxa, tempo e temperatura foram ligeiramente maiores que aos valores determinados por meio do TGA.

Tabela 16 : Rendimento médio de sólidos e voláteis da pirólise das amostras de lodo sanitário em Reator Tubular (RT) e Análise Termogravimétrica (ATG).

Exp	Parâmetros			Pirólise no R.T com tubo de Quartzo		Análise Termogravimétrica	
	TAXA(°C/MIN)	TEMPO(MIN)	TEMP.(°C)	SÓLIDO (%)	VOLÁTEIS (%)	SÓLIDO (%)	VOLÁTEIS (%)
1	10	120	450	66,88	33,12	57,09	42,91
2	30	120	450	67,69	32,31	56,02	43,98
3	10	180	450	68,04	31,96	53,47	46,53
4	30	180	450	62,92	37,08	52,96	47,04
5	10	120	550	56,01	43,99	53,80	46,2
6	30	120	550	60,87	39,13	53,17	46,83
7	10	180	550	56,75	43,25	54,93	45,07
8	30	180	550	55,35	44,65	51,57	48,43
9	20	150	500	62,35	37,65	55,08	44,92

Os dados da Tabela 16, foram submetidos à análise de variância (ANOVA) (Tabela 17) e as médias comparadas pelo teste de Tukey ($p < 0,01$).

Os resultados da ANOVA Tabela 17 indicaram não haver diferença significativa entre os tratamentos realizados no Reator e no TGA. Assim, independente do tratamento realizados no Reator ou TGA, os resultados não apresentaram diferenças significativas. Já o resultado da ANOVA para blocos (Bloco TGA e Bloco Reator) indicaram haver

diferença significativa entre os resultados dos experimentos realizados no TGA e no Reator ($F_{\text{Cal}}:27,5358$ e $F_{\text{Tab}}:8,40$).

Tabela 17: ANOVA para fração sólida gerada no TGA e no Reator usando os parâmetros projetados.

Fator de Variação	Grau de Liberdade	Soma de Quadrado	de Quadrado médio	F. calculado
BLOCOS	1	262,73961	262,73961	27,5358**
TRATAMENTO	8	149,27531	18,65941	1,9556 ^{NS}
RESÍDUO	8	76,33404	9,54176	
Total	17	488,34896		

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

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 =< p < .05$) ns não significativo ($p \geq .05$)

A diferença estatística existente entre o experimento realizados no TGA e o realizado no Reator é atribuída às variáveis estudadas, pois não foi possível reproduzir exatamente as mesmas condições no Reator, como o fluxo do gás, a taxa de aquecimento não ser precisamente a mesma, devido às limitações do equipamento, além da quantidade de amostra utilizada no Reator ser superior. Ainda assim, os valores são próximos, e mostra a importância da Análise Termogravimétrica (TGA) para definição dos parâmetros de operação de pirólise.

6.0 BALANÇO DE MASSA DA PIRÓLISE TERMOQUÍMICA DE LODO

Os valores apresentados na Tabela 18 são os resultados das corridas experimentais com base nos diferentes parâmetros Taxa (Tx), Temperatura (Temp.) e Tempo (T) geradas pelo DCC. As variações significativas nas respostas: Fração sólida (F.S), Fração aquosa (F.A), Fração Orgânica (F.O) e Fração gasosa (F.G) ocorreram com as mudanças feitas nas condições de operação do reator.

Tabela 18: Matriz do delineamento experimental com o resultado para FS, FA, FO e FG.

Nº	PARÂMETROS ESTUDADOS			CORRIDAS EXPERIMENTAIS			
	Tx (°C/min)	T(min)	Temp.(°C)	F.S	F. A	F.O	F.G
	X1	X2	X3	Y1	Y2	Y3	Y4
1	-1	-1	-1	67.32%	15.56%	7.04%	10.08%
2	-1	-1	-1	65.47%	14.53%	8.13%	11.86%
3	-1	-1	-1	67.86%	14.66%	5.57%	11.91%
7	+1	-1	-1	68.94%	14.81%	9.94%	6.32%
5	+1	-1	-1	64.99%	15.87%	7.84%	11.30%
6	+1	-1	-1	69.16%	14.25%	9.83%	6.76%

Tabela 18: Matriz do delineamento experimental com o resultado para FS, FA, FO e FG.

7	-1	+1	-1	69.27%	15.33%	5.12%	10.29%
8	-1	+1	-1	68.26%	14.26%	6.56%	10.92%
9	-1	+1	-1	66.59%	15.02%	6.62%	11.77%
10	+1	+1	-1	64.00%	15.60%	9.51%	10.89%
11	+1	+1	-1	62.34%	14.72%	8.49%	14.44%
12	+1	+1	-1	62.44%	14.93%	9.00%	13.63%
13	-1	-1	+1	56.63%	19.81%	11.98%	11.57%
14	-1	-1	+1	57.62%	20.20%	13.99%	8.19%
15	-1	-1	+1	53.79%	18.78%	13.98%	13.45%
16	+1	-1	+1	60.42%	20.06%	15.41%	4.11%
17	+1	-1	+1	61.32%	18.47%	16.20%	4.01%
18	+1	-1	+1	60.87%	19.21%	14.43%	5.49%
19	-1	+1	+1	57.48%	19.30%	12.81%	10.41%
20	-1	+1	+1	54.78%	19.31%	12.85%	13.05%
21	-1	+1	+1	58.01%	19.24%	13.78%	8.96%
22	+1	+1	+1	56.14%	19.03%	13.92%	10.91%
23	+1	+1	+1	53.75%	20.08%	15.97%	10.20%
24	+1	+1	+1	56.17%	18.25%	15.56%	10.02%
25	0	0	0	62.72%	18.01%	10.17%	9.10%
26	0	0	0	62.29%	16.48%	11.15%	10.08%
27	0	0	0	62.06%	17.05%	10.07%	10.82%

Taxa:(0) 20, (-1) 10 e (+1) 30°C/min –Tempo:(0) 150, (-1) 120 e (+1) 180 min –Temperatura: (0) 500, (-1) 450 e (+1) 550 °C

6.1 Influência dos parâmetros estudados nos rendimentos de bio-óleo

Lishen & Zhang (2003) estudaram o efeito das variáveis operacionais com o objetivo de maximizar o rendimento de bio-óleo. Os autores Pedroza (2011), Pokorna et al. (2009), Sánchez et al. (2009) e Zhang et al. (2011) estudaram os efeitos das variáveis, como temperatura tempo de retenção e taxa de aquecimento sobre o rendimento dos produtos derivados de lodo de esgoto doméstico seco.

A Tabela 19 apresenta o efeito das variáveis independentes sobre o rendimento do bio-óleo, para as condições experimentais utilizadas no planejamento DCC. A taxa, tempo e temperatura apresentaram efeito significativo a 95% ($p < 0,05$) no rendimento em óleo.

Tabela 19 Efeitos das variáveis independentes na produção de bio-óleo no R.T-quartzo.

FATORES	Efeito	Erro.P	Tc	p.valor ^A	Estimativa 95%		Coef
					L. Inferior	L. Superior	
Média	10.96	0.18	61.84	0.00	10.59	11.33	10.96
Tx (°C/min)	2.31	0.38	6.13	0.00	1.52	3.09	1.15
T(min)	-0.35	0.38	-0.92	0.37	-1.13	0.44	-0.17
Temp (°C)	6.44	0.38	17.12	0.00	5.65	7.22	3.22
T(min) x Tx (°C/min)	0.15	0.38	0.39	0.70	-0.64	0.93	0.07
Temp (°C) x Tx (°C/min)	-0.29	0.38	-0.77	0.45	-1.07	0.50	-0.14
Temp (°C) x T(min)	0.16	0.38	0.43	0.67	-0.62	0.95	0.08

^Asignificância estatística (p <0,05).

O efeito da temperatura (6,44) é claramente observado quando comparamos os resultados dos experimentos 13 – 15 e 01 – 03 (Tabela 18), realizados em temperatura de 450 e 550°C. Gao et al. (2014), relatam que o rendimento do bio-óleo na fase condensável dos vapores pirolíticos, apresenta um ligeiro aumento entre 450 e 550°C, conseguindo obter um rendimento máximo de 46,14% quando a temperatura de pirólise foi de 550°C. Lishen & Zhang (2005), avaliou o efeito da temperatura sobre o rendimento de bio-óleo na pirólise de esgoto e obteve o seu maior rendimento a temperatura de 550°C. Segundo Collard & Blin (2014), a distribuição de compostos voláteis depende muito da temperatura do reator. Embora as reações de despolimerização ocorram essencialmente entre 250°C e 500°C (VELDEN et al.2010), as reações de fragmentação nesta faixa de temperatura apenas dizem respeito a alguns tipos de ligações químicas. Como consequência, obtêm-se rendimentos líquidos ótimos em processos em que a temperatura do reator está geralmente compreendida entre 450 °C e 550°C. Para Gao et al.(2014), a elevação no rendimento do bio-óleo no intervalo de 500°C - 600°C é devido às reações secundárias dos vapores do bio-óleo, com a quebra das ligações orgânicas, que se tornam ativas a 550°C ou superior.

O efeito da taxa (2,31) de aquecimento pode ser observada comparando os resultados dos experimentos 13-15 e 16-18 (Tabela 18). É bem aceito que os rendimentos voláteis seja dependente da taxa de aquecimento. Inguanzo et al. (2002), relataram que para a mesma temperatura, quanto maior a taxa de aquecimento, mais eficiente é a pirólise, resultando em um maior rendimento de bio-óleo. Para Bridgwater (2003), os rendimentos de gás, líquido e carvão dependem principalmente da taxa de aquecimento e da temperatura final.

O efeito da taxa de aquecimento sobre o rendimento do bio-óleo pode ser compreendido pela relação taxa e as diferentes estabilidades térmicas da estrutura química do composto em estudo. A ação do fluxo de calor $< 10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ fica limitada à superfície das estruturas orgânicas rompendo ligações químicas de baixa estabilidade térmica. No entanto, outras mais estáveis são preservadas, de modo que a estrutura orgânica é ligeiramente afetada. Isto favorece as reações de rearranjo formando uma matriz mais estável que inibe a formação de compostos voláteis condensáveis (Bio-Óleo) (NEVES et al.2011). No entanto, um fluxo de calor $>100^\circ\text{C}/\text{s}$ afeta diferentes tipos de ligações com estabilidades térmicas diferentes que são rompidas simultaneamente, que implica na formação de um grande conteúdo de voláteis, em um curto espaço de tempo, desfavorecendo o rearranjo da estrutura molecular dos compostos e favorece rendimento de bio-óleo (COLLARD & BLIN, 2014).

A influência do tempo (120 e 180 min) no processo de formação de bio-óleo dentro dos mecanismos de pirólise termoquímica em reator de leito fixo não foi significativo ($p>0,05$). Pode se observar na Tabela 19 que o efeito da variação do tempo no processo foi (-0,35), de acordo com o modelo matemático é possível afirmar que o tempo teve influência negativo sobre o rendimento do bio-óleo. Demirbas (2007) relatou que a influência do tempo de residência no rendimento dos produtos é pequena, com uma ligeira diminuição no rendimento de bio-óleo e aumento do rendimento de carbonatação. Sabe-se que os rendimentos líquidos máximos podem ser obtidos com altas taxas de aquecimento, temperatura de reação elevada e com tempos de residência de vapor curtos para minimizar as reações secundárias (ALVAREZ et al. 2014). O efeito da taxa e da temperatura na formação de bio-óleo pode ser melhor compreendida na visualização do gráfico de superfície figura 22.

Com base nos coeficientes de regressão, com significância estatística, apresentados na Tabela 19 foi obtido o modelo matemático empírico (Equação 23), que correlaciona o rendimento em óleo, variável resposta, com as variáveis independentes.

$$\text{F.O (\%)} = 10,96 + 1,15 X_1 - 0,17 X_2 + 3,22 X_3 + 0,07 X_1 X_2 - 0,14 X_1 X_3 + 0,08 X_2 X_3 \quad \text{Eq. 23}$$

Onde:

X_1 : Taxa de aquecimento ($^\circ\text{C}/\text{min}$);

X_2 : Tempo de Pirólise;

X_3 Temperatura de pirólise.

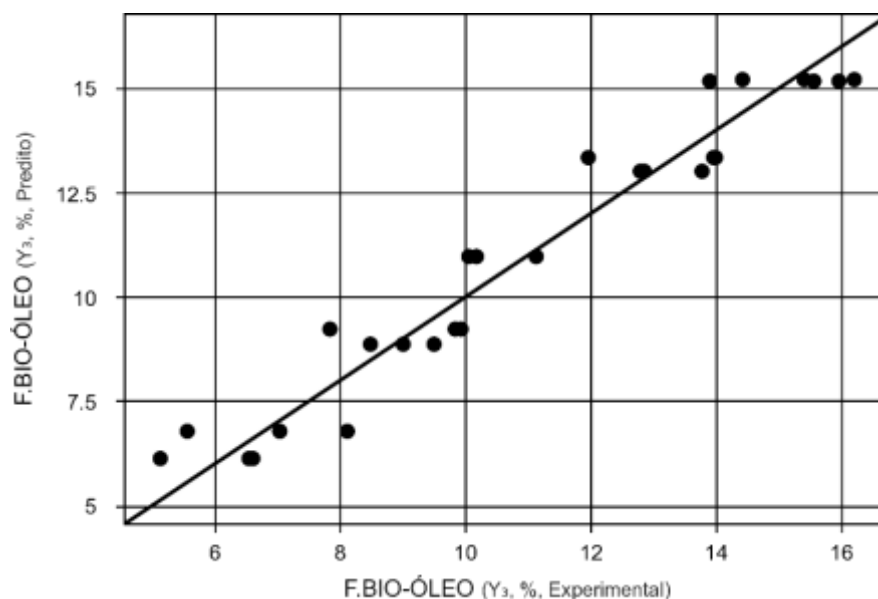
Posteriormente ao estudo dos coeficientes de regressão, foi realizado a análise de variância (ANOVA), Tabela 20, com aplicação do teste F, indicando uma boa concordância, sendo que a análise da estatística teste “F” apresentou valor de F calculado (55.401) maior que o F tabelado (2,66). Além disso, a regressão linear explica $R^2 = 94,32\%$ das variações entre os valores experimentais e os previstos pelo mesmo a um nível de significância de 95% ($p < 0,05$), validando o modelo matemático apresentado na Equação 23 indicando um bom ajuste do modelo justificado pela apreciável aglomeração dos pontos próximos da reta representativa que pode ser observado no gráfico de valores experimentais x valores preditos gerado pelo modelo (Figura 19).

Tabela 20: Análise de variância para os rendimentos de bio-óleo de pirólise de lodo.

F.V	S.Q	G.L	Q.M	F.calc.	p-valor
Regressão	281.926	6.000	46.988	55.401	0.00000
Resíduos	16.963	20.000	0.848		
Falta de Ajuste	0.985	2.000	0.492	0.555	0.58383
Erro Puro	15.978	18.000	0.888		
Total	298.889	26.000			

$R^2 = 94,32\%$ F tabelado (6 ; 18; 0,05) = 2,66

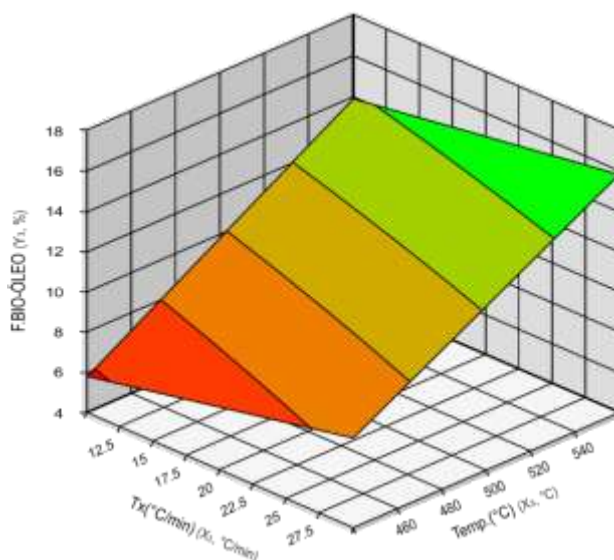
Figura 19: Representação dos valores experimentais e preditos pelo modelo matemático.



Portanto, os dados experimentais são bem representados pelo modelo ajustado, ou seja, o modelo obtido para as variáveis significativas pode ser utilizado para fins preditivos dentro do domínio dos parâmetros estudados. A máxima quantidade do bio-óleo foi obtida em condições de alta temperatura, maior taxa de aquecimento e menor tempo de residência, conforme observado na superfície de resposta gerada pelo modelo (Figura 20).

A figura 20 representa o diagrama de superfície correspondente ao modelo ajustado que estabelece a variação do teor de bio-óleo em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e da taxa de aquecimento ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Usando os resultados obtidos nos parâmetros planejados, observa-se que os resultados variam entre 5.12% e 16.20% correspondendo respectivamente aos experimentos 7 e 17 (Tabela 18). Através destes resultados, observa-se que a temperatura e a interação Taxa ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) x Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) foram significativos para o teor de bio-óleo gerado no processo de pirólise termoquímica.

Figura 20-Superfície de resposta para a obtenção de fração orgânica a partir da pirólise de lodo de esgoto de acordo a taxa ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) e a temperatura ($^{\circ}\text{C}$).



6.2 Influência dos parâmetros estudados no rendimento da fração sólida de LE

A Tabela 21 apresenta o efeito das variáveis independentes sobre o rendimento da fração sólida, para as condições experimentais utilizadas no planejamento DCC. A taxa

e temperatura apresentaram efeito significativo a 95% ($p < 0,05$) no rendimento da fração sólida.

Tabela 21 Tabela de coeficientes de regressão dos rendimentos da fração sólida.

FATORES	Efeitos	Erro P	T.calc.	p-valor ^A	Estimativa 95%		Coef.
					L. Inferior	L. Superior	
Média	61.88	0.27	231.11	0.00	61.32	62.44	61.88
Tx (°C/min)	-0.21	0.57	-0.38	0.71	-1.40	0.97	-0.11
T(min)	-2.10	0.57	-3.69	0.00	-3.28	-0.91	-1.05
Temp (°C)	-9.14	0.57	-16.09	0.00	-10.32	-7.95	-4.57
T (min) x Tx (°C/min)	-3.04	0.57	-5.36	0.00	-4.23	-1.86	-1.52
Temp (°C) x Tx °C/min	1.94	0.57	3.41	0.00	0.75	3.12	0.97
Temp (°C) x T(min)	-0.29	0.57	-0.51	0.61	-1.48	0.89	-0.15

^A significância estatística ($p < 0,05$).

O efeito negativo (-) da Temperatura (-9,14) sobre a massa de L.E inicial é claramente compreendida quando comparamos os resultados dos experimentos 01 -30 e 13 – 15 (Tabela 18). A redução da fração sólida com a variação da temperatura 450 – 550°C no mecanismo de pirólise termoquímica para Aysu & Kuçuk (2014), é devido à maior decomposição primária da biomassa ou à decomposição secundária do resíduo de carvão, levando às maiores conversões com o aumento da temperatura.

O efeito da taxa de aquecimento (-0.21) sobre a redução do volume do lodo de esgoto doméstico foi inferior ao efeito da interação T (min) x Tx (°C/min) (-3,04). No entanto, segundo Aysu & Kuçuk (2014), a redução do volume do L.E é influenciado pela taxa de aquecimento, uma vez que, quanto maior o fluxo de calor, maior é a despolimerização do material sólido e sua conversão em compostos voláteis.

Com os coeficientes de regressão, obtidos a partir da matriz codificada, foi possível escrever o modelo ajustado que descreve a obtenção da fração sólida no processo de pirólise do L.E, conforme Equação 24. Os efeitos da média (61,88) e da Temperatura (-0,11), Tempo (-1,05), T (min) x Tx (°C/min(-1,52) e Temp (°C) x Tx (°C/min (0,97) foram significativos a um nível de 95% de confiança, conforme destacados na Tabela 21.

$$F.S (\%) = 61,88 - 0,11 X_1 - 1,05 X_2 - 4,57 X_3 - 1,52 X_1 X_2 + 0,97 X_1 X_3 - 0,15 X_2 X_3 \quad \text{Eq. 24}$$

Onde:

X_1 : Taxa de aquecimento (°C/min);

X_2 : Tempo de Pirólise;
 X_3 Temperatura de pirólise.

A ANOVA desenvolvida para avaliar a confiabilidade do modelo matemático (Eq. 24) está descrita na Tabela 22. A aplicação do teste F, indicou uma boa concordância, apresentando um F calculado de (51,18), maior que o F tabelado (25,4) para um ($p < 0,05$).

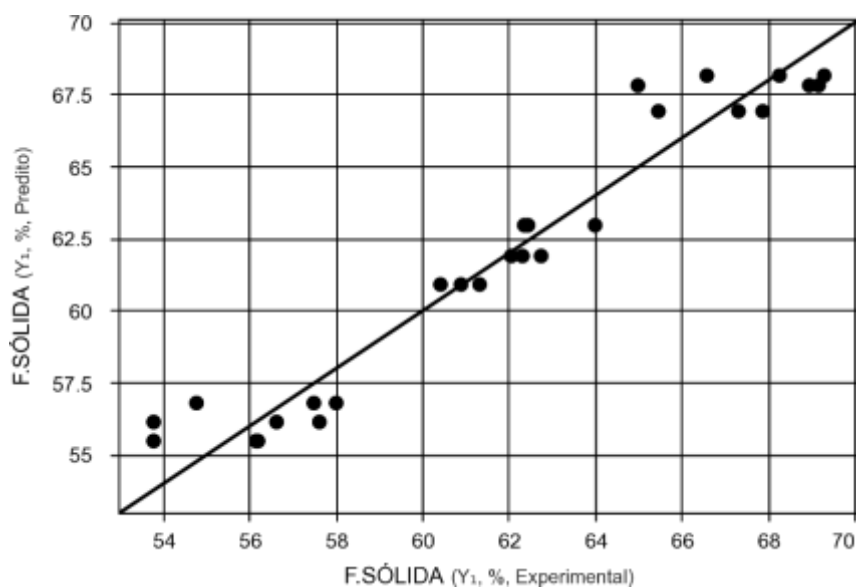
Tabela 22: Análise de variação (ANOVA), dos rendimento da fração sólido da pirólise do LE.

F.V	S.Q	G.L	Q.M	F,cal	p-valor
Regressão	589.67	6.00	98.28	51.18	0.00
Resíduos	38.41	20.00	1.92		
Falta de Ajuste	1.07	2.00	0.54	0.26	0.77
Erro Puro	37.33	18.00	2.07		
Total	628.07	26.00			

$R^2 = 93,99\%$ F tabelado (6; 18; 0,05) = 2,66

O coeficiente R^2 obtido pela regressão foi de 0,9399, indicando um bom ajuste do modelo justificado pela apreciável aglomeração dos pontos próximos da reta representativa que pode ser observado no gráfico de valores experimentais x valores preditos gerado pelo modelo (Figura 21).

Figura 21: Representação dos valores experimentais e preditos pelo modelo matemático.



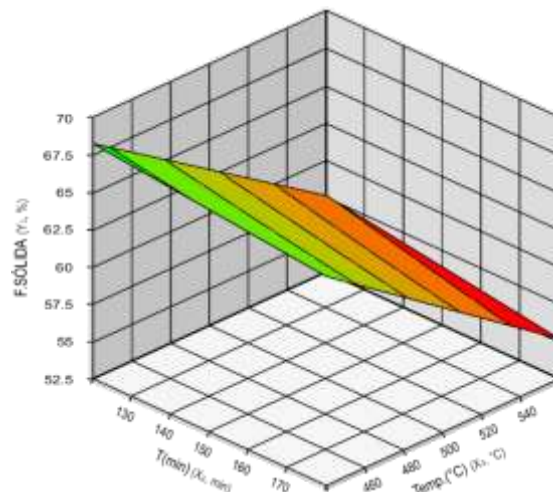
Para confirmação da significância dos parâmetros do modelo pela análise da ANOVA (Tabela 22), foi realizado teste F. Para ser significativo estatisticamente, os valores de F obtidos da regressão deve ser maior que o valor de F tabelado (RODRIGUES & LEMMA, 2009)

O valor de F calculado foi determinado pela expressão, $F_{\text{calculado}} = \text{Quadrado médio regressão} / \text{Quadrado médio erro}$. Comparando o valor de F calculado (51.18) para a regressão com o valor de F tabelado ($F_{\text{tab}} = 2,66$), verifica-se uma regressão significativa.

Portanto, os dados experimentais são bem representados pelo modelo ajustado, ou seja, o modelo obtido para as variáveis significativa pode ser utilizado para fins preditivos dentro do domínio dos parâmetros estudados. A máxima quantidade da fração sólida foi obtida em condições de baixa temperatura, menor taxa de aquecimento e menor tempo de residência, conforme observado na superfície de resposta gerada pelo modelo (Figura 22).

A figura 22, representa, na forma de gráficos de superfície de resposta, a variação da fração sólida gerada nos experimentos de pirólise em função do tempo de pirólise (min) e da Taxa de aquecimento($^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Observa-se que o tempo e a temperatura tiveram participação significativa na redução do teor de sólido, variando entre 51,91% a 65,04%, (Figura 22). A produção da fração sólida esperada é que esta fosse a menor possível, objetivando a máxima conversão do material do lodo em bio-óleo.

Figura 22: Superfície de resposta para a obtenção de fração sólida a partir da pirólise de lodo de esgoto doméstico, com as variáveis tempo (min) e temperatura ($^{\circ}\text{C}$).



O decréscimo na fração sólida à 550°C pode ser atribuído ainda, a um aumento da volatilização, assim como pode ser atribuído a possível gaseificação parcial do resíduo de carbono (FONTS et al. 2009).

7.0 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICO-QUÍMICA DO BIO-ÓLEO

7.1 Corrosividade, pH, densidade, viscosidade, Umidade, PCS e PCI

Os resultados obtidos para os testes de corrosividade ao cobre mostraram que nenhuma amostra de bio-óleo testada (Tabela 23) influenciou de maneira significativa este parâmetro. O resultado para as amostras testadas, quando se comparou a lâmina de cobre com a escala padrão ASTM D130 o resultado obtido foi 1b (Tabela 23). Isto significa que o bio-óleo de lodo de esgoto doméstico não é corrosivo. Este resultado mostra que o bio-óleo de lodo de esgoto da ETE-Prata, em termos de corrosão, é melhor que o bio-óleo de biomassa vegetal, pois materiais de níquel ou a base de níquel não resiste à corrosão pelo bio-óleo oriundo de biomassa vegetal (OASMAA & PEACOCKE, 2001).

Os resultados da viscosidade, densidade, pH, valor calorífico e análise elementar de bio-óleo são descritos na Tabela 23.

Tabela 23: Características químicas e físico-químicas do bio-óleo de pirólise de lodo.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Temperatura (°C)	450	450	450	450	550	550	550	550	500
Tempo (min)	180	180	120	120	180	180	120	120	150
Taxa (°C/min)	30.	10	30	10	30	10	30	10	20
pH(29°C)	7.66	8.07	9.68	8.61	8.57	9.58	8.89	8.580	8.58
D. Padrão	0.64	0.69	0.84	0.75	0.72	0.79	0.65	0.716	0.70
Densidade (g/cm ³)	0.99	0.97	0.99	0.98	0.98	0.98	0.99	0.98	0.98
D. Padrão	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.008	0.02
Viscosidade (mm ² /s)	55.47	56.40	56.33	56.37	53.37	55.37	56.30	55.76	54.27
D.Padrão	0.06	0.26	0.06	0.12	0.25	0.12	0.27	0.66	0.25
Umidade (%mm)	5.68	3.92	6.48	4.52	3.84	2.84	4.08	5.17	3.59
D.Padrão	0.59	0.50	0.49	0.62	0.69	0.49	0.59	0.53	0.62
Corrosividade	1b	1b	1b	1b	1b	1b	1b	1b	1b
PCS (MJ/kg)	34.89	37.96	31.37	34.89	33.25	35.56	34.25	35.27	37.67
D.Padrão	1.12	0.53	0.99	1.13	1.42	1.22	1.61	1.11	0.54

Uma das principais propriedades do bio-óleo, que necessita de grande atenção, é o pH. O pH das amostras de bio-óleo obtidas nessa pesquisa variou de 7,66 a 9,68 correspondendo respectivamente aos experimentos 1 e 3, Sendo classificado como alcalina. Fato confirmado por Alvarez et al. (2016), que relataram que o bio-óleo de LE tem uma natureza alcalina com valores de pH entre 8 -10. Gopakumar et al. (2015), obtiveram bio-óleos de lodo com pH em torno de 9. Kaminsky & Kummer (1989), estudaram a influência da temperatura no rendimento das frações de pirólise em reator de leito fluidizado, com lodo de esgoto digerido, e obtiveram bio-óleo alcalino (pH entre 9,5 -9,9).

Um pH de natureza alcalina das frações orgânicas (bio-óleo) (Tabela 23) contrasta com o bio-óleo ácido derivado da biomassa. Ren et al. (2017), estudaram pirólise de madeira de pinho e da casca, para investigar o efeito da relação de mistura sobre o rendimento e as propriedades do bio-óleo obtiveram uma fração líquida orgânica ácida (pH entre 2,5 – 2,9), característico de bio-óleo produzido a partir de biomassa lignocelulósica (pH entre 2 – 3). Isto evidencia a diferença entre o bio-óleo de pirólise de lodo e de material lignocelulósico, provavelmente devido à presença de compostos contendo nitrogênio no bio-óleo de pirólise de biomassa lignocelulósica.

Segundo Zhang et al. (2011), o pH de bio-óleo proveniente de materiais lignocelulósicos e outras biomassas é baixo devido à presença de ácidos carboxílicos principalmente o acético e o fórmico. A mistura desses ácidos com a água é a principal responsável pela corrosividade dos líquidos pirolíticos, especialmente em elevadas temperaturas.

A densidade do bio-óleo obtido de lodo de esgoto doméstico, variou entre 0,99 a 0,98 g/cm³ Valor bem próximo ao encontrado em bio-óleo de lodo da indústria petroquímica por Vieira (2004), 0,96-0,97 g.cm⁻³ e inferior ao determinado por Pedroza et al. (2011), 1,05-1,09 g.cm⁻³ em bio-óleo de lodo doméstico anaeróbio. Alexandre (2013), divulgou densidade de bio-óleo de pirólise catalítica de lodo que variou de 0,97 a 0,99 g/cm³. Olarte et al. (2016), relataram densidade para bio-óleo de pirólise que variou entre 0,86 – 84g/cm³. A diferença na composição química pode ser a causa das diferentes densidades. No caso de bio-óleo de lodo petroquímico é de se esperar uma densidade menor, pois os hidrocarbonetos são maioria na composição do bio-óleo. Já no

bio-óleo de lodo de esgoto doméstico há muitos ácidos graxos e um percentual pequeno de organoclorados que influenciam no aumento da densidade.

Os valores de viscosidade do bio-óleo estudado variou entre 56,40 cSt e 53,37 cSt (Size 200) (Tabela 23). A variação dos valores de viscosidade das amostras de bio-óleo obtidas neste estudo podem estar associados a presença de água 6,48% a 2,84% no bio-óleo, mas também ao longo espaço de tempo entre pirólise e análise das amostras.

O poder calorífico superior das mostras de bio-óleo, obtido de lodo utilizado nesse estudo, variou entre 31,37 – 37,82 Mj/kg, com média de 35,14 Mj/kg. Semelhante ao resultado divulgado por Dominguez et al. (2006), obtiveram 36,42 Mj/kg para o bio-óleo de lodo aeróbio e 14,68% inferior ao resultado divulgado por Vieira et al. (2009), para o bio-óleo de pirólise de lodo de indústria petroquímica, 40,30 Mj/kg. Segundo Azuara et al. (2015), levando em consideração os maiores valores de poder calorífico do bio-óleo de pirolise de lodo (43,1 Mj/ kg e 33,6 Mj/ kg), a energia que poderia ser recuperada a partir de 1 Tonelada (T) de lodo seco em bio-óleo de pirólise seria de 3,8 GJ.

7.2 COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DO BIO-ÓLEO

Como pode ser visto na Tabela 24 os conteúdos de Carbono (C), Hidrogênio (H) e Oxigênio (O), respectivamente, as razões molares H/C e O/C, dos bio-óleos. Contudo, os teores de O, H e C dos bio-óleos diferiram entre experimentos. O maior teor de C do bio-óleo (73,31%) ocorreu no exp: 8 (5,4%), acima do rendimento médio geral (69,33%). Malins et al. (2015), obtiveram bio-óleo de pirólise com 66,03% de Carbono. Xiu et al. (2010), pesquisando pirólise de estrume de suíno, obtiveram bio-óleo com 72,58% de Carbono.

O maior teor de H (9,94%) e O (14,92%) de bio-óleo ocorreram respectivamente nos exps. 01 e 07 (tabela 37). Aboulkas et al. (2017) pesquisaram pirólise de algas em reator de leito fixo e obtiveram bio-óleo com teor de H: 5,81% e teor de O: 37,2%. Alvarez et al. (2016) divulgaram Análise elementar do bio-óleo de pirólise rápida de LE com teor de H: 8,8%) e teor de O: 40,5%. Os dois estudos respectivamente, algas e LE, apresentaram teor de H inferior e o teor de O foi superior ao conteúdo descrito nos exp

01 e 07 (Tabela 24). Este resultado é desejável, considerando que o alto teor de oxigênio, quando não removido, reduz o poder calorífico do bio-óleo e limita seu potencial para aplicações em motores e turbinas (ARAZO et al. 2017).

De acordo com Vassilev et al. (2010), citado por Morgano et al. (2017), o bio-óleo de pirólise tem baixo teor de oxigênio, quando comparado com o da biomassa lignocelulósica, principalmente por causa da composição original da matéria-prima (algas). Além disso, o conteúdo reduzido de oxigênio, em comparação com o bio-óleo de pirólise rápida, o tempo de residência mais longo da fase gasosa, bem como o fluxo do gás de arraste associado a alta temperatura, favorece as reações secundárias homogêneas e heterogêneas, o que leva a um aumento dos gases permanentes e da água, bem como a uma redução do teor orgânico condensado (Chen et al. (2011) Os baixos níveis de oxigênio e alto teor de nitrogênio influenciam o valor do pH do bio-óleo de pirólise. Nossas medidas mostraram a natureza alcalina do óleo de pirólise das lamas de esgoto, com valores de pH na faixa de 7,66 – 9,68(Tabela 34). Estes resultados estão de acordo com os divulgados por Fonts et al. (2009), e Morgano et. al. (2017).

A fração de bio-óleo gerada nos exps 01 e 07(Tabela 24), destacaram-se por seus teores de Carbono e Hidrogênio elevados e seu baixo conteúdo de Oxigênio que é menor que o teor de oxigênio da biomassa de origem (O: 24,77%) (Tabela 07)

Tabela 24: A composição elementar e as razões H / C e O / C obtidas de bio-óleo.

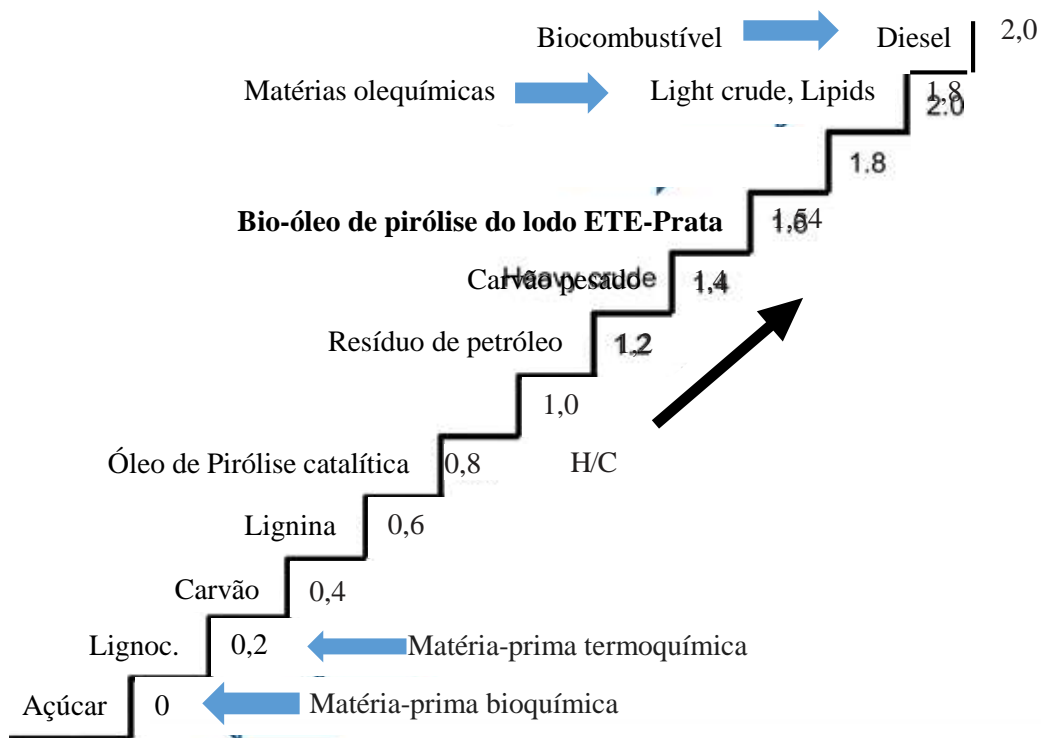
Exp	Parâmetros		N	C	H	S	O	H/C	O/C	F.M
01	500-150-20	M	4.64	70.28	9.94	1.46	9.39	1.70	0.10	CH _{1,70} N _{0,06} O _{0,10}
		D. P	0.56	1.00	0.96	0.49	0.87	0.18	0.01	
02	550-120-10	M	4.25	71.75	8.69	1.31	9.72	1.45	0.10	CH _{1,45} N _{0,05} O _{0,10}
		D. P	0.05	0.32	0.03	0.13	0.45	0.00	0.01	
03	550-120-30	M	4.22	69.74	8.52	1.09	12.15	1.47	0.13	CH _{1,47} N _{0,05} O _{0,13}
		D. P	0.46	2.87	0.43	0.09	3.77	0.02	0.05	
04	550-180-10	M	6.44	69.80	8.64	1.24	9.60	1.49	0.10	CH _{1,49} N _{0,08} O _{0,10}
		D. P	1.70	0.52	0.06	0.02	2.28	0.00	0.03	
05	550-180-30	M	7.53	65.21	8.16	1.25	13.57	1.50	0.16	CH _{1,50} N _{0,10} O _{0,16}
		D. P	0.52	4.74	0.63	0.08	5.85	0.01	0.08	
06	450-120-10	M	7.99	67.46	8.32	1.13	10.82	1.48	0.12	CH _{1,48} N _{0,10} O _{0,12}
		D. P	0.89	1.73	0.19	0.01	2.27	0.01	0.03	
07	450-120-30	M	5.68	66.14	7.94	1.03	14.92	1.44	0.17	CH _{1,44} N _{0,07} O _{0,17}
		D. P	0.74	1.11	0.14	0.01	0.59	0.01	0.01	
08	450-180-10	M	4.92	73.31	8.85	1.17	7.47	1.45	0.08	CH _{1,45} N _{0,06} O _{0,08}

		D. P	0.22	1.24	0.15	0.01	1.62	0.00	0.02	
09	450-180-30	M	4.61	70.29	8.69	1.20	10.92	1.48	0.12	$\text{CH}_{1,48}\text{N}_{0,06}\text{O}_{0,12}$
		D. P	0.02	0.91	0.09	0.05	1.08	0,00	0.01	

Conforme a Tabela 24, razões molares H/C e O/C dos bio-óleos variaram, respectivamente, entre 1,44 a 1,70 e entre 0,08 a 0,17. Do ponto de vista da sua aplicação como combustível, é interessante que o bio-óleo tenha elevadas razões H/C e reduzidas razões O/C. Uma vez que essas razões molares estão correlacionadas à disponibilidade de energia, a correlação entre esses parâmetros (razão molar e poder calorífico) foi estudada anteriormente por Jenkins et al. (1998). Gañán et al. (2006), relataram que o poder calorífico de um combustível está intimamente relacionado com esses parâmetros. As altas proporções de H e / ou O, em comparação com C, reduzem o poder calorífico do combustível, devido à menor energia contida nas ligações C-O e C-H do que nas ligações C-C.

A composição química média do bio-óleo analisado é $\text{CH}_{1,54}\text{N}_{0,07}\text{O}_{0,12}$. Com base no esquema da figura 23, o bio-óleo é caracterizado por um baixo teor de oxigênio com uma relação H/C superior ao bio-óleo de pirólise catalítica, resíduo de petróleo e ao carvão pesado (H/C:1,4) e inferior ao biodiesel.

Figura 23: Esquema de níveis de energia, combustível em função da razão H/C.



Fonte: Esquema adaptado de Gañán et al. (2006).

Conforme Figura 24, que relaciona a composição química e físico-química dos extratos, dos produtos da pirólise (bio-óleo e fração sólida) e da biomassa de origem (Lodo da ETE-Prata), pode se observar que o rendimento de cinza da fração sólida foi maior do que a biomassa, devido à perda dos voláteis de L.E de origem.

Figura 24: Análise da composições elementares ext. hexânico, metanólico, o bio-óleo, a fração sólida e biomassa de lodo.

Lodo – ETE-Prata			
C : 27,52%			
N : 4,67%			
H : 4,19%			
S : 3,64 %			
O : 24,77%			
Tcz: 35,21%			
PCS: 14,26 Mj/kg			
Pirólise termoquímica		Extração S x L	
Bio-Óleo	Fração sólida	Ext. metanólico	Ext. hexânico
C : 69,33 %	C : 21,62 %	C : 63,05 %	C : 70,77 %
N : 5,59 %	N : 3,91 %	N : 5,49 %	N : 1,42 %
H : 8,64 %	H : 0,84 %	H : 10,37 %	H : 11,01 %
S : 1,21 %	S : 5,71 %	S : 3,29 %	S : 3,22 %
O : 10,96	O : 6,8 %	O : 17,81 %	O : 13,58 %
Tcz: 4,26 %	Tcz: 61,12%	PCS 31,20 Mj/kg	PCS: 35,87 Mj/kg
PCS:35,01 Mj/kg	PCS: 8,94 Mj/kg		

O teor de cinzas aumentou para 61,12% m/m devido ao alto grau de devolatilização produzido pela pirólise. Segundo Leng et al. (2015), o alto rendimento de cinza da fração sólida derivada de lodo, pode ser atribuído à grande quantidade de elementos metálicos e óxidos metálicos presente no lodo. Devido ao alto teor de cinzas, a fração sólida deve ser classificado como combustível de baixo grau de poder calorífico. O teor de carbono foi ligeiramente inferior à matéria orgânica de origem.

Além disso, a relação molar H/C reduziu, o que sugere uma natureza aromática da matriz orgânica carbonosa de lodo de esgoto (Ábrego et al. 2009). A fração sólida indica um carvão com uma fração orgânica aromática em que a quantidade de enxofre aumentou, enquanto as quantidades de nitrogênio e oxigênio reduziram em relação aos valores do lodo de esgoto inicial (DOMÍNGUEZ et al. 2006).

Na composição elementar do bio-óleo os teores de C, H, N foram superiores aos valores apresentados na biomassa de origem. Já os teores de O e S foram inferiores aos resultados apresentados na biomassa de origem. O menor conteúdo de Oxigênio favoreceu a redução da razão O/C o que contribuiu para a elevação do poder calorífico do bio-óleo. O valor de aquecimento mais elevado determinado no padrão ASTM D 240, indica que o valor calorífico do bio-óleo é relativamente inferior ao dos combustíveis petrolíferos (40 MJ kg^{-1}) (ATES et al. 2006), Alvarez et al. (2016), obtiveram razão de (O/C entre 0,68 e 0,73) e Pokorna et al. (2009) estudaram lodo de diferentes ETEs e encontraram razão de (O/C entre 0,07 a 0,26).

7.3 ANÁLISE TÉRMICA DO BIO-ÓLEO DE PIRÓLISE DO LODO

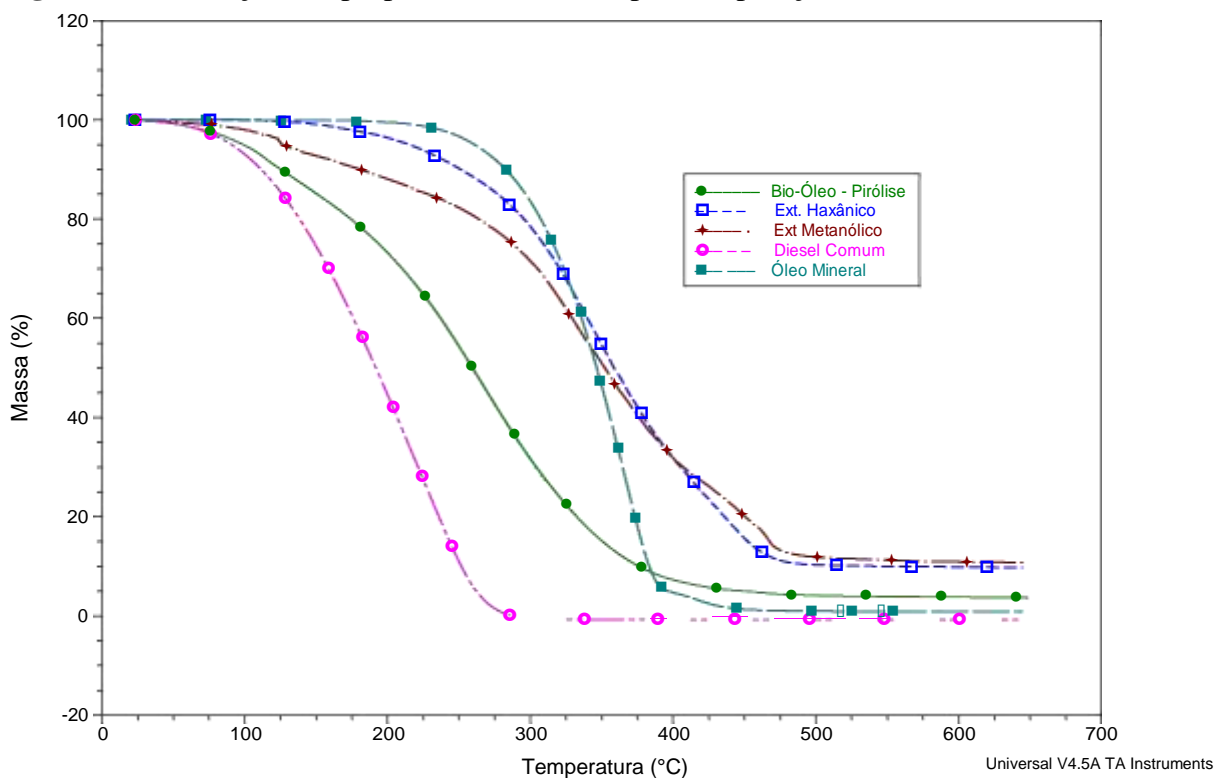
O comportamento da evaporação e a distribuição do ponto de ebulição dos bio-óleos produzidos por pirólise termoquímica foi estimada utilizando análise Termogravimétrica (TGA) em atmosfera de nitrogênio. Para comparar bio-óleos com fluxos de refinaria clássicos, as TGAs do petróleo pesado iraquiano (BARNETO et al. 2015), óleo diesel (HASHIMOTO et al. 2015), bem como um óleo de ciclo leve e um gásóleo pesado brasileiros (GONÇALVES et al. 2006) em muitos casos são comparados no mesmo gráfico como apresentado na Figura 25.

De acordo com Huang et al. (2014) a TGA aplicada na destilação simulada pode ser considerada como um processo de "destilação" em escala de bancada. Embora seja provável que haja alguma degradação térmica, a curva TGA fornece uma estimativa da área de ponto de ebulição dos bio-óleos (ZHOU et al. 2012). De acordo com Qiang et al. (2008) as quantidades totais de produtos voláteis liberados da decomposição de bio-óleos concordariam bem com o conteúdo de compostos químicos apresentando pontos de ebulição na faixa correspondente.

As curvas da Análise termogravimétrica (TGA)/Análise Térmica Diferencial (DTA) do bio-óleos de pirólise, Ext. Metanólico, Ext. Hexânico, Diesel e Óleo mineral (comercial) obtidos em diferentes meios físicos e químicos, estão representadas na figura 25. Os óleos e bio-óleos foram aquecidos de 25°C a 650°C sob uma atmosfera inerte, resultando em uma perda em massa que variou (Entre 92 – 98%) como

representado. Na figura 25, observa-se que a curva TGA do bio-óleo de pirólise se assemelha à curva do Diesel, e a curva dos extratos se assemelha à do Óleo mineral. Estes compartilham uma propriedade comum, pois são todos ricos em compostos de alto ponto de ebulição.

Figura 25: Avaliação das propriedades térmicas por comparação da Curva TGA.



A tabela 25 lista a distribuição do ponto de ebulição dos óleos, bio-óleo e extratos. Os extratos Metanólico e Hexânico extraído da biomassa de lodo seco apresentam estabilidade térmicas diferentes. Os compostos apolar apresentou perda de massa reduzida (TG) no intervalo de 25 a 150°C a faixa onde o composto tem estabilidade térmica semelhante ao Óleo mineral(lubrificante). Para 57,93% da massa do extrato hexânico o ponto de ebulição está na faixa de 350°C a 500°C correspondendo a 45,97% óleo mineral e 39,04% do extrato metanólico.

Tabela 25: Distribuição dos pontos de ebulição de óleo e bio-óleo por faixa temperatura.

Bio-óleos	Faixa de ponto de ebulição(°C)					
	25 - 150	150 - 200	200 - 250	250 - 350	350 -500	>500
Bio-óleo de pirólise	14,79%	15,23%	18,96%	39,06%	10,92%	0,31%
Ext. Hexânico	0,89%	2,85%	10,79%	17,22%	57,93%	0,41%
Ext. Metanólico	7,23%	4,68%	5,87%	31,28%	39,04%	0,95%
Diesel comum	25,09%	30,07%	34,15%	11,28%	0,09%	0,02%
Óleo-mineral	0,06%	0,40%	2,88%	49,70%	45,97%	0,08%

Pode-se averiguar na tabela 25 que o processo de pirólise reduziu o ponto de ebulição dos compostos polares e apolares presente nos extratos. O bio-óleo obtido por pirólise do lodo tem grande fração que é destilável em temperatura inferior a 250°C, representando 45,38%, muito superior ao extrato metanólico (17,78%), hexânico (14,53%), óleo mineral (3,34%) e inferior ao Diesel comum (89,31%), o que indica que existem mais compostos com menor peso molecular no bio-óleo de pirólise em relação aos extratos obtidos do LE. Além disso, os resultados representados na tabela 38 também demonstram que o bio-óleos de pirólise ainda contêm uma certa quantidade de compostos de alto ponto de ebulição (>350°C) o que indica compostos de alto peso molecular compatível com os extratos hexânico, metanólico e óleo mineral. Constatou-se para bio-óleo de pirólise que 85,04% da sua massa tem peso molecular semelhante ao Diesel comum, ou seja, pode ser classificada por fração leve com ponto de ebulição (<350°C), o que indica que o bio-óleo de pirólise de LE tem potencial para separação unitária e produzir combustíveis e produtos químicos.

8.0 CONCLUSÃO.

O lodo de esgoto doméstico da ETE-Prata, seco em leito de secagem natural usado nesse trabalho mostrou ser uma matéria-prima viável para aproveitamento energético. O alto teor de cinzas (Tcz) e o baixo teor de carbono fixo (Tcf) o descredencia para queima direta. No entanto, o alto teor de voláteis (Tv) e o bom PCS (14,26Mj/kg) o qualifica para o processo de pirólise.

As análises de caracterização TGA (pirólise) do lodo foram de grande importância para avaliar o potencial de pirólise deste resíduo, além de contribuir para a definição de

algumas variáveis importantes do processo como os intervalos experimentais de temperatura, taxa e tempo.

A taxa de aquecimento, a temperatura de pirólise tiveram efeitos significativos na formação de voláteis. O tempo de pirólise tem efeito positivo sobre a redução da fração sólida e negativo sobre o rendimento do bio-óleo.

A utilização do DCC no processo de produção de bio-óleo por pirólise termoquímica de LE em reator de leito fixo apresentou eficiência evidenciando que é possível otimizar o processo de pirólise. O maior rendimento foi obtido para os parâmetros: taxa 30°C / min, tempo:120 min e temperatura 550°C, com rendimento variando (entre 16,20% e 14,43%). As diferenças no controle das condições operacionais do reator contribuíram para este rendimento. A modelagem matemática mostrou que o modelo aplicado neste estudo representou bem os dados experimentais, podendo ser aplicado para um futuro da planta de pirólise.

O uso do processo de pirólise como alternativa de utilização para o LE apresentou resultado promissor para a utilização do bio-óleo e fração sólida como fonte alternativa para a produção de combustíveis. Os resultados das Análises Termogravimétricas (TGA) mostraram que os bio-óleos continham uma quantidade considerável de componentes leves, com ponto de ebulição < 350°C.

9.0 REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

1. ABNT NBR 10004:2004, Resíduos sólidos – Classificação. ed. 2, p. 71, 31/05/2004.
2. ÁBREGO J. , ARAUZO J. , SANCHEZ JL , GONZALO A. , CORDERO T.,RODRIGUEZ-J. MirasolMudanças estruturais do char de lama de esgoto durante a pirólise do leito fixo **Ind. Eng. Chem. Res.** , 48 (2009) , pp. 3211 – 322
3. ALEXANDRE, G. P. Avaliação da produção de Bio-óleo por Termocatálise com óxido de cálcio de lodo de esgoto doméstico. 2013. 124 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia). **Universidade Federal do Tocantins, Palmas**, 2013.
4. ALIAKBARI, Z.; YOUNESI, H.; GHOREYSHI, A. A.; BAHRAMIFAR N.; HEIDARI, A. Production and characterization of sewage-sludge based activated carbons under different post-activation conditions. **Waste and Biomass Valorization**. v.10, p. 1-13, 2017.

5. ANDREOLI, C. V.; VON SPERLING, M.; FERNANDES, F. Lodo de esgotos: tratamento e disposição final. 2. ed. Belo Horizonte: **Editora UFMG**, 2014.
6. BARNETO A. G., CARMONA, J.A. , BARRÓN,A. Thermogravimetric monitoring of crude oil and its cuts in an oil refinery **Energy Fuels**, 29 pp. 2250-2260 ano 2015,
7. BARROSO, R. A. Consumo de lenha e produção de resíduos de madeira no setor comercial e industrial do distrito federal. 2008. 65 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais), Departamento de Engenharia Florestal, **Universidade de Brasília, Brasília, DF**
8. BATISTA, L. F. Lodos gerados nas estações de tratamento de esgotos no distrito federal: um estudo de sua aptidão para o condicionamento, utilização e disposição final. 2015, 210p Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos - Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia. Departamento de Engenharia Civil e Ambiental **PACHECO, F. Energias Renováveis: breves conceitos. Conjuntura e Planejamento, Salvador: SEI, n.149, p.4-11, Outubro/2006.**
9. BELO, P. S. F.; SERRA, J. C. V.; QUEIROZ, S. C. B.; PICANÇO, A. P. Resíduos gerados em estação de tratamento de água no município de Palmas/to: caracterização e tratamento. **Revista de Engenharia e Tecnologia**.v. 8, 2016.
10. BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. Impacto ambiental do uso do LE. Jaguariuna, SP: **Embrapa Meio Ambiente**, 2000. 312p.
11. BITTENCOURT S., SERRAT B. M., ANDREOLI C. V., MOURA E. N., TOGNY F. L., SILVA L.A. T. P. Lodo de esgoto submetido ao revolvimento: efeito sobre sólidos totais, pH e ovos viáveis de helmintos. **Rev. Acad., Ciênc. Agrár. Ambient.**, Curitiba, v. 11, Supl.1, p.191-200, ano :2013
12. BORGES, F.; SELLIN, N.; MEDEIROS, S. H. W. Caracterização e avaliação de lodos de efluentes sanitário e Industrial como biomassa na geração de energia. **Ciência & Engenharia**, v. 17, n. 1/2, p. 27 – 32, 2008.
13. BRAGA, J. K.; MOTTERAN, F.; MACEDO, T. Z.; ET AL. Biodegradation of linear alkylbenzenesulfonate in commercial laundry wastewater by anaerobic fluidized bed reactor. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*. 50, p.946-957. 2015.
14. BRASIL. MME - Ministério das Minas e Energia. BEN - Boletim mensal dos combustíveis renováveis, Edição nº 96 ,Fevereiro/2016
15. CAI, L.; CHEN, T. Bin; GAO, D.; YU, J. Bacterial communities and their association with the bio-drying of sewage sludge. **Water Research**. v. 90, p. 44–51, 2016.

16. CAMPREGHER, N. Estudo da viabilidade da incorporação do lodo da estação de tratamento de efluentes da indústria de papel, celulose e aparas em material cerâmico. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química – **Universidade Federal de Santa Catarina**, Florianópolis, 2005.
17. CHANNIWALA, S.A. , PARIKH, P.P. Uma correlação unificada para estimar HHV de combustíveis sólidos, líquidos e gasosos. **Energy Fuels** , vol 81 , pp. 1051 – 1063, 2002.
18. CONSEMA. Conselho Estadual do Meio Ambiente. Resolução nº 02. Dispõe de norma sobre o licenciamento ambiental para co-processamento de resíduos em fornos de clínquer. **Publicação DOE**: 12/05/2000.
19. CONTIN, M.; GOI, D.; DE NOBILI, M. Land application of aerobic sewage sludge does not impair methane oxidation rates of soils. **Science of the total environment**, v. 441, p. 10-18, 2012.
20. CORREIA, L. A. R. Estudo do processo de pirólise para o aproveitamento sustentável de lodo digerido doméstico. 2013, 140p. Dissertação (Mestrado em Agroenergia). **Universidade Federal do Tocantins**, Palmas, 2014.
21. COSTA, D. C.; COSTA, H. S.; ALBUQUERQUE, T. G.; RAMOS, F.; CASTILHO, M. C.; SANCHES-SILVA, A. Advances in phenolic compounds analysis of aromatic plants and their potential applications. **Trends Food Science & Technology**, n. 45, p. 336 – 354, 2015.
22. DUAN, F.; ZHANG, L.; SUN, X; HUANG, Y. Comparison of thermal behavior for modified calcium magnesium acetate blended separately with peanut shell and sewage sludge at different atmospheres. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v.127, p 2417-2425, 2017.
23. FERREIRA, I. T. M. SCHIRMER, W. N. MACHADO, G. O. GUERI, M.V. D. Estimativa do Potencial Energético de Resíduos Celulósicos de Fabricação de Papel Através de Análise Imediata. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 3, p. 284- 297, 2014
24. FLORÊNCIO, T. M.; MALPASS, G. R. P. A brief explanation about environmental licenses in Brazil. The Nexus – **American Chemical Society**. 2014.
25. GÓMEZ, N. R., QUISPE, V., ÁBREGO, J., MARTÍNEZ, M. A., MURILLO, M. B., GEA, G. Co-pyrolysis of sewage sludge and manure. **Waste Management** N° 59, p 211–221 – 2017.
26. GONÇALVES, L. F. S. Caracterização físico-química do biossólido como potencial energético. 2016. 57 f. Dissertação (Mestrado). **Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri**, Diamantina, 2016.

27. HASHIMOTO N. , NOMURA H. , SUZUKI, M. i, MATSUMOTO T., NISHIDA H. , OZAWA Y. Evaporation characteristics of a palm methyl ester droplet at high ambient temperatures **Fuel**, 143 pp. 202-210 Ano 2015
28. HERNANDO, H; FERMOSO, J; MORENO, I; CORONADO, J. M.; SERRANO, D. P.; PIZARRO, P. Thermochemical valorization of camelina straw waste via fast pyrolysis. **Biomass Conv. Bioref.**, 2017.
29. LEITE, E. R. S. , PROTÁSIO, T. P. , ROSADO, S. C. S., TRUGILHO P. F. , VALLE M. L. A. , SIQUEIRA H. F. Composição química elementar da madeira e do carvão vegetal de coffee arabica para uso bioenergético. **Coffee Science, Lavras**, v. 10, n. 4, p. 537 - 547, out./dez. 2015
30. LI, L.; REN, Q.; WANG, X.; LI, S.; LU, Q. Received: TG-MS analysis of thermal behavior and gaseous emissions during co-combustion of straw with municipal sewage sludge. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v. 118, p.17-46, 2014.
31. LIU YP, LI JG. , ZHAO YF., WU YN., ZHU LY., Determinação rápida de éteres difenólicos polibromados (PBDEs) em peixe utilizando extração líquida pressurizada seletiva (SPLE) combinada com cromatografia em permeação de gel automatizada em linha cromatografia em massa de espectrometria de massa (GPC-GC / SENHORA) **Food Addit. Contam. Parte A-CH** , Vol: 26 , pp.1180 – 1184 Ano 2009
32. LIU, X. *et al.*, Metal sorption on soils as affected by the dissolved organic matter in sewage sludge and the relative calculation of sewage sludge application. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, p. 399–407, 2007.
33. MALINS, K. KAMPARS, V. BRINKS, J. NEIBOLTE, I. MURNIEKS, R. KAMPARE, R. Bio-oil from thermo-chemical hydro-liquefaction of wet sewage sludge. **Elsevier- Bioresource Technology** Vol: 187 , p 23–29, ano :2015
34. MARTÍNEZ E. J., GIL M. V., ROSAS J. G., MORENO • R., MATEOS R., MORAN A Application of thermal analysis for evaluating the digestion of microwave pre-treated sewage sludge **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Volume 127, Issue 2, pp 1209–1219 ano 2017.
35. MELERO, J. A.; IGLESIAS, J.; GARCIA, A. Biomass as renewable feedstock in standard refinery units. Feasibility, opportunities and challenges. **Energy Environ. Sci.** V. 5, pag. 7393–7420, 2012.
36. MELO, A. R. B. de. Pós-tratamento de efluente de reator UASB por filtração em areia e carvão ativo. 2014. 70f. Dissertação (Mestre em Engenharia Civil–Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos). **Universidade Federal de Pernambuco**, Recife. 2014

37. MESQUITA G. R. A., RANDOW J. R. V., OLIVEIRA R. L., GONÇALVES M. V. V. A., Viabilidade do LE na agricultura. Persp. **Online: exatas & eng., Campos dos Goytacazes**, N°17 (07) p80 - 87 ano: 2017
38. MOCK, C. a , LEE, H. , CHOI, S. b , MANOVIC, V. Flame structures and ignition characteristics of torrefied and raw sewage sludge particles at rapid heating rates. **Energy Fuels** N° 200 p467–480 -2017.
39. MORGANO, M. T.; LEIBOLD, H.; RICHTER, F.; STAPF, D.; SEIFERT, H. Screw pyrolysis technology for sewage sludge treatment Waste. Management. v.04, 2017.
40. MORTENSEN, P. M.; GRUNWALDTA, J. D.; JENSEN, P. A.; KNUDSEN, K. G.; JENSEN, A. D. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels, **Applied Catalysis A: General**. V. 407, pag. 1-19, 2011.
41. MOTGHARE, K.A., RATHOD, A. P., WASEWAR K. L., LABHSETWAR N. K., Comparative study of different waste biomass for energy application. **Waste Management** n° 47,p 40–45, 2016
42. MOTILVA, M.; SERRA, A.; MACIÀ, A. Analysis of food polyphenols by ultra highperformance liquid chromatography coupled to mass spectrometry: **An overview. Journal of Chromatography A**, n. 1292, p. 66–82, 2013.
43. MULLEN, C. A.; BOATENG, A. A. Production and analysis of fast pyrolysis oils from proteinaceous biomass. **Bioenergy Res.** v. 4, p.303–311, 2011.
44. MULLEN, C. A.; BOATENG, A. A. Production and analysis of fast pyrolysis oils from proteinaceous biomass. **Bioenergy Res.** v. 4, p.303–311, 2011.
45. NETO ,D. V. Estudo da pirólise de lodo sanitário, visando sua valorização energética. 2012, 95p, Dissertação -, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. **Universidade Federal de Santa Catarina** - Florianópolis, SC.
46. OLIVEIRA, A. C., CARNEIRO, A. C. O., VITAL, B. R., ALMEIDA, W., PEREIRA, B. L. C. e CARDOSO M. T. Parâmetros de qualidade da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus pellita* F. **Muell. Sci. For., Piracicaba**, v. 38, n. 87, p. 431-439, set. 2010
47. PARK, J.M.; KEEL, S. J.; YUN, J.H.; LEE,S.S. Thermogravimetric study for the co-combustion of coal and dried sewage sludge. **Korean J. Chem. Eng.** v.34, p. 2204-2210, 2017.
48. PASQUINI, N. C. Uso Potencial como Fonte de Energia de Lodo Proveniente de Esgoto Doméstico e Industrial. **Revista Ciências Exatas e Naturais**, Vol.16, n_1, Jan/Jun 2014
49. PATHAK, A.; DASTIDAR, M. G.; SREEKRISHNAN, T. R. Bioleaching of heavy metals from sewage sludge: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 2343–2353, ano: 2009.

50. PEREIRA N.G. F., FRAZÃO L. A., OLIVEIRA A. L. G., CARDOSO P. H. S., SAMPAIO R. A., FERNANDES L. A., Efeitos da aplicação de LE estabilizado por diferentes processos nos atributos químicos e microbiológicos de um cambissolo háplico. **Cadernos de Ciência & Tecnologia**, Brasília, v. 32, n. 1/2, p. 115-127, jan./ago.2015
51. PEREIRA, A. C. A. 1 & GARCIA, M. L. Disposição de lodo de ete de indústria alimentícia no solo: efeitos na água subterrânea. São Paulo, UNESP, **Geociências**, v. 36, n. 2, p. 275 – 283, 2017.
52. PONTE, F. A. F. ; RODRIGUES ,J. S. ; MALVEIRA, J. Q.; MACIEL, I. A; ALBUQUERQUE, M. C. G. Planejamento composto central aplicado a sistema de obtenção de bioquerosene via catálise heterogênea. **The Journal of Engineering and Exact Sciences - JCEC**, Vol. 03 N° 03 p418-435 Ano 2017.
53. PROSAB. Programa de Pesquisa em Saneamento Básico. Disponível em :< <http://www.finep.gov.br/prosab/lodo.htm>>. Acesso em: julho de 2017.
54. RASTETTER, N.; GERHARDT, A. Toxic potential of different types of sewage sludge as fertilizer in agriculture: ecotoxicological effects on aquatic and soil indicator species **Journal of Soils and Sediments**, v. 15, n. 3, p. 565-577, 2015.
55. ROMERO, E., QUIRANTES, M., NOGALES, R. Characterization of biomass ashes produced at different temperatures from olive-oil-industry and greenhouse vegetable wastes. **Energy Fuels** N° 208, p 1–9, 2017
56. ROSA, A. P. L.; LOBATO, C. S.; BORGES, J. M.; MELO, G. C. B.; CHERNICHARO, C. A. L. Potencial energético e alternativas para o aproveitamento do biogás e lodo de reatores UASB: estudo de caso Estação de tratamento de efluentes Laboreaux (Itabira). **Eng Sanit Ambient**. v.21, n.2, p. 315-328, 2016.
57. SHENG C.& AZEVEDO, J.L.T. Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data. **Biomass and Bioenergy** vol 28, p 499–507 2005
58. SILVA, F. de A. S. e.; AZEVEDO, C. A. V. de. The Assistat Software Version 7.7 and its use in the analysis of experimental data. **Afr. J. Agric. Res**, v.11, n.39, p.3733-3740, 2017. DOI: 10.5897/AJAR2016.11522
59. SONG, W. & GUO, M. Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 94: 138-145, 2012.
60. STASTA, P., JAROSLAV, B., LADISLAV, B., PETR, S., JAROSLAV, O. Thermal Processing of Sewage Sludge. **Applied Thermal Engineering** 26, no. 13. 2006.
61. TAKENAKA, E. M. M. CRUZ, M. F. CRUZ, É. M. K. Tratamento de água e esgoto: estudo de caso em um município do interior paulista **Revista Nacional de Gerenciamento de Cidades**, v. 03, n. 17, pp. 162-175. 2015.

62. TEIXEIRA, L. F.; VIEIRA, G. E. G.; CORREIA, L.A. R.; COLEN, A. G. N.; AGUIAR J. G. L. Rendimento dos produtos da pirólise de lodo de esgoto anaeróbio em reator de leito fixo em diferentes temperaturas. **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Florianópolis–SC**. 2014.
63. ULRICH, H.; FREIER, K. P.; GIERIG, M. Getting on with persistent pollutants: Decreasing trends of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in sewage sludge. **Chemosphere**. v. 161, p. 527–535, 2016.
64. VASQUES, A. R. Caracterização de adsorventes obtidos por combustão e pirólise de lodo residual e aplicação no tratamento de efluentes têxteis. Tese. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da **Universidade Federal de Santa Florianópolis SC** 2012.
65. VIDAL, A. C. F.; DA HORA, A. B. Perspectivas do setor de biomassa de madeira para a geração de energia. BNDES Setorial 33, Papel e Celulose, p. 261-314, 03/2011. Disponível em http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/bndes/bndes_pt/Institucional/Publicacoes/Consulta_Expressa/Setor/Energia/201103_08.html > Acesso em: 12/07/2016.
66. VIEIRA, G. E. G. Fontes alternativas de energia – Processo aperfeiçoado de conversão térmica. 2004. 181 f. Tese (Doutorado em Química Orgânica). **Universidade Federal Fluminense**, Rio de Janeiro, 2004.
67. VIEIRA, G. E. G. Fontes alternativas de energia: Processo aperfeiçoado de conversão térmica. 2000. 288 p. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) - Instituto de Química, **Universidade Federal Fluminense**, Rio de Janeiro.
68. VIEIRA, G. E. G., NUNES A. P. TEIXEIRA L. F., COLEN A. G. N. Biomassa: uma visão dos processos de pirólise **Revista Liberato, Novo Hamburgo**, v. 15, n. 24, p. 105-212, jul./dez. 2014.
69. WANG, X.; DENG, S.; TAN, H.; ADEOSUNB, A.; VUJANOVIC, M.; YANG, F.; DUIC, N. Synergetic effect of sewage sludge and biomass co-pyrolysis : A combined study in thermogravimetric analyzer and a fixed bed reactor. **Energy Conversion and Management**. v. 118, p. 399-405, 2017.
70. YOU, S.; WANG, W.; DAI, Y.; WAH, Y.; WANG, C. Comparison of the co-gasification of sewage sludge and food wastes and cost-benefit analysis of gasification- and incineration-based waste treatment schemes. **Bioresour Technol**. v. 218, p. 595–605, 2016.
71. CAI, L.; CHEN, T. Bin; GAO, D.; YU, J. Bacterial communities and their association with the bio-drying of sewage sludge. **Water Research**. v. 90, p. 44–51, 2016.

72. ZANETI, R.; ETCHEPARE, R.; RUBIO, J. Car wash waste water reclamation: full-scale application and upcoming features. **Resources, Conservation and Recycling**. 55, p.953-959. 2011.
73. ZHAO, B., XU, X., XU, S., CHEN, X., LI, H., ZENG, F. Surface characteristics and potential ecological risk evaluation of heavy metals in the bio-char produced by co-pyrolysis from municipal sewage sludge and hazelnut shell with zinc chloride. **Bioresource Technology** N° 243 , p375–383, 2017
74. ZHENG, J., GAO Z., YUAN W., HE H., YANG S., SUN C. Development of pressurized liquid extraction and solid-phase microextraction combined with gas chromatography and flame photometric detection for the determination of organophosphate esters in sediments **J. Sep. Sci**, Vol 37, pp. 2424- 2430 ano 2014.
75. ZHOU D., ZHANG S., FU H., CHEN J. Liquefação de macroalgas *Enteromorpha prolifera* em álcoois sub-/ supercríticos: produção direta de compostos éster **Energy Fuels** , 26 , pp. 2342 – 2351 ano 2012.
76. TRIPATHI M., SAHU J.N., GANESAN P. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** Vol 55 , p 467–481 Ano 2016
77. CZERNIK S. BRIDGWATER, AV Visão geral das aplicações do óleo de pirólise rápida de biomassa **Energy Fuel** , Vol 18 , pp. 590 – 598 Ano 2004
78. CHEN W., PENG J., BI X.T. A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications **Renewable and Sustainable Energy Reviews** vol 44, p847–866 Ano 2015
79. ZHANG Q., KANO J. A new approach for hydrogen generation from sewage sludge. **Bioresource Technology** vol: 201, p 191–194, Ano 2016
80. ABOAGYE D., BANADDA N., KIGGUNDU N., KABENGE I. Assessment of orange peel waste availability in Ghana and potential bio-oil yield using fast pyrolysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** Vol: 70, p814–821 Ano 2017
81. ABOULKAS A., HAMMANI H., ACHABY M. El, BILAL E., BARAKAT A., El HARFI K. Valorization of algal waste via pyrolysis in a fixed-bed reactor: Production and characterization of bio-oil and bio-char **Bioresource Technology** vol: 243, p400–408 Ano 2017
82. ADRADOS A., MARCO, I., LOPEZ-URIONABARRENECHEA A., SOLAR J., CABALLERO B. Avoiding tar formation in biocoke production from waste biomass. **Biomass and bioenergy** vol: 74, p172 e179, Ano 2015
83. ADRADOS A., MARCO, I., LOPEZ-URIONABARRENECHEA A., SOLAR J., CABALLERO B. Upgrading of pyrolysis vapours from biomass carbonization **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** Vol: 103, p 293–299, Ano 2013

84. MUNDIKE J., COLLARD F.-X., GÖRGENS J. F. Torrefaction of invasive alien plants: Influence of heating rate and other conversion parameters on mass yield and higher heating value **Bioresource Technology** Vol: 209, p 90–99 Ano 2016
85. ALVAREZ J., AMUTIO, M. LOPEZ, G. BILBAO, J. OLAZAR M Fast co-pyrolysis of sewage sludge and lignocellulosic biomass in a conical spouted bed reactor. **Fuel** vol:159 p 810–818, Ano 2015
86. ALVAREZ J., AMUTIO M., LOPEZ G., BARBARIAS I., BILBAO J., OLAZAR M. Sewage sludge valorization by flash pyrolysis in a conical spouted bed reactor **Chemical Engineering Journal** vol: 273 p173–183 Ano 2015
87. ALVAREZ J., LOPEZ G., AMUTIO M., ARTETXE M., BARBARIAS I., ARREGI A., BILBAO J., OLAZAR M. Characterization of the bio-oil obtained by fast pyrolysis of sewage sludge in a conical spouted bed reactor. **Fuel Processing Technology** vol:149, p169–175, Ano 2016
88. PRASPALIAUSKAS M., PEDISIUS N., GRADECKAS A. Accumulation of heavy metals in stemwood of forest tree plantations fertilized with different sewage sludge doses **Journal of Forestry Research** 2017
89. VASQUES A. R. Caracterização de adsorventes obtidos por combustão e pirólise de lodo residual e aplicação no tratamento de efluentes têxteis (Tese) Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da **Universidade Federal de Santa Catarina** p 130, ano 2012.
90. PAZ E.C.S., OLIVEIRA L. R. A., PEDROZA M. M., PAZ R. R. S., BITTENCOUR P. O., SANTOS M. G., SILVA E. M., PEDROSA A. L., MOURA, J V. B. Estudo do potencial de adsorção de carvão obtido a partir de biomassa da agroindústria do coco, 8º **Foram internacional de resíduo sólido, Curitiba** – PR Ano 2017
91. SONG K., ZHANG H., WU Q., ZHANG Z., ZHOU C., ZHANG Q. Structure and thermal properties of tar from gasification of agricultural crop residue **J Therm Anal Calorim** Vol: 119, p27–35 Ano 2015
92. MARTINEZ E. J., GIL M. V. ROSAS J. G. MORENO R. MATEOS R. MORAINA A. GOMEZ X. Application of thermal analysis for evaluating the digestion of microwave pre-treated sewage sludge **J Therm Anal Calorim** Vol: 127, p1209–1219, Ano 2017
93. ARAUJO A. P. C.S. Tratamento de efluentes de lavagem de ônibus e de lavanderia por flotação por ar dissolvido e filtração visando o reúso de água (Dissertação) apresentada como requisito parcial a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Ambiental, do Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, **Universidade Tecnológica Federal do Paraná**. p 195 Ano 2017.
94. FERDINAND F. W., STEENE L. V., BLAISE K. K., SIAKA T. Prediction of pyrolysis oils higher heating value with gas chromatography–mass spectrometry **Fuel** Vol: 96, p141–145, Ano 2012.