



Bárbara Marcela Gomes de Oliveira

BIOCARVÃO E BIO-ÓLEO ORIUNDOS DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DO LODO DE ESGOTO, EM ESCALA DE BANCADA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Instituto de Tecnologia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil

Dissertação orientada pelo Professor Hélio Almeida

Belém/PA
2021

Universidade Federal do Pará
Instituto de Tecnologia
Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil



Bárbara Marcela Gomes de Oliveira

**BIOCARVÃO E BIO-ÓLEO ORIUNDOS DO PROCESSO
DE CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DO LODO
DE ESGOTO, EM ESCALA DE BANCADA**

Defesa de Mestrado

Exame de defesade mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, do Instituto de Tecnologia, da Universidade Federal do Pará. Área de concentração: Engenharia Hídrica. Linha de pesquisa: Recursos Hídricos e Saneamento.

Orientador: Prof. Dr. Nélio Teixeira Machado

**BIOCARVÃO E BIO-ÓLEO ORIUNDOS DO PROCESSO DE
CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DO LODO DE
ESGOTO, EM ESCALA DE BANCADA**

AUTORA:

BÁRBARA MARCELA GOMES DE OLIVEIRA

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À BANCA
EXAMINADORA APROVADA PELO COLEGIADO DO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA CIVIL DO INSTITUTO DE
TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO
PARÁ, COMO REQUISITO PARA OBTENÇÃO DO
GRAU DE MESTRA EM ENGENHARIA CIVIL NA
ÁREA DE RECURSOS HÍDRICOS E SANEAMENTO
AMBIENTAL.

APROVADO EM: 27 / 05 / 2021.

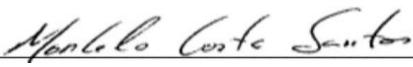
BANCA EXAMINADORA:

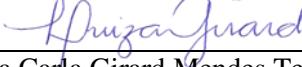
Prof. Dr. Hélio da Silva Almeida (*in memoriam*)
Orientador (UFPA)


Prof. Dr. – Ing. Nélia Teixeira Machado
Orientador (UFPA)


Prof. Dra. Lia Martins Pereira
Coorientadora (UFPA)


Prof. Dr. Luiz Eduardo Pizarro Borges
Membro Externo (IME/RJ)


Prof. Dr. Marcelo Costa Santos
Doutor em Engenharia de Recursos Naturais
(UFRA)


Profa. Dra. Luíza Carla Girard Mendes Teixeira
Membro Interno (UFPA)

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com
ISBD Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a)
autor(a)**

O48b Oliveira, Bárbara Marcela Gomes de.

Biocarvão e bio-óleo oriundos do processo de craqueamento
termocatalítico do lodo de esgoto, em escala de bancada /
BárbaraMarcela Gomes de Oliveira. — 2021.

112 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Nélio Machado

Coorientação: Profª. Dra. Lia Martins Pereira

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do
Pará,Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Civil, Belém, 2021.

1. Lodo de esgoto. 2. Catalisador. 3. Biocarvão. 4.
Bio-óleo. 5. Reaproveitamento. I. Título.

CDD 628.2

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus por nunca permitir que eu desistisse e por sempre caminhar ao meu lado, me abençoando e iluminando. Ainda que estejamos passando por um período ruim na humanidade, tenho certeza que Ele nos reserva um futuro maravilhoso.

Agradeço a minha família, em especial às minhas mães Mônica e Carmem, aos meus irmãos Arthur e Lívia por serem a minha base e o real motivo de todas as minhas realizações.

Agradeço ao meu namorado e companheiro Yuri Dutra por sua parceria e incentivo.

Agradeço à minha amiga Fernanda Assunção por sua atenção, disposição e parceria para a finalização desta pesquisa. Saiba que eu sempre irei torcer pela sua felicidade e sucesso profissional.

Aos demais amigos NicolediLima, KarissaAuad, Rayssa Lopes, Carla Balieiro, Josiane Coutinho, Rômulo Arthur, Fábio Venilson, JorgeFernando, Bruno Valle e Marco Jhonnatan, por cada palavra encorajadora e que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao professor e orientador Dr. Hélio Almeida por seus ensinamentos, paciência e ajuda desde a graduação e ainda que não esteja mais presente em corpo, está presente em alma através dos conhecimentos compartilhados a nós alunos. Me sinto honrada por ter sido sua aluna/orientanda.

Aos professores Nélia Machado, Lia Pinheiro e Marcelo Santos por seus ensinamentos e colaboração para o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Prof. Dr. Sergio Duvoisin Jr. pelo apoio as atividades desenvolvidas no laboratório da UEA

Resumo da Dissertação apresentada ao PPGEC/UFPA como partes dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil (Msc. Eng.)

**BIOCARVÃO E BIO-ÓLEO ORIUNDOS DO PROCESSO DE
CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DO LODO, EM ESCALA DE
BANCADA**

Bárbara Marcela G. de Oliveira
Maio/2021

Orientadores: Hélio da Silva Almeida
Nélio Texeira Machado

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar os subprodutos gerados no processo de craqueamento termocatalítico do lodo de esgoto em escala de bancada, visando alternativas de reaproveitamento, onde o catalisador utilizado foi o hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), caracterizado por ser de uso comum em Estações de Tratamento de Esgoto. O lodo utilizado como matéria prima desta pesquisa é oriundo da ETE da Vila da Barca em Belém/PA. Para isso, esta pesquisa foi dividida em duas etapas: a primeira etapa consistiu em craquear quatro amostras com 25% e 50% de hidróxido de cálcio por peso seco de lodo, em temperaturas iguais e tempos diferentes para investigar o coque produzido no processo; na segunda etapa craqueou-se também quatro amostras de lodo com e sem o uso do catalisador em diferentes temperaturas e tempos. Além dos rendimentos obtidos em ambas as etapas, foram realizadas análises nos coques como teor de cinzas, condutividade elétrica, DRX, MEV e EDS, fertilidade e metais pesados. Já no produto líquido orgânico (PLO) realizaram-se as análises de índice de acidez, FT-IR e RMN. Como resultado foi possível constatar que na primeira etapa o melhor rendimento de coque foi de 77,86% para a amostra que continha 25% de Ca(OH)_2 impregnado no lodo a uma temperatura de 350°C. A mesma amostra apresentou também melhor resultado quanto à fertilidade, pois teve 14,98 g/Kg de carbono orgânico e 22,94 g/Kg de matéria orgânica. Comparando os resultados do lodo seco com o lodo + catalisador, comprovou-se que o uso do catalisador aumentou principalmente a quantidade de C, O e Ca, elementos estes que melhoraram o potencial agronômico do solo. Em relação às análises realizadas no PLO, o melhor rendimento foi da amostra que craqueou o lodo + 14,3% de Ca(OH)_2 , temperatura à 475°C e tempo de residência de 1h e 15min, onde apresentou 10,4% na fase oleosa e 17,2% na fase aquosa. Além disso, todos os resultados obtidos de índice de acidez mantiveram-se abaixo do limite permitido pela ANP nº 19/2015.

Palavras-chave: Lodo de Esgoto, Catalisador, Biocarvão, Bio-óleo, Reaproveitamento.

Abstract of the Dissertation presented to PPGEC/UFPA as part of the necessary requirements to obtain the Master's degree in Civil Engineering (Msc. Eng.)

BIOCHAR AND BIO-OIL FROM THE SLUDGE THERMOCATALYTIC PROCESSING PROCESS, SCALE IN BENCH.

Bárbara Marcela Gomes de Oliveira
May, 2021.

Supervisors: Hélio da Silva Almeida
Nélio Texeira Machado

ABSTRACT

This work aimed to evaluate the by-products generated in the thermocatalytic cracking process of sewage sludge on a bench scale, aiming at reuse alternatives, where the catalyst used was calcium hydroxide (Ca(OH)_2), characterized by being of use common in Sewage Treatment Plants mainly due to its low economic value. The sludge used as raw material for this research comes from STP at Vila da Barca in Belém / PA. For this, this research was divided into two stages: the first stage consisted of cracking four samples with 25% and 50% calcium hydroxide per dry weight of sludge, at equal temperatures and different times to investigate the coke produced in the process; in the second stage, four sludge samples were also cracked with and without the use of the catalyst at different temperatures and times. In addition to the yields obtained in both stages, coke analyzes were carried out, such as ash content, electrical conductivity, XRD, MEV and EDS, fertility and heavy metals. In the organic liquid product (OLP), acidity index, FT-IR and NMR analyzes were performed. As a result it was possible to verify that in the first stage the best coke yield was 77.86% for the sample that contained 25% of Ca(OH)_2 impregnated in the sludge at a temperature of 350°C. The same sample also showed better results regarding fertility, as it had 14.98 g/kg of organic carbon and 22.94 g/kg of organic matter. Comparing the results of the dry sludge with the sludge + catalyst, it was proved that the use of the catalyst increased mainly the amount of C, O and Ca, elements that improve the agronomic potential of the soil. Regarding the analyzes performed in OLP, the best yield was from the sample that cracked the sludge + 14.3% Ca(OH)_2 , temperature at 475°C and residence time of 1h and 15min, where it presented 10.4% in the oil phase and 17.2% in the water phase. In addition, all the results obtained from the acidity index remained below the limit allowed by ANP N°. 19/2015.

Keywords: Sewage Sludge, Catalyst, Biochar, Bio-oil, Reuse.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
2. OBJETIVOS	16
2.1 Objetivos Específicos	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1. Lodo de Esgoto	17
3.1.3 Disposição final e Aproveitamento de Lodo de Esgoto	19
3.2 CRAQUEAMENTO TÉRMICO E TERMOCATALÍTICO	33
3.2.1 Bio-óleo	36
3.2.2 Biocarvão.....	39
3.3 CATALISADOR	40
3.2.1 Catalisador básico: Ca(OH) ₂	41
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
4.1 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	43
4.2 SISTEMA DE TRATAMENTO DE ESGOTO DA VILA DA BARCA	44
4.2.1 Descrição do Fluxograma da ETE da Vila da Barca	45
4.3 DESCRIÇÃO DAS ETAPAS DE ESTUDO	51
4.3.1 Coleta do lodo.....	53
4.3.2 Preparação das amostras de lodo seco	53
4.3.3 Pesagem e moagem da massa seca do lodo.	53
4.3.4 Higienização do lodo	54
4.4 EXPERIMENTOS DE CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DO LODO DE ESGOTO EM ESCALA DE BANCADA.....	55
4.4.1 Processo de craqueamento termocatalítico do lodo de esgoto	56
4.4.2 Rendimentos dos experimentos de craqueamento termocatalítico em escala de bancada.....	58
4.4.3 Caracterização físico-química do Coque (biocarvão)	59

4.4.4 Tratamento do Produto Líquido Orgânico (PLO)	62
4.4.5 Caracterização química dos PLOs	63
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	66
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE LODO.....	66
5.1.2 Caracterização das amostras de lodo fluido, úmido e seco não higienizado.....	66
5.2 ETAPA I – BIOCARVÕES	68
5.2.1 Caracterização físico-química do coque.....	68
5.3 ETAPA II – PLOs.....	80
5.3.1 Rendimento.....	81
5.3.2 Índice de Acidez	82
5.3.3 Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR).....	83
5.3.4 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	87
6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	92
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94
ANEXO I	105

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mapa de Localização da ETE da Vila da Barca, Belém-PA.....	43
Figura 2. Fluxograma esquemático do sistema UASB + BF _s + DS da ETE Vila da Barca.....	44
Figura 3. Estações elevatórias de esgoto da ETE Vila da Barca: a) EEE1; b) EEE2....	46
Figura 4. Pré-tratamento: a) Gradeamento; b) Desarenador e calha Parshall; c) Caixa de gordura.....	47
Figura 5. Reator UASB + BF _s + DS: a) imagem do Reator UASB + BF _s + DS da Vila da Barca; b) corte transversal do sistema.	48
Figura 6. Esquema metodológico das etapas de estudo.....	52
Figura 7. Processo de moagem da massa seca do lodo: a)antes do desagragamento; b)Moinho de bolas; c)Lodo após processo de desagregamento.	54
Figura 8 - Preparação das amostras de Ca(OH) ₂	55
Figura 9. Aparato experimental da unidade de bancada - IME-RJ: a)Forno com reator em seu interior; b) erlenmeyer; c) Banho de Gelo em um Becker; d) Controlador de temperatura.	57
Figura 10. Reator de vidro bori-silicato contendo amostra de lodo com cal hidratada.	57
Figura 11. Produto Líquido Condensável resultante do craqueamento de lodo com catalisador: a) PLO no erlenmeyer; b) Balança analítica; c) Produto líquido após centrifugação.	62
Figura 12. Lavagem do PLO em funil de decantação.	63
Figura 13. Rendimentos dos subprodutos gerados no processo de craqueamento termocatalítico.	68
Figura 14. Espectro de DRX: a) amotra A1; b) amostra A2; c) amostra A3; d) amostra A4.	71
Figura 15. Imagens de MEV das amostras A1, A2, A3 e A4 na ampliação de 100x....	72
Figura 16. Espectro de EDS da amostra A1.	73
Figura 17. Espectro de EDS da amostra A2.	74
Figura 18. Espectro de EDS da amostra A3.	75
Figura 19. Espectro de EDS da amostra A4.	76
Figura 20. Principais elementos da análise semi-quantitativa obtidas nos experimentos.	77
Figura 21. Rendimentos obtidos da segunda etapa da pesquisa.	81

Figura 22. Índice de Acidez obtidos nas amostras.....	83
Figura 23. Espectro de FT-IR do Experimento B1.....	84
Figura 24. Espectro de FT-IR do Experimento B2.....	85
Figura 25. Espectro de FT-IR do Experimento B3.....	86
Figura 26. Espectro de FT-IR do Experimento B4.....	86
Figura 27. Espectro de RMN de ^{13}C da amostra B1.....	87
Figura 28. Espectro de RMN de ^1H da amostra B1.....	88
Figura 29. Espectro de RMN de ^{13}C da amostra B2.....	89
Figura 30. Espectro de RMN de ^1H da amostra B2.....	90

LISTA DE TABELA

Tabela 1. Relação entre a umidade e as propriedades mecânicas.	20
Tabela 2. Lodos de esgoto ou produto derivado - substâncias inorgânicas.....	23
Tabela 3. Características físico-químicas típicas do lodo de esgoto e padrões para uso agrícola.	25
Tabela 4. Concentração de substâncias inorgânicas analisados das amostras de lodo coletado em 18 ETEs da África do Sul.....	26
Tabela 5. Variantes do processo de pirólise.	33
Tabela 6. Rendimentos das frações orgânicas, carvão, água e gás resultantes de processos de pirólise de lodos de esgotos doméstico e industrial	35
Tabela 7. Rendimento das fases de pirólise de lodo.	36
Tabela 8. Rendimentos do bio-óleo obtido a partir de vários tipos de lodo de esgoto sob diferentes condições de operação.	38
Tabela 9. Eficiência de remoção e massa orgânica na ETE da Vila da Barca.	45
Tabela 10. Experimentos realizados de craqueamento termocatalítico do lodo.	55
Tabela 11. Programação selecionada para a quantificação de metais pesados.	61
Tabela 12. Características do lodo fluido coletado no reator UASB.....	66
Tabela 13. Composição química semi-quantitativa do lodo seco por EDS.....	67
Tabela 14. Resultados das análises de teor de cinzas e condutividade elétrica do coque.	69
Tabela 16. Composição química semi-quantitativa da amostra A1.	73
Tabela 17. Composição química semi-quantitativa da amostra A2.	74
Tabela 18. Composição química semi-quantitativa da amostra A3.	75
Tabela 19. Composição química semi-quantitativa da amostra A4.	76
Tabela 20. Resultado das determinações de pH em água, Carbono Orgânico (C.O) e Matéria Orgânica (M.O.).	78
Tabela 21. Macronutrientes encontrados nas amostras.	79
Tabela 22. Concentrações de metais obtidas nos experimentos.	80
Tabela 24. Rendimentos obtidos em pesquisas de outros autores.....	82
Tabela 25. Deslocamentos químicos de RMN de ^{13}C do lodo seco.	88
Tabela 26. Deslocamentos químicos de RMN de ^1H do lodo seco.	89
Tabela 27. Deslocamentos químicos de RMN de ^{13}C da amostra B2.	90
Tabela 28. Deslocamentos químicos de RMN de ^1H da amostra B2.	91

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Processos de estabilização do lodo.....	17
Quadro 2. Vantagens e desvantagens das alternativas de disposição de lodo comumente utilizadas.....	20
Quadro 3. Classes de lodo de esgoto ou produto derivado - agentes patogênicos.....	23
Quadro 4. Vantagens e desvantagens do processo de incineração do lodo.....	29
Quadro 5. Quantidade de cal requerida (pH = 12).	41

1. INTRODUÇÃO

A evolução do setor de tratamento de esgotos está fundamentada na preocupação com os temas de saúde e meio ambiente, especialmente em função do crescimento das cidades. Os métodos de tratamento de esgotos foram, inicialmente, desenvolvidos com enfoque na saúde pública e nas condições adversas causadas pela descarga de esgotos no meio ambiente (METCALF E CALF, 2005). Vale ressaltar que apenas 58,04% da população brasileira têm acesso a coleta de esgoto, e destes, 73,69 % do esgoto é tratado (SNIS, 2017).

Com o reflexo direto da democratização destes serviços e da melhoria dos processos de tratamento, um volume crescente de resíduos de composição complexa e disposição final problemática é gerado, a exemplo do lodo de Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) e destacam-se por serem mais críticos em função da grande quantidade gerada e dos custos elevados de gerenciamento (processamento e destinação final) (ANDREOLI, 2006).

Ainda com Andreoli (2006), no Brasil os lodos são tipicamente dispostos das seguintes formas:

- Lançamento em corpos hídricos, não indicado em virtude da escassez de mananciais, assoreamento dos corpos d'água, agravamento na qualidade da água e impactos adversos sobre a vida aquática;
- Disposição inadequada em aterros sanitários que além de carecer de grandes áreas, pode contribuir para a contaminação do solo e água subterrânea;
- Tratamento em conjunto com efluente doméstico, podendo sobrecarregar a ETE ou acarretar problemas operacionais, caso este não esteja incluído no projeto operacional.

Esse processo de descarte pode alterar consideravelmente as características das águas do corpo receptor, provocando assoreamento e mudança na cor, turbidez e composição química, além da possibilidade de contaminação do lençol freático. Se considerarmos que milhões de toneladas desses resíduos são dispostos anualmente no ambiente, podemos classificar os lodos formados como um subproduto com potencial poluidor, devido a seus efeitos químicos, físicos e biológicos (REIS *et. al*, 2007). Pedroza (2011) indica que a estimativa da produção do lodo no Brasil está entre 150 a 220 mil toneladas de matéria seca por ano.

Sendo assim, atualmente existem alternativas que visam minimizar impactos ambientais causadas pelo descarte inadequado do lodo tendo como exemplo

de aproveitamento e disposição final: disposição em aterro sanitário (aterro exclusivo e co-disposição com resíduos sólidos urbanos); reuso industrial (produção de agregado leve, fabricação de tijolos e cerâmica e produção de cimento); incineração (exclusiva e co-incineração com resíduos sólidos urbanos); conversão em óleo combustível; disposição oceânica; recuperação de solos (recuperação de áreas degradadas e de mineração); “landfarming” e uso agrícola e florestal (aplicação direta no solo, compostagem, fertilizante e solo sintético) (BETTIOL E CAMARGO, 2000).

O lodo de esgoto por ser um resíduo rico em matéria orgânica e nutrientes, também pode ser utilizado como biomassa na obtenção de biocarvão através de processos de degradação térmica. Esses processos já possuem uma gama de aplicações no tratamento térmico de diversas fontes de biomassa e passam a ser indicados e potencializados para lodo de ETE. A biomassa do lodo pode ser considerada uma importante matéria-prima para processos térmicos, como pirólise, gaseificação e combustão (QUADROS E SOUZA, 2017).

Dando ênfase no processo de pirólise (ou craqueamento térmico), neste pode haver a geração de produtos com valores agregados, tais como, óleo, gases e carvão que podem ser utilizados como fonte de combustíveis ou em outros usos relacionados à indústria (PEDROZA et al., 2010). Durante este processo ocorre a decomposição térmica dos triglicerídios, formando assim alkanos, alcenos, alcadienos, aromáticos e ácidos carboxílicos (LORA E VENTURINI, 2012). Como vantagem, a degradação térmica por pirólise produz biochar e reduz a quantidade de agentes patogênicos, bem como a disponibilidade de contaminantes, o que melhora a qualidade dos resíduos e possibilita sua aplicação no solo, tanto como aditivador quanto condicionador do solo (LIU; LIU; ZHANG, 2014).

Vale ressaltar que os catalisadores nos processos de pirólise são comumente utilizados pois promovem a melhora no processo de degradação térmica, onde este processo é conhecido como craqueamento termocatalítico. Estas substâncias são utilizadas com intuito de favorecer determinadas rotas reacionais e consequentemente alterando a composição final dos produtos, induzindo a formação de maiores quantidades dos produtos desejados, podendo otimizar o tempo da reação química e eliminar produtos oxigenados (LHAMAS, 2013).

Desta forma, este estudo tem como objetivo analisar através do craqueamento termocatalítico do lodo de esgoto, os coques e produtos líquidos orgânicos (PLO) obtidos no processo visando alternativas de reaproveitamento.

2. OBJETIVOS

Analisar e avaliar ocoque e bio-óleosresultantes do processo de craqueamento termocatalítico do lodo em escala de bancada, utilizando como catalisador Hidróxido de Cálcio (Ca(OH)_2), tendo em vista alternativas de reaproveitamento.

2.1 Objetivos Específicos

- Investigar o processo de craqueamento termocatalítico do lodo de esgoto, com impregnação do catalisador Ca(OH)_2 , em escala de bancada;
- Avaliar os coques resultantes do processo de craqueamento termocatalítico do lodo com 25% e 50% de impregnação de Ca(OH)_2 no lodo em diferentes tempos de residência;
- Avaliar os PLO's resultantes do processo de craqueamento térmico e termocatalítico do lodo em diferentes temperaturas e tempo de residência;
- Caracterizar físico-química e morfologicamente os produtos sólidos (coques) obtidos nos experimentos de craqueamento termocatalítico do lodo;
- Identificar as características físico-químicas e composição química dos produtos líquidos orgânicos (PLOs) obtidos nos experimentos de craqueamento termocatalítico em escala de bancada;
- Avaliar com base nos resultados obtidos a possibilidade de aproveitamento dos biocarvões e bio-óleosgerados no processo de craqueamento termocatalítico do lodo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Lodo de Esgoto

As exigências crescentes da sociedade e das agências ambientais por melhores padrões de qualidade ambiental tem se refletido nos gestores públicos e privados dos serviços de saneamento. Devido aos baixos índices de tratamento de esgotos ainda observados no país, há uma perspectiva de um aumento significativo no número de estações de tratamento de esgotos (ETEs) e, em decorrência, da produção de lodo. Os órgãos ambientais de alguns Estados passaram a exigir a definição técnica da disposição final do lodo nos processos de licenciamento. Estes aspectos demonstram que a gestão de biossólidos é um grande problema crescente no país, com uma tendência de um rápido agravamento nos próximos anos. (ANDREOLI *et al.*, 2014).

O termo lodo ou biossólido têm sido empregado para denominar os sólidos gerados durante o processo de tratamento de esgotos possuindo em sua composição principalmente material orgânico, nitrogênio e fósforo. Contudo, há distinções que dependem da fase de tratamento do efluente. Os lodos primários são os materiais sedimentáveis produzidos nos processos de tratamento primário, já o lodo secundário é caracterizado por ser subproduto advindo de um tratamento biológico (ANDREOLI *et al.*, 2001).

O lodo produzido em sistemas de esgotamento sanitário pode apresentar três fatores indesejáveis (ANDREOLI, 2006):

- *Instabilidade biológica:* geralmente boa parte do lodo produzido é composto de material orgânico e com a ação das bactérias, entra em decomposição gerando assim fortes odores;
- *Qualidade higiênica:* na composição do lodo há uma gama de microorganismos como vírus, bactérias e parasitas (protozoários, ovos de nematoides e helmintos), propiciando assim ameaça à saúde pública;
- *Concentração de sólidos suspensos:* tal concentração é baixa (em média de 5 a 50 g.L⁻¹), contribuindo para a geração de grande volume de lodo.

O diagnóstico das características e composição dos biossólidos gerados em ETEs se faz necessário para tratamento ou aproveitamento mais eficiente. Assim, tais características variam conforme a sua origem, o tempo entre a sua geração, o processamento e tipo de processamento em que o lodo foi submetido (METCALF&EDDY, 2016).

A medida do pH, alcalinidade e concentração de ácidos orgânicos são importantes para o controle do processo anaeróbio de digestão. A análise de concentração de metais pesados, defensivos agrícolas e hidrocarbonetos devem ser efetuadas quando o intuito for a disposição do lodo, após processamento, em solo ou método de incineração. Os sólidos voláteis, nutrientes, patógenos, metais e compostos tóxicos são determinantes para adequar o lodo para aplicação no solo para usos benéficos. Já quando serão utilizados como fertilizantes é importante verificar-se o teor de nitrogênio, fósforo e potássio (METCALF&EDDY, 2005).

Um ponto relevante a se destacar é a estabilização do lodo, pois dependendo da destinação final, realiza-se tal processo com intuito de estabilizar a fração biodegradável da matéria orgânica presente no lodo, reduzindo o risco de putrefação, bem como diminuir a concentração de patógenos (ANDREOLI *et al.*, 2014)

No Quadro 1 estão descritos os processos comumente utilizados para provocar a estabilização do lodo.

Quadro 1. Processos de estabilização do lodo

Processo	Descrição
Estabilização Alcalina	Adição de um material alcalino, geralmente cal, para manter um valor alto de pH para provocar a eliminação dos organismos patogênicos.
Digestão Anaeróbia	Conversão biológica da matéria orgânica através de fermentação em um reator aquecido para produzir metano e dióxido de carbono. Tal fermentação ocorre na ausência de oxigênio.
Digestão Aeróbia	Conversão biológica da matéria orgânica na presença de ar atmosférico, ou oxigênio, geralmente em um tanque aberto.
Digestão termofílica autotérmica	Processo realizado à temperatura de 40 a 80°C, mantidas pelo próprio calor gerado no reator, que é isolado. Este processo se assemelha com a digestão aeróbia, contudo, utiliza uma maior quantidade de oxigênio para acelerar a conversão de matéria orgânica.
Compostagem	Conversão biológica da matéria orgânica sólida em um reator fechado ou em pilhas.

Fonte: Adaptado Metcalf & Eddy, 2005.

Dentre as técnicas apresentadas no Quadro 1, uma das mais econômicas e simples para evitar a atividade bacteriana presente no lodo, se dá pela estabilização química com

adição de cal para elevar o pH acima de 11,0 (WONG *et al.*, 2000; NAKASAKI *et al.*, 1985). Além disso, a reação de cal com água reduz o conteúdo de patógenos em consequênciada criação de um ambiente que não favorece a sobrevivência destes microrganismos (METCALF&EDDY, 2005). As reações deste processo vão desde a neutralização de ácidos até a precipitação de elementos indesejáveis, na forma de sais insolúveis. Além do mais, produz amônia que favorece a redução de ovos de helminto viáveis. (DIAZ, 2014)

É importante destacar que uma das vantagens em se estabilizar o lodo com cal é que o pH alto favorece a precipitação da maioria dos metais contidos no lodo, reduzindo assim a sua solubilidade e mobilidade. Os íons isentos de cálcio advindos da cal hidratada formam complexos com espécies odoríferas de sulfeto, a exemplo do sulfeto de hidrogênio e mercaptanos orgânicos, resultando em um material com menos odor. Além disso, a cal provoca um aumento no teor de sólidos, facilitando assim o manuseio e armazenamento de lodo (DIAZ, 2014).

3.1.3 Disposição final e Aproveitamento de Lodo de Esgoto

Em função dos riscos de contaminação dos resíduos sólidos, vários países elaboraram normas técnicas para uso de lodo de esgoto (EMBRAPA, 2008). Especificamente no Brasil, a concepção de disposição de resíduos sólidos deu início ao capítulo 21 da Conferência das Nações Unidas, conforme destaca o Ministério do Meio Ambiente (MMA). Tal conferência evidencia a elaboração de estratégias e medidas a nível nacional e internacional para eliminar e inverter os efeitos da degradação do meio ambiente, promovendo assim um desenvolvimento sustentável e ambientalmente saudável em todos os países (BRASIL, 2001).

Os resíduos sólidos, conforme citado na Conferência, compreendem todos os restos domésticos e resíduos não perigosos, tais como os resíduos comerciais e institucionais, o lixo da rua e os entulhos de construção. Em alguns países, o sistema de gestão dos resíduos sólidos também se ocupa dos resíduos humanos, tais como excrementos, cinzas de incineradores, sedimentos de fossas sépticas e de instalações de tratamento de esgoto. Se manifestarem características perigosas, esses resíduos devem ser tratados como resíduos perigosos (BRASIL, 2001).

No Brasil, a disposição adequada dos resíduos inicia-se pela classificação ambiental, conforme com a norma NBR 10.004/2004. Segundo esta norma os resíduos são classificados

em: classe I – perigosos; classe II – não perigosos; classe IIA – não inertes; resíduos classe IIB – inertes. Os resíduos perigosos são aqueles que apresentam periculosidade em sua característica, onde os resíduos podem ter potencial inflamável, corrosivo, reativo, tóxico e patogênico. Entretanto, esta mesma norma cita no item 4.2.1.5.2, que os resíduos gerados nas estações de tratamento de esgotos domésticos não são classificados como perigosos no critério de patogenicidade com exceção dos resíduos de assistência à saúde(NBR 10.004/04).

Já no ano de 2010 foi sancionada pela Lei nº 12.305 a Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS) que define um conjunto de princípios, objetivos, instrumentos, diretrizes, metas e ações com vistas à gestão integrada e ao gerenciamento ambientalmente adequado dos resíduos sólidos (BRASIL, 2010).

Assim, para a seleção da alternativa ideal para disposição final de lodo de esgoto é necessário inicialmente passar por avaliação de ordem técnica, econômica e ambiental. Para o controle sobre os possíveis impactos de uma operação de disposição de lodo, parte-se da avaliação de quais são os impactos intrínsecos a cada uma das alternativas (ANDREOLI *et al.*, 2014).

Segundo Andreoli (2001) um dos pontos importantes a se verificar é a relação entre o teor de sólidos e de umidade, principalmente paraas propriedades mecânicas do lodo, sendo que estas influenciam no tipo de manuseio e na disposição final do lodo, visto que o teor de umidade está diretamente associado ao volume manuseado. A Tabela 1 está relacionando os teores de sólidos e umidade com a consistência do lodo.

Tabela 1. Relação entre a umidade e as propriedades mecânicas.

Teor de sólidos secos (%)	Umidade (%)	Consistência do lodo
0 a 25	75 a 100	Lodo fluido
25 a 35	65 a 75	Torta semi-sólida
35 a 60	40 a 65	Sólido duro
60 a 85	15 a 40	Lodo em grânulos
85 a 100	0 a 15	Lodo desintegrado em pó fino

Fonte: Andreoli, 2001.

Desta forma, seguindo as diretrizes assim implantadas pela PNRS, há diversas alternativas de disposição final de lodo de esgoto onde habitualmente são utilizados os aterros sanitários, aplicações na agricultura e incineração. Contudo, paralelamente a crescimento populacional e à tendência da universalização dos serviços de saneamento básico é gerado

um grande volume de lodo diariamente, que consequentemente aumentará de tal forma que somente as aplicações tradicionais de destinação final do lodo serão inviáveis econômica e ambientalmente (LEE, 2011).

No Quadro 2 são mostradas as alternativas mais usuais de disposição final e aproveitamento de lodo destacando suas vantagens e desvantagens.

Quadro 2. Vantagens e desvantagens das alternativas de disposição de lodo comumente utilizadas.

Alternativas de Disposição	Vantagens	Desvantagens
Descarga oceânica	<ul style="list-style-type: none"> • Baixo custo 	<ul style="list-style-type: none"> • Poluição das águas, flora e fauna oceânica.
Incineração	<ul style="list-style-type: none"> • Redução drástica de volume • Esterilização 	<ul style="list-style-type: none"> • Custos elevados • Disposição das cinzas • Poluição atmosférica
Aterro Sanitário	<ul style="list-style-type: none"> • Baixo Custo 	<ul style="list-style-type: none"> • Necessidade de grandes áreas • Localização próxima a centros urbanos • Características especiais de solo • Isolamento ambiental • Produção de gases e percolado <p>Dificuldade de reintegração da área após desativação</p>
“Landfarming” – disposição superficial no solo	<ul style="list-style-type: none"> • Degradação microbiana de baixo custo • Disposição de grandes volumes por unidades de área 	<ul style="list-style-type: none"> • Acúmulo de metais pesados e elementos de difícil decomposição no solo • Possibilidade de contaminação do lençol freático • Liberação de odores e atração de vetores • Dificuldade de reintegração da área após desativação
Recuperação de áreas degradadas	<ul style="list-style-type: none"> • Taxas elevadas de aplicação • Resultados positivos sobre a reconstituição do solo e flora 	<ul style="list-style-type: none"> • Odores • Limitações de composição e uso • Contaminação do lençol freático, fauna e flora
Reciclagem agrícola	<ul style="list-style-type: none"> • Grande disponibilidade de áreas • Efeitos positivos sobre o solo • Solução a longo prazo • Potencial como fertilizante • Respostas positivas das culturas ao uso 	<ul style="list-style-type: none"> • Limitações referentes a composição e taxas de aplicação • Contaminação do solo com metais • Contaminação de alimentos com elementos tóxicos e organismos patogênicos • Odores

Fonte: ANDREOLI, VON SPERLING, e FERNANDES (2014).

Dentre as alternativas mencionadas, esta pesquisa irá focar na agricultura, recuperação de áreas degradadas, aterro sanitário, incineração e produção de biogás e debio-óleo, pois são alternativas prováveis para o alcance do objetivo deste trabalho.

3.1.3.1Agricultura

A destinação para agricultura, ainda que se destaque por ser a melhor forma atual de gerenciamento de lodo, carece de um tratamento rigoroso da qualidade deste resíduo, já que este pode possuir substâncias químicas tóxicas e agentes patogênicos que são prejudiciais à biota e a saúde humana (BATISTA, 2015). Assim sendo, para utilização agrícola do lodo de esgoto faz-se necessário sua estabilização e diversos métodos são utilizados como, por exemplo, solarização, compostagem, vermicompostagem e caleação. O lodo estabilizado se transforma em um produto benéfico que pode ser utilizado como fertilizante orgânico em áreas degradadas, plantações florestais entre outros usos, passa a ser um produto com características desejáveis para o setor agrícola e florestal (FARIA, 2011).

Desta forma, a utilização do lodo de esgoto em solos agrícolas tem como principais vantagens, a incorporação de macronutrientes (nitrogênio e fósforo) e de micronutrientes (zinc, cobre, ferro, manganês e molibênia). Como os lodos são pobres em potássio, há a necessidade de se adicionar esse elemento ao solo na forma de adubo mineral. (ANDREOLI, 2006).

Entre os macronutrientes encontrados no lodo, o nitrogênio normalmente existe em níveis mais altos em relação aos demais. As opções de gerenciamento de águas residuais que mantêm a quantidade de nitrato N ($\text{NO}_3\text{-N}$) controlada são vitais para a produção de lodo destinada ao uso agrícola. A principal preocupação é minimizar o excesso de aplicação de $\text{NO}_3\text{-N}$ que acabaria poluindo o meio ambiente quando lixiviado e erodido em corpos d'água. O uso de lodo em terras agrícolas é amplamente aplicado com base em taxa agronômica, em outras palavras, o N agronômico é necessário para atender às demandas de uma determinada cultura (BADZA *et al.*, 2020).

O lodo de esgoto também pode conter altos níveis de metais tóxicos, como Pb, Cd, Ni, Cr, Hg, entre outros, devido à mistura de águas residuais industriais nos esgotos. Além de

metais pesados, outras substâncias nocivas como produtos farmacêuticos, detergentes, sais diversos, orgânicos tóxicos, etc., também podem estar presentes no lodo de esgoto (SINGH *et al.*, 2010)

A Resolução nº 375 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, visando benefícios à agricultura e evitando riscos à saúde pública e ao ambiente (BRASIL, 2006). Na Tabela 2 são apontados os requisitos mínimos de qualidade do lodo de esgoto ou produto derivado destinado à agricultura.

Tabela 2. Lodos de esgoto ou produto derivado - substâncias inorgânicas.

Substâncias Inorgânicas	Concentração Máxima permitida (mg/Kg, base seca)
Arsênio	41
Bário	1300
Cádmio	39
Chumbo	300
Cobre	1500
Cromo	1000
Mercúrio	17
Molibdênio	50
Níquel	420
Selênio	100
Zinco	2800

Fonte: BRASIL, 2006.

A resolução também estabelece através da caracterização do lodo de esgoto ou produto derivado quanto à presença de agentes patogênicos e indicadores bacteriológicos, as concentrações máximas permitidas no lodo (Quadro 3).

Quadro 3. Classes de lodo de esgoto ou produto derivado - agentes patogênicos.

Tipo de Lodo de esgoto ou produto derivado	Concentração de patógenos
A	Coliformes Termotolerantes<10 ³ NMP/g de ST Ovos viáveis de helmintos< 0,25 ovo/g de ST <i>Salmonella</i> ausência em 10g de ST Vírus < 0,25 UFP/g de ST
B	Coliformes Termotolerantes < 10 ⁶ NMP/g de ST Ovos Viáveis de helmintos < 10 ovo/g de ST

*NMP: número mais provável; UFF: Unidade Formadora de Foco; UFP: Unidade Formadora de Placa

Fonte: BRASIL, 2006.

Ainda conforme a Resolução do CONAMA n °. 375 de 2006, artigo 12, esta proíbe o uso de qualquer classe de lodo de esgoto ou produto derivado em pastagens e cultivos olerícolas, tubérculos e raízes, culturas inundadas, bem como as demais culturas cuja parte comestível entre em contato com o solo (BRASIL, 2006, p. 7).

Conforme Lopes (2015), as características do lodo estão relacionadas com as características do esgoto bruto, sendo assim o lodo produzido nas ETEs apresenta composição variável, por exemplo, o esgoto produzido por uma população saudável, possivelmente irá conter um número reduzido de patógenos ao se comparar com o esgoto produzido por uma população doente. Além disso, o lodo predominantemente doméstico normalmente possui pouca concentração de metais. Na Tabela 3, Lopes (2015) destaca algumas características físico-químicas típicas e padrões para uso agrícola do lodo de esgoto, como pH, Fósforo Total (PT), Potássio (K), Carbono Orgânico Total (COT) e íons metálicos

Tabela 3. Características físico-químicas típicas do lodo de esgoto e padrões para uso agrícola.

Parâmetro	Costa et al. (2014) ¹	Nogueira et al. (2013) ²	Raij (1996) ³	Ribeirinho et al. (2012) ⁴	Filipovic et al. (2013) ⁵	Filipovic et al. (2013) ⁶	Silva et al. (2014) ⁷	Breem et al. (2012) ⁸	(CONAMA 375/06) ⁹
pH	7,9	5,8	-	-	5 – 6,5	5 – 6,5	6,9	-	-
P _T (g.Kg ⁻¹)	8,2	10	8	21,6	-	-	2,89	-	-
K ⁺ (g.Kg ⁻¹)	2,8	2,75	2	1,9	-	-	0,15	-	-
Umidade (%)	64,6	-	50	-	-	-	41,6	-	-
MO (%)	-	-	-	-	-	-	43	-	-
ST (g.Kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	-	-	SV/ST<70
STV (%)	57,1	-	-	-	-	-	-	-	-
COT (g.Kg ⁻¹)	274	322	-	-	-	-	-	-	-
Cu (mg.Kg ⁻¹)	562	304,09	435	726	86 – 2122	136,7 – 1189	1024	25,5	1500
Zn (mg.Kg ⁻¹)	1321	1869,94	900	2589	215 – 5945	220 – 2236	5200	147,23	2800
Mn (mg.Kg ⁻¹)	-	-	-	222	66	159	192	-	-
Pb (mg.Kg ⁻¹)	168	201,56	360	186	<20-481	<20 – 173,6	107	-	300
Fe (mg.Kg ⁻¹)	22,4	-	-	26070	5000	5930	23200	-	-
Ni (mg.Kg ⁻¹)	37,1	65,55	362	231	28,35 – 83,5	6,996 – 266	180	-	420

¹ Lodo produzido em ETE de Jundiaí, SP, que opera com digestão aeróbia e estabilização aeróbia em lagoas de decantação, o lodo gerado é desaguado em leitos de secagem;

² Lodo produzido na ETE de Jundiaí, SP, lodo gerado no sistema biológico aerado, estabilizado nos tanques de decantação, tratado com polímeros e seco ao ar.

³ Composição típica do lodo de esgoto sem secar.

⁴Lodo de esgoto sanitário, produzido na ETE situada em Barueri, SP.

⁵Lodo cru, produzido na ETE de VelikaGórica, Croácia, caracterizado entre 1996 a 2012 (matéria úmida).

⁶ Lodo digerido depositado nas lagoas da ETE de VelikaGórica, Croácia, caracterizado entre 1996 a 2012 (matéria úmida).

⁷Lodo de esgoto de biodigestor, ETE de Barueri, SP.

⁸Lodo de esgoto com adição de cal virgem, proveniente do RALF de uma ETE localizada no oeste do Paraná.

⁹ BRASIL (2006).

Fonte: LOPES, 2015.

Na Tabela 3foi possível identificar que os resultados tiveram grande disparidade devido ao tipo de tratamento que foi empregado. Já analisando os dados especificamente para os resultados de metais pesados, observou-se que os dados dos metais cobre (Cu) e zinco (Zn) ultrapassaram o limite permitido pelo CONAMA 375 (BRASIL2006), fazendo-se necessário uma análise específica para aquele tipo de tratamento e assim otimizar tal processo para que ocorra a remoção eficaz dos metais presentes no esgoto.

Enquanto Badza et al. (2020) fizeram um estudo que analisou amostras de lodo líquido coletados em 18 estações de tratamento de esgoto em determinadas cidades da África do Sul empregando três processos de tratamentos diferentes podendo-se verificar na Tabela 4.

Tabela 4. Concentração de substâncias inorgânicas analisados das amostras de lodo coletado em 18 ETEs da África do Sul.

ETEs	Pb	Cr	V	Cd	As	Hg	Se	Ni	Co	Zn	Cu
	mg Kg ⁻¹										
Lodo Anaeróbio											
RB	240	732	53	15	21	1.8	8	351	60	4520	740
DK	261	481	33	4	6	0.8	1	51	13	1570	300
VP	38	420	15	8	3	0.6	1	232	24	1460	310
WV	117	296	26	5	8	0.8	5	111	13	4280	310
BN	1371	1092	21	3	8	0.9	6	139	46	1610	2080
RF	69	133	29	4	6	1.9	1	43	10	1510	460
JS	117	122	783	4	35	1	10	104	377	1910	460
HF	234	133	17	167	3	1	1	112	7	1920	270
AC	141	837	32	5	14	0.8	1	77	45	10,450	290
WD	634	710	20	1	24	2.9	192	162	26	710	310
Lodo Aeróbio											
HD	11	30	5	0.3	1	0.3	13.76	12	3	310	120
CG	64	88	10	3	2	0.3	0.58	18	3	250	120
Lodo Ativado											
OF	99	39	31	1	2	0.5	1.45	28	3	560	100
RT	22	33	18	1	4	0.4	1.07	26	3	680	90
DT	34	56	29	1	5	1.7	1.45	34	6	1370	140
JM	807	506	15	1	8	4.6	1.27	39	6	590	250
HB	26	550	13	1	3	0.4	1.17	75	9	2820	170
TK	29	29	20	1	4	1.5	1.09	26	4	640	200

Fonte: BADZA et al.(2020).

Fazendo uma analogia com os limites estabelecidos pelo CONAMA (BRASIL, 2006) encontrados na Tabela 1, as estações de tratamento HF, BN, WD, JM, RB, WV, AC e HB foram os que apresentaram altas concentrações de metais nas amostras de lodo, onde a ETE BN destacou-se por ultrapassar os limites das concentrações de Pb, Cu e Cr.

3.1.3.2 Recuperação de Áreas Degradadas

Área degradada pode ser definida como um ambiente alterado por uma obra de engenharia ou submetido a processos erosivos intensos que modificaram suas características originais além do limite de recuperação natural dos solos, necessitando, assim, a intervenção do homem para sua recuperação (SAMPAIO, 2015). Desta forma, o uso de lodo nas áreas degradadas fornece elementos químicos importantes para as plantas, que também condiciona as propriedades físicas do solo, devido a grande quantidade de matéria orgânica nele presente (FERRARI, 2007); além dos nutrientes (Ex.: C, N, P, Cu, Zn, Mn e Mo) que estão presentes devido ao consumo e atividades humanas. Os impactos esperados dessa aplicação são de natureza positiva: promoção da reciclagem de matéria orgânica e de nutrientes, melhoria da estrutura e fertilidade do solo (MOREIRA *et al.*, 2019).

Um outro ponto positivo a se destacar e que possui grande relevância é que esta alternativa de destinação final de lodo é considerada uma opção bastante viável do ponto de vista econômico, visto que o uso do lodo como fertilizante orgânico representa o reaproveitamento integral dos nutrientes dele e a substituição de parte das doses de adubação química sobre o solo, com rendimentos equivalentes ou superiores aos conseguidos com fertilizantes comerciais (PEDROSA *et al.*, 2017).

Garcia et al. (2009), estudaram a aplicação de lodo de esgoto doméstico após sua desinfecção com cal virgem na proporção de 15% em peso seco de lodo para a recuperação de solo degradado num período de 3 meses. Observou-se que houve aumento do pH nos teores de matéria orgânica, fósforo, potássio, sódio, cálcio CTC total e efetiva, soma de bases e diminuição dos valores de magnésio, alumínio e H+Al no solo e apesar de significativo, o período de incubação pouco afetou o comportamento das variáveis estudadas.

Já Bonini et al. (2015) testaram a influência de lodo de esgoto nas doses de 30 e 60 mg ha⁻¹ na reestruturação de um solo degradado; com a adição do lodo de esgoto, verificou-se uma melhoria nos atributos físicos (aumento na macroporosidade e porosidade; diminuição da resistência à penetração e densidade do solo) e químicos (melhoria nos teores de matéria

orgânica, K e saturação por bases) do solo em questão, após quatro anos de cultivo de eucalipto e braquiária.

Modesto *et al.*(2009), realizaram um estudo que verificou o efeito da adição de lodo de esgoto e resíduos orgânicos sobre o crescimento de duas espécies arbóreas de Cerrado na recuperação de um subsolo de uma área degradada pela construção da Usina Hidrelétrica de Ilha Solteira, localizada em Selvíria – MS. Os tratamentos com lodo de esgoto proporcionaram maior atividade microbiana no substrato e maior crescimento para as duas espécies arbóreas. Assim, a presença do lodo de esgoto proporcionou melhora na fertilidade do subsolo, com aumento dos teores de matéria orgânica, P, K, Ca e Mg. A matéria orgânica e o P tiveram seus teores elevados nos tratamentos com mistura de lodo de esgoto e demais resíduos, com isso foi possível afirmar que as misturas contendo lodo associado a resíduos promoveram melhores incrementos na qualidade do subsolo, com perspectivas de sua recuperação.

Ainda que existam inúmeras vantagens no uso de lodo de esgoto no solo danificado, devido aos riscos oferecidos de contaminação, o CONAMA 375/06 estabelece parâmetros que devem ser obedecidos para a aplicação do lodo ao solo, onde dentre os elementos constituintes deste lodo, os metais nele presentes são um dos fatores que deve-se dar uma maior atenção, além disso, frisa-se que a seleção do local necessita de determinados cuidados para prevenir futuros processos erosivos, os quais podem potencializar os impactos desta alternativa em função das altas doses de lodo comumente utilizadas (ANDREOLI *et al.*, 2014)

3.1.3.3 Aterro Sanitário

Bringhentiet *et al.* (2018) citam que codisposição de lodo em aterros sanitários é uma alternativa fortemente utilizada, principalmente pelo menor custo, entretanto essa alternativa tende a diminuir progressivamente devido as restrições ambientais no mundo inteiro e, particularmente, no Brasil devido à Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS).

Em 2010 foi sancionada a Lei nº 12.305 da Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS) que define um conjunto de princípios, objetivos, instrumentos, diretrizes, metas e ações com vistas à gestão integrada e ao gerenciamento ambientalmente adequado dos

resíduos sólidos, e preconiza a não disposição de matéria orgânica com potencial de recuperação em aterros (BRASIL, 2010).

Bringhentiet *et al.* (2018)apontam alguns fatores que se opõe à codisposição:

- Os aterros sanitários têm dificuldades em tratar de forma eficaz o lixiviado;
- APNRS definiu em 2014 um prazo para a erradicação de lixões, nos quais são dispostos 40% dos resíduos sólidos urbanos (RSU) gerados, contudo, ainda existem muitas regiões que utilizam os lixões à céu aberto para destinação final de resíduos sólidos; e
- O tratamento do lodo para recuperação da matéria orgânica precisa ser melhorado para atender às exigências da resolução vigente, mesmo para codisposição em aterros.

Um fator que é realidade no Brasil é que a disposição de lodo em aterros sanitáriosnão vem acompanhada de estudos geotécnicos aprofundados para indicar a melhor alternativa operacional ou mesmo considerando a codisposição no projeto. O volume de lodo recebido baseia-se antes nos acordos firmados com as ETEs, necessitando assim da padronização de parâmetros de aplicação de lodo em aterros sanitários (BETTIOL E CAMARGO, 2006).

Andreoli et al. (2014) salientam que a disposição do lodo em aterros sanitários necessita de uma adequação entre as características do lodo e as do aterro. A codisposição com resíduo sólido urbano exige no mínimo 20% de sólidos totais nas tortas de lodo. Caso contrário o volume de lixiviado pode aumentar significativamente no aterro e assim reduzir a estabilidade das paredes do mesmo.

He *et al.* (2015) fizeram um estudo em que analisaram a viabilidade do lodo de esgoto modificado como material de cobertura do aterro e seu desempenho em um ambiente complexo, onde o lodo é geralmente modificado com cimento, cal, escória, rejeitos mineralizados e resíduos de construção. Para isso foram realizados testes de resistência e condutividade hidráulica. Foi notado que o lodo pode ser usado como material de cobertura temporária devido à sua resistência, desempenho hidráulico e capacidade de lixiviar a toxicidade. Entretanto, com o passar do tempo a resistência mostrou uma tendência decrescente e a permeabilidade teve um aumento devido a interação do material de cobertura e lixiviado.

3.1.3.4 Incineração

Nos últimos anos, a incineração de lodo de esgoto tem sido amplamente utilizada para obter produtos úteis. Pesquisas indicam que a incineração do lodo de esgoto tem vantagens distintas, como a destruição completa de contaminantes orgânicos, redução de volume e recuperação de energia de calor, em comparação com a aplicação agrícola direta e aterro sanitário (ZHAO *et al.*, 2019). O processo avançado de oxidação térmica é frequentemente utilizado em instalações de médio e grande portes, principalmente quando as alternativas para reuso e disposição final são limitadas (METCALF&EDDY, 2005).

A incineração do lodo de esgoto tem como principal impacto a poluição do ar, por meio da emissão de poluentes atmosféricos orgânicos, metais, particulados e odor. A complexidade deste impacto pode ser maior se a operação do sistema for inadequada (ANDREOLI *et al.*, 2014).

É válido ressaltar que uma quantidade significativa de fósforo está concentrada nas cinzas de incineração do lodo de esgoto. Desta maneira, a recuperação e a utilização de fósforo das cinzas de incineração são necessárias (ZHAO *et al.*, 2019).

Normalmente não é preciso realizar a estabilização do lodo antes do processo de incineração. Na verdade, a estabilização deste material pode ser até prejudicial devido à redução da concentração de sólidos voláteis no caso da digestão aeróbia ou anaeróbia, provocando um aumento do consumo de combustível auxiliar (METCALF&EDDY, 2005).

No Quadro 4 são apontadas algumas destas vantagens e desvantagens no uso da incineração como destinação final de lodo.

Quadro 4. Vantagens e desvantagens do processo de incineração do lodo.

Vantagens	Desvantagens
Redução do volume e estabilização do produto final, o que necessita de uma área menor para disposição final	Elevados custos de investimento e operação
Maior eficiência na redução de patógenos e compostos tóxicos	Carece de mão de obra especializada devido a complexibilidade da operação
Sistema relativamente compacto	Problemas potenciais de poluição atmosférica
Adequadas para instalações de grande porte, nas quais a área necessária para disposição seria muito elevada	Talvez necessite de áreas especiais caso as cinzas sejam caracterizadas como resíduo perigoso, com base na legislação aplicável
Potencial para recuperação de energia	Processo de implantação relativamente lento em virtude da necessidade de licenciamento
Processo comprovado	
Maior controle sobre a disposição final das cinzas	

Fonte: Metcalf& Eddy, 2005.

O processo de incineração gera como resíduos as cinzas, que devem ser dispostas adequadamente (ANDREOLI *et al.*, 2014), portanto, devido aos grandes volumes de cinzas que são produzidos, métodos tradicionais de disposição, como aterro sanitário e transporte offset não podem mais ser considerados em razão aos requisitos ambientais que estão cada vez mais rigorosos e com número limitado de aterros sanitários (MA *et al.*, 2019)

3.1.3.5 Produção de Bio-gás

Conforme Singh *et al.* (2020), dentre os vários tipos de fontes renováveis de energia, o biogás é uma das fontes com maior potencial. Além disso, a bioenergia produzida a partir da biomassa em comparação com a energia solar ou a energia eólica não sofre nenhuma interferência com a intensidade de radiação, velocidade do vento ou clima e, portanto, é uma fonte de energia útil.

De acordo com Lima (2017), o biogás caracteriza-se por ser uma mistura de dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), amônia (NH_3) e sulfeto de hidrogênio (H_2S) produzidos por meio da degradação bioquímica da matéria orgânica realizada por micro-organismos em ambiente livre de oxigênio, conhecida como digestão anaeróbia. Pode ser produzido a partir

de dejetos animais, lodo de esgoto, lixo doméstico, resíduos agrícolas, efluentes industriais e plantas aquáticas.

Dentre os gases que compõe o biogás, o metano, tem como objetivo maximizar a receita de geração de energia, promovendo instalações mais rentáveis e otimizando o processo, gerando assim benefícios como recuperação de energia, redução da poluição e produção de produtos finais estáveis que podem ser melhorados como adubo para aplicações de uso na terra (LIMA, 2017).

Uma das formas de se obter o biogás é por meio do Biodigestor. Segundo Blay Jr. *et al.* (2009), biodigestor é um instrumento projetado e construído para gerar uma situação favorável para que a degradação da biomassa seja efetuada sem contato com o ar, viabilizando condições ideais para as bactérias metanogênicas predominarem no meio ocasionando a degradação de forma acelerada. Além disso, a temperatura é um fator de extrema importância para favorecer a produção de biogás.

Diversos estudos apontam a experiência de países desenvolvidos na recuperação de biogás onde utilizam a energia produzida para agregar benefícios energéticos, econômicos e financeiros ao tratamento de esgoto (LARSON *et al.*, 2016; LINDKVIST E KARLSSON, 2018). Entretanto, grande parte do biogás produzido em ETEs de países em desenvolvimento não é utilizado para a produção de energia, e no Brasil, esse uso ainda é incipiente e limitado a um pequeno número de estações de tratamento (SANTOS *et al.*, 2016).

Lopes *et al.* (2020) avaliaram o potencial energético do lodo e biogás em ETEs localizadas no Estado do Paraná. Inicialmente foi elaborada uma visão geral do potencial de recuperação de energia do biogás em ETEs, em escala plena, que utilizam reatores UASB. Posteriormente, 239 ETEs no estado do Paraná foram avaliadas, sendo o potencial energético dos subprodutos estimado por um modelo matemático. Concluíram então que o biogás correspondeu a 65, 64 e 74% do potencial energético total (lodo e biogás) para as pequenas, médias e grandes ETEs, respectivamente.

3.2 CRAQUEAMENTO TÉRMICO E TERMOCATALÍTICO

Lora e Venturini (2012) definem a pirólise (ou craqueamento) como a conversão de uma substância em outra a elevadas temperaturas com ou sem auxílio de um catalisador. Ela envolve o aquecimento na ausência de ar ou do oxigênio e a quebra de ligações químicas de substâncias complexas, para originar produtos contendo moléculas pequenas.

Conforme Pedroza (2011) existem dois tipos de processos de craqueamento: o convencional (lento) e pirólise rápida, onde se diferenciam por meio de processos como: 1) taxa de aquecimento; 2) temperatura; 3) tempo de residência das fases sólidas e gasosa; 4) produtos desejados. Segundo estas variáveis, as pirólises foram subdivididas nos processos observados na Tabela 5.

Tabela 5. Variantes do processo de pirólise.

Variantes do Processo	Tempo de Residência	Temperatura do Processo (°C)	Principais Produtos Obtidos
Carbonização	Horas/dia	400 – 450	Carvão vegetal
Convencional	5 – 30 min	Até 600	Bio-óleo, carvão e gás
Rápida	0,5 – 5 seg	500 – 550	Bio-óleo
Flash-líquido	< 1 seg	< 650	Bio-óleo
Flash-gás	2 – 30 seg	> 650	Gás combustível
Vácuo	< 10 seg	400	Bio-óleo
Metano-pirólise	< 10 seg	> 700	Produtos químicos
Hidro-pirólise		< 500	Bio-óleo e produtos químicos

Fonte: Pedroza, 2001.

Nos últimos anos, o processamento térmico de lodo de esgoto tem recebido crescente atenção como resultado do aumento da geração de lodo e regulamentos ambientais rigorosos para o seu gerenciamento (UDAYANGA *et al.*, 2019).

O processamento térmico permite a extração de energia a partir do lodo de esgoto, bem como a redução do volume de lodo e a destruição de patógenos. Incineração e gaseificação causam volatilização de metais pesados (devido à operação acima de 800 ° C), emitem grandes quantidades de gases ácidos (SOx e NOx) e têm problemas de disposição de cinzas (ZHANG *et al.*, 2016). Em contrapartida, as baixas temperaturas (500–700 °C) usadas durante a pirólise do lodo de esgoto evitam a volatilização de metais pesados enquanto

convertem a fração orgânica do lodo de esgoto em fontes potenciais de combustível, a saber, alcatrão (também chamado de bio-óleo ou óleo de pirólise); gás não condensável (também referido como gás de pirólise) (SAMOLADA *et al.*, 2014).

Consequentemente, a pirólise foi identificada como uma tecnologia alternativa ecologicamente correta para a valorização de lodo de esgoto. Produtos de pirólise de lodo de esgoto são adequados para uma gama de aplicações. Dependendo da configuração do reator, o alcatrão obtido a partir da pirólise do lodo de esgoto contém geralmente duas fases, nomeadamente fase orgânica e fase aquosa (RUIZ-GÓMEZ *et. al.*, 2017).

A fase orgânica (líquido) é rica em compostos aromáticos e alifáticos (por exemplo, alcanos, alcenos, derivados de benzeno, fenóis, cetonas, aldeídos e nitrilos) e tem um valor de aquecimento mais elevado no intervalo de 22-34 MJ.kg⁻¹ na base seca. A fase líquida aquosa compreende principalmente compostos polares contendo água e oxigênio, tais como ácidos carboxílicos, amidas, aldeídos e vestígios de alcoóis. O rendimento do gás não condensável depende da temperatura de pirólise e é composto por CO, CO₂, H₂ e CH₄, bem como quantidades vestigiais de C₂H₆, C₂H₄ e H₂S (ALVAREZ *et. al.*, 2015).

O coqueou carvão (fase sólida) derivado tem um teor de carbono semelhante, maior teor de matéria inorgânica e maior área de superfície em comparação com as do lodo bruto. Devido a estas propriedades, o carvão vegetal tem sido explorado para várias aplicações potenciais, tais como adsorção (isto é, metais pesados e corantes), condicionamento do solo e sequestro de carbono (AHMAD *et al.*, 2014).

O lodo de esgoto tem uma composição diversificada e complexa, resultando em rendimentos e propriedades altamente variados dos produtos obtidos durante sua pirólise. Um vasto número de reações complexas entre os componentes do lodo podem ocorrer, relacionadas à origem do lodo de esgoto. Em geral, os produtos da pirólise do lodo de esgoto são formados através de duas vias simultâneas, a saber: 1) reações de decomposição dos compostos orgânicos presentes no lodo e (2) reações catalíticas dos produtos orgânicos com os compostos inorgânicos presentes no lodo. Desta forma, é de grande interesse identificar as interações dos componentes do lodo de esgoto e seus produtos durante a pirólise (SUNPHORKA, 2017).

Mocelin (2007) realizou um estudo onde investigou o lodo da estação de tratamento de esgoto de Belém (SANEPAR), caracterizado como aeróbio, não calado e com uma

porcentagem de 49% de matéria orgânica e 51% de cinzas que foi pirolisado em temperaturas e tempos que variaram de 350-700°C e 30-120 minutos. Foram produzidos até 17% de óleos combustíveis, com 4,5% de hidrocarbonetos alifáticos e poder calorífico de 34,54 kJ/g e também 60 - 80% de sólidos com características adsorventes que, posteriormente, foram ativados com dióxido de carbono, apresentando índices de Iodo e azul de metileno de até 676 mg/g e 14 mg/g, respectivamente. Tais resultados mostram as potencialidades o emprego do lodo de esgoto sanitário, na produção de óleo combustível e de adsorventes de baixo custo. Esses adsorventes podem ser utilizados no tratamento de efluentes industriais.

Lutz *et al.* (2000) pirolisaram três tipos de lodos: (1) lodo doméstico do sistema de lodos ativados; (2) lodo doméstico de digestor anaeróbio; (3) lodo de uma indústria de verniz. O reator pirolítico funcionava em sistema de batelada, a 380°C, com um tempo de retenção de 3 horas em atmosfera de nitrogênio. Como mostrado na Tabela 6, o melhor rendimento de óleo se apresentou no lodo ativado (31,4%) e para o carvão (69,8%) o rendimento foi melhor para o lodo digerido.

Tabela 6. Rendimentos das frações orgânicas, carvão, água e gás resultantes de processos de pirólise de lodos de esgotos doméstico e industrial .

Tipo de Lodo	Rendimento (%)			
	Óleo	Carvão	Água	Gás
Ativado	31,4	50,1	6,8	11,7
Digerido	11	69,4	10,2	9,4
Industrial	14,2	68	10,1	7,7

Fonte: Adaptado de Lutz et al., (2000).

Karayildirim; Yanik e Yuksel (2006) estudaram os produtos de pirólise de lodo de esgoto em duas situações: (1) usando um lodo misto (lodo químico + lodo aeróbio) de uma indústria petroquímica (LM) e (2) óleo flotado de um decantador primário de uma refinaria (OL). Os rendimentos dos produtos obtidos nessa pesquisa são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Rendimento das fases de pirólise de lodo.

Tipo de Lodo	Composição (%)			
	Óleo	Carvão	Água	Gás
Lodo misto (químico + aeróbio) (LM)	13,2	39,9	26,0	20,9
Óleo flotado de um decantador primário de refinaria (OL)	29,8	41,2	14,1	14,9

Fonte: Adaptado de Karayildirim; Yanik; Yuksel, (2006).

No craqueamento termocatalíticoas reações ocorrem pela quebra das ligações entre moléculas de cadeias carbônicas de compostos pesados tais como, gasóleos e resíduos do processo de refino do petróleo. A presença de um catalisador sólido, na forma de minúsculas partículas a alta temperatura, promove a quebra das cadeias, produzindo hidrocarbonetos mais leves, com maior valor comercial (PEREIRA, 2019).

No craqueamentotermocatalítico, os parâmetros podem variar, a fim de aumentar o rendimento da fração desejada. Contudo, espera-se que o catalisador empregado não reduza a fração de interesse e lhe confira melhor qualidade. Dentre elas estão a baixa acidez e a baixa viscosidade. Devendo-se levar em consideração o teor de material volátil, isto é, a matéria orgânica que constitui o lodo de esgoto, as condições da pirólise, o tipo de pirólise e o modelo do reator (VIEIRA, 2014).

3.2.1 Bio-óleo

A parte líquida, composta por substâncias orgânicas de alta massa molecular, é denominada bio-óleo(LI *et al.*, 2009). Por muitos anos foram realizadas pesquisas significativas de pirólise, e alguns dos óleos obtidos foram testados em diesel ou motores bicompostíveis em 1993. Os usos de óleo de pirólise em motores de combustão são muito importantes em razão à eficiência relativamente alta de conversão de eletricidade (HAGHIGHAT *et al.*, 2020).

O bio-óleo também conhecido como produto líquido orgânico (PLO), contém em média mais de 200 compostos oxigenados, incluindo ácidos, açúcares, álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres, furanos, fenóis, oxigenados mistos, guaiacóis, seringóis. Essa mistura de compostos é primariamente originada da despolimerização e da fragmentação dos componentes principais: celulose, hemicelulose e lignina. Os oxigenados mistos, açúcares e

furanos são produtos primários da pirólise da holocelulose, enquanto que os guaiacóis e seringóis são produtos da fragmentação da lignina. Os ácidos, álcoois, aldeídos, cetonas e ésteres são provavelmente originados da decomposição dos produtos primários da celulose e hemicelulose (HUBER et al., 2006).

É de grande importância que o bio-óleo tenha pouco teor de oxigênio e elevada razão hidrogênio/carbono, para que suas características sejam similares ao do diesel de petróleo. A razão molar H/C no petróleo é na faixa de 1,95 e a razão molar O/C é 0 (zero). No entanto, no bio-óleo de lodo de esgoto é 1,79 e 0,09, respectivamente (LI *et al.*, 2009). Desta forma, para o petróleo ser substituído pelo bio-óleo, as razões de H/C e O/C devem ser aperfeiçoadas. O pH do bio-óleo, obtido através da pirólise de lodo de esgoto, apresenta pH próximo ao neutro, contudo, faz-se necessário testes de corrosão, pois pode acarretar desgaste em estruturas metálicas de motores (ALEXANDRE, 2013).

Odor forte e desagradável são uma das principais características indesejáveis do bio-óleo, mas que pode ser melhorado juntamente com a estabilidade, a partir da esterificação dos ácidos graxos. (VIEIRA, 2014).

Em relação aos aspectos econômicos da produção do bio-óleo, Haghighe *et al.* (2020) cita que os preços do petróleo bruto variaram de \$ 40 a \$ 140 por barril só nos últimos dez anos. Em 2010, o custo de produção do bio-óleo industrial de lodo de esgoto seco foi estimado em \$ 3,11 por galão, que é comparável a US \$ 3,00 para o diesel fóssil (vendido com óleo cru \$ 78 por barril). Assim, para criar competição, é necessário reduzir o nível de custos abaixo do nível de óleo diesel.

Alexandre (2013) em sua pesquisa executou o processo de pirólise termocatalítica de lodo de esgoto doméstico em reator tubular horizontal, utilizando como catalizador o óxido de cálcio com intuito de produzir um combustível rico em hidrocarbonetos. Como resultado constatou que o melhor rendimento de 16,3% para o bio-óleo foram nas condições de 550 °C, 180 minutos e 10 °C.min⁻¹. A análise estatística apontou que apenas a temperatura influenciou o rendimento de bio-óleo de forma positiva.

Haghighe *et al.* (2020) explicam que produto dominante na pirólise do lodo está no intermediário das temperaturas de 424 a 575 °C de bio-óleo que compreende valores de 30 a 40% em peso. A Tabela 8 aponta os resultados de alguns estudos sobre conversão de lodo de esgoto em bio-óleo rico em energia.

Tabela 8. Rendimentos do bio-óleo obtido a partir de vários tipos de lodo de esgoto sob diferentes condições de operação.

Tipo de Lodo	Tratamento Condições	Produção de Bio-óleo (%)	Valor de Aquecimento (MJ/Kg)
Lodo Primário (84% SV*)	Elétrica, lote, 500°C, 20 min	42,0	37,0
Resíduos de lodo ativado (69% SV)	Elétrica, lote, 500°C, 20 min	31,0	37,0
Lodo digerido anaerobicamente (59% SV)	Elétrica, lote, 500°C, 20 min	26,0	37,0
Lodo digerido anaerobicamente (38,3% SV)	Elétrica, contínuo, 550°C, 20 min	24,3	30,6
Lodo de esgoto (75,5% SV)	Elétrica, lote, 500°C, 30 min	37,0	30,0

*Sólidos Voláteis

Fonte: Haghighe et al., 2020.

Pereira (2019) estudou o processo de craqueamento térmico e termocatalítico do lodo de esgoto e lodo de esgoto + gordura residual em unidades de bancada e piloto utilizando como catalisadores o hidróxido de cálcio, hidróxido de sódio e carbonato de sódio. Dentre os produtos líquidos orgânicos (PLO's) gerados no processo, para a unidade de bancada o maior rendimento na fase oleosa foi de 38,69% no experimento térmico de lodo (40%) + gordura residual (60%) a uma temperatura de 450°C. Já para a unidade semipiloto o melhor rendimento de PLO fase oleosa foi de 12,43% do experimento termocatalítico com Ca(OH)₂ a uma temperatura de 290°C.

Assunção (2020) investigou o processo de craqueamento térmico e termocatalítico do lodo de esgoto e lodo de esgoto + gordura residual em unidade semipiloto, utilizando como catalizadores o hidróxido de cálcio (CaOH₂) e zeólita (HZSM-5). O maior rendimento em PLO, fase oleosa, foi de 14,73% no experimento termocatalítico do lodo + gordura residual e adição do catalisador HZSM-5, a temperatura de 475°C.

3.2.2 Biocarvão

O uso de resíduos orgânicos carbonizados vem sendo resgatado e avaliado como alternativa para melhorar a qualidade do solo. Por meio da decomposição térmica do material orgânico em condições limitadas de suprimento de oxigênio, e em temperaturas relativamente baixas, o material produzido, conhecido como biocarvão, contribui para a preservação da qualidade do solo (LEHMANN; JOSEPH, 2009). O processo de formação do biocarvão promove um rearranjo dos átomos de carbono, aumentando a porosidade do material, e isto fornece melhoria nas propriedades químicas, sobretudo pela alta superfície específica resultando em aumento da capacidade de troca de cátions e adsorção de nutrientes (ATKINSON et al., 2010).

Geralmente, o biocarvão é usado comum adsorvente (Haghighe et al, 2020). Conforme diversos autores, os adsorventes obtidos a partir da pirolise do lodo de esgotopodem desempenhar um papel importante na eliminação de contaminantes como H₂S e NOx gerados em processos termoquímicos . Ademais, eles também podem ser usados para eliminarmetais, corantes e fenóis (FONTS et al., 2012).

Uma característica que é comum ao biocarvão é que ele envolve basicamente as formas aromáticas estáveis do carbono orgânico, e comparado ao carbono da matéria-prima que o originou, não pode ser retornado à atmosfera como gás carbônico, até mesmo em condições ambientais e biológicas favoráveis, tal como aquelas que predominam no solo. Pode-se dizer que dentre os parâmetros existentes no processo de produção do biochar, a temperatura de pirólise é considerada a mais importante. O teor de C fixo do biocarvão está diretamente relacionado ao aumento da temperatura final de pirólise. O mesmo ocorre com o teor de cinzas, ou seja, para uma mesma matéria-prima, quanto maior a temperatura de pirólise maior é o teor de cinzas produzido. Em contrapartida o rendimento da produção de biocarvão é inversamente proporcional à temperatura de pirólise (SOHI et al., 2010).

É importante destacar que as principais características para avaliação do biocarvão utilizadas por pesquisadores são: pH, conteúdo de materiais voláteis, teor de cinzas, capacidade de retenção de água, densidade aparente, volume de poros e superfície específica. As relações atômicas de O/C, O/H e C/H também são observadas por fornecer uma medida confiável da extensão da pirólise e da alteração do nível oxidativo do biocarvão no solo, e são relativamente de simples determinação (SOHI et al., 2009).

O biocarvão de lodo de esgoto pode apresentar grande variação na sua composição e caracterização, pois o tipo de tratamento, a natureza do material utilizado pode influenciar na formação do mesmo. (HOSSAIN et al., 2009).

Quadros *et al.*(2017) utilizou lodo de esgoto higienizado e não higienizado com cal como biomassa na produção de biocarvão através do processo de degradação térmica visando o reaproveitamento para uso em solos degradados. Desta forma, foi possível observar que o biochar resultante do processo apresentou concentrações de substâncias fertilizantes, portanto que podem ser utilizados em solos agricultáveis; a caracterização morfológica mostrou que os biocarvões apresentaram melhores aberturas dos poros no tempo de residência de 30 min; e além disso as concentrações de metais não ultrapassaram os limites estabelecidos pelo CONAMA 375 (BRASIL, 2006).

Pereira (2019) analisou os biocarvões resultantes do processo de craqueamento do lodo de esgoto e lodo de esgoto + gordura residual nas unidades de bancada e semipiloto. Foram realizadas caracterização química e morfológica, além de investigar características de fertilidade e de presença de metais nos coques da unidade piloto. A pesquisa apontou que o experimento de craqueamento termocatalítico com Ca(OH)₂ do lodo + gordura residual na unidade piloto a uma temperatura de 290°C obteve o melhor rendimento com 81,82%. A caracterização físico-química dos coques obtidos nos experimentos apresentou que tais produtos possuem características de condutividade elétrica, teores de cinzas e elementos químicos fertilizantes que possibilitam seu uso como biocarvão em aplicações agrícolas e/ou recuperação de solo degradado.

3.3 CATALISADOR

Catalisador é uma substância que afeta a velocidade de uma reação podendo ser ácido ou básico, que sai inalterado do processo. O catalisador normalmente muda a velocidade de reação por meio de uma diferente rota molecular (mecanismo) para a reação. O desenvolvimento e o uso de catalisadores constituem a maior parte da busca constante por novas maneiras de aumentar o rendimento do produto e a seletividade de reações químicas (PEREIRA, 2019).

As reações que envolvem catalisadores podem ser classificadas em catálise homogênea – quando o catalisador e os reagentes constituem uma só fase – e catálise

heterogênea – quando o catalisador e os reagentes apresentam mais de uma fase – sendo que esses catalisadores podem ter natureza ácida ou básica (FILHO, 2014)

Segundo Canakci e Sanli (2008), o processo de catálise ácida pode ser considerado como um pré-tratamento, sendo uma reação por meio do qual os ácidos graxos livres são convertidos em monoésteres. A razão molar e a quantidade de catalisador a ser usada na reação de pré-tratamento são calculadas conforme o conteúdo inicial de ácidos graxos livres da matéria prima. O principal obstáculo para o pré-tratamento é a formação de água.

3.2.1 Catalisador básico: Ca(OH)₂

A NBR 7175 (ABNT, 2003) caracteriza a cal hidratada como sendo um pó obtido pela hidratação da cal virgem, constituído essencialmente de uma mistura de hidróxido de cálcio e hidróxido de magnésio, ou ainda, de uma mistura de hidróxido de cálcio, hidróxido de magnésio e óxido de magnésio, sendo designada de acordo com os teores de óxido não hidratados e de carbonatos. A cal é um dos produtos alcalinos mais acessíveis economicamente e que é utilizada em grande escala no saneamento, onde é utilizada para elevar o pH nos digestores, remover fósforos nos tratamentos avançados, condicionar o lodo no tratamento mecânico e estabilizar quimicamente o lodo (BETTIOL E CAMARGO, 2000).

O uso de cal virgem (CaO) é a mais recomendada para higienização do lodo seco. Entretanto, a cal hidratada (Ca(OH)₂), também pode ser utilizada nesse processo (TSUTIYA et al., 2001). Os compostos de Ca estão comumente presentes no lodo de esgoto devido ao uso de cal (CaO) no tratamento de águas residuais e são conhecidos por beneficiarem a pirólise. Por exemplo, verificou-se que o CaO adsorve o CO₂ de gases não condensáveis e facilita a retenção de enxofre no carvão derivado durante a pirólise do lodo condicionado CaO. O efeito de desoxigenação da CaO resultou no aumento do teor de hidrocarbonetos no bio-óleo. Além disso, a volatilização de metais pesados diminuiu e a formação de fósforo inorgânico foi aumentada (UDAYANGA et al., 2019).

Andreoli *et al.* (2014) sugerem alguns valores para iniciar a dosagem e avaliar e posteriormente se a mistura alcançou o valor desejado (Quadro 5).

Quadro 5. Quantidade de cal requerida (pH = 12).

Tipo de Lodo	Kg de Ca(OH)₂/ Toneladas de sólidos secos	pH final
Lodo Primário	54 – 154 (110)	12,7
Lodo ativado	190 – 350 (270)	12,6
Lodo anaeróbio	125 – 225 (170)	12,4

Fonte: Andreoli *et al.*, 2014.

Pereira (2013) estudou a influência do hidróxido de cálcio na qualidade do lodo higienizado oriundo de sistema de tratamento de esgoto sanitário multifamiliar. Para issoutilizou dosagens de 25% e 50% de cal hidratada por peso de lodo seco. Desta forma pôde concluir que a dosagem de 25% de Ca(OH)₂apresentou melhores resultados quanto a presença de fertilizantes e disponibilidade de nitrogênio. Já os ensaios utilizando dosagens de 50% de cal hidratada, apresentaram uma significativa redução de substâncias inorgânicas presentes no lodo higienizado.

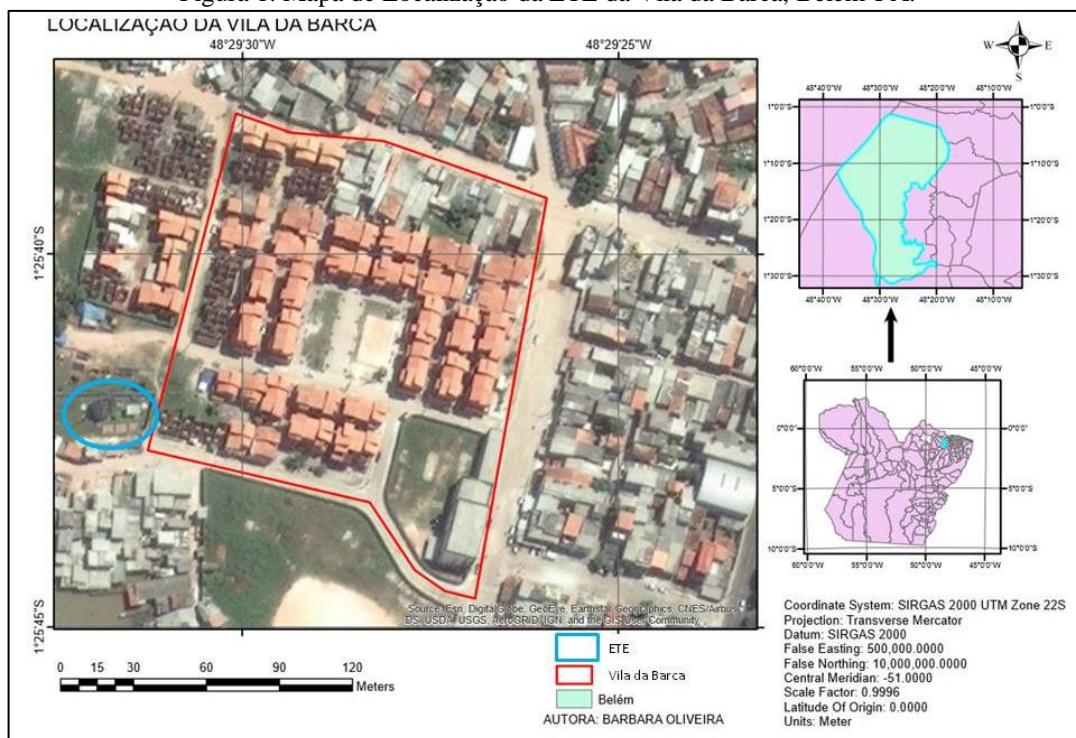
Já Assunção (2020) analisou o processo de produção de biocarvões através do processo de craqueamento térmico e termocatalítico de lodo não higienizado e higienizado em dosagens de 5%, 10% e 15% de Ca(OH)₂em escala semipiloto. Os experimentos apontaram rendimentos satisfatórios, onde o melhor rendimento alcançou o valor de 72,77%, para a dosagem de 10% do catalisador Ca(OH)₂ a uma temperatura de 475°C. Além disso, constatou que o uso de cal hidratada no lodo de esgoto pode melhorar a área superficial e alcalinidade dos biocarvões produzidos, podendo assim aumentar a aplicação em potencial dos biocarvões.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

Para a execução das campanhas de coleta e obtenção de dados, realizaram-se visitas *in loco* na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) da comunidade Vila da Barca que está localizada nas coordenadas $1^{\circ} 25' 42''$ S e $48^{\circ} 29'28''$ W, nacidade de Belém, Estado do Pará, conforme mostrado na Figura 1. A ETE, local de realização dapesquisa,foiconstruída na década de 90 e estava desativada desde Setembro de 2015. Porém, no dia 8 de abril de 2017, entrou novamente em operação (AESBE, 2017).

Figura 1. Mapa de Localização da ETE da Vila da Barca, Belém-PA.



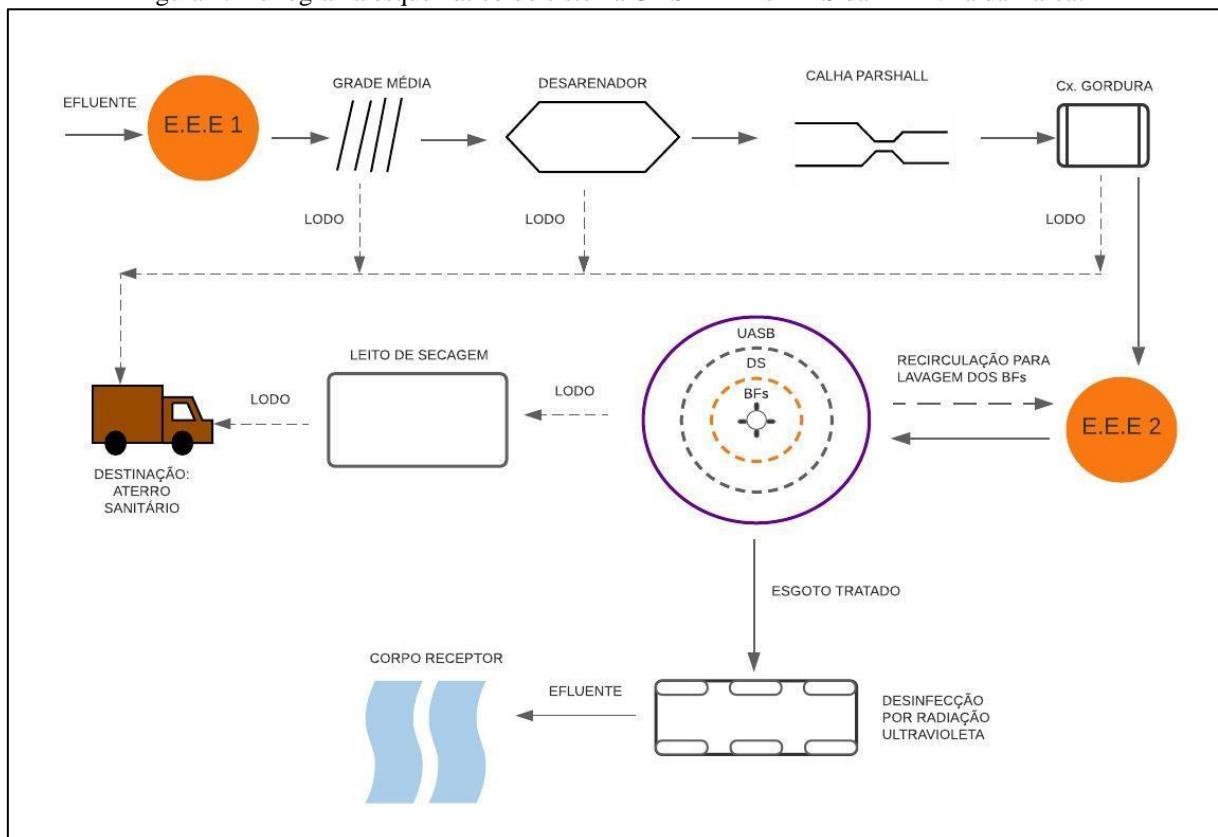
A Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) possui capacidade para atender em sua primeira fase uma população de 3000 habitantes e na segunda fase uma população de 6000 habitantes. Contudo, segundo informações da Secretaria de Habitação do Município de Belém (SEHAB), das 634 unidades habitacionais previstas até o ano de 2010, somente 144 unidades foram entregues à comunidade, sendo 132 habitações referentes à primeira etapa no ano de 2007 e 12 habitações na segunda etapa no ano de 2011 (PEREIRA,2013). Fundamentado nisso, a área em questão foi escolhida para estudo devido a problemática existente quanto a

escassez de sistemas de tratamento de esgoto na região. Segundo os dados do ranking do saneamento do Trata Brasil (2020), a cidade de Belém ocupa a 95º colocação, fazendo-se necessário a busca por alternativas viáveis para melhorar o saneamento na região.

4.2 SISTEMA DE TRATAMENTO DE ESGOTODA VILA DA BARCA

O sistema de tratamento de esgoto estudado é caracterizado por ser do tipo anaeróbio e aeróbio a nível secundário, sendo formado pelas etapas de elevação de esgoto, tratamento preliminar, tratamento primário, secundário, terciário, desidratação do lodo e tratamento de gás (Figura 2).

Figura 2. Fluxograma esquemático do sistema UASB + BF_s + DS da ETE Vila da Barca.



Fonte: Autor, 2020.

Vale ressaltar que o sistema em questão tem como o seu principal tratamento um Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente com Manta de Lodo (UASB) conjugado com Biofiltro Aerado Submerso (BF) e Decantador Secundário (DS), onde este foi projetado para tratar 6L/s de esgoto na primeira fase do projeto e posteriormente 12L/s na segunda fase.

Dentre as vantagens deste sistema caracterizado como processo biológico (anaeróbio/aeróbio) é que o mesmo é um sistema compacto, com baixa demanda de área, baixo custo de implantação, baixa produção de lodo e satisfatória eficiência de remoção de DQO e DBO (na ordem de 65 a 75%) (CHERNICHARO, 2007).

De acordo com as informações coletadas do memorial de projeto da Uni Engenharia, empresa responsável pela implantação do sistema de tratamento, era previsto que o efluente final produzido na ETE apresentasse as seguintes características: SST < 29,70 mg/L; DBO₅ < 28,80 mg/L O₂ e DQO < 59,40 mg/LO₂. O desempenho operacional esperado, bem como a massa orgânica diariamente removida na ETE são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Eficiência de remoção e massa orgânica na ETE da Vila da Barca.

Unidade	Eficiência de Remoção (%)			Massa (Kg)		
	SS	DBO	DQO	SS	DBO	DQO
UASB	68	68	67	105,8	105,8	208,4
BF	71	70	70	35,3	34,8	71,9
DS	52	50	50	7,5	7,5	15,4

Fonte: Pereira, 2013.

4.2.1 Descrição do Fluxograma da ETE da Vila da Barca

4.2.1.1 Estação Elevatória de Esgoto

O sistema de tratamento da Vila da Barca é formado por duas estações elevatórias. Com a chegada do efluente no sistema, a primeira estação elevatória de esgoto (EEE₁) (Figura 3-a) é responsável por destinar o efluente do poço ao tratamento preliminar. Já a segunda estação elevatória de esgoto (EEE₂) (Figura 3-b) encaminha o efluente do tratamento preliminar ao reator UASB.

Figura 3. Estações elevatórias de esgoto da ETE Vila da Barca: a) EEE1; b) EEE2.

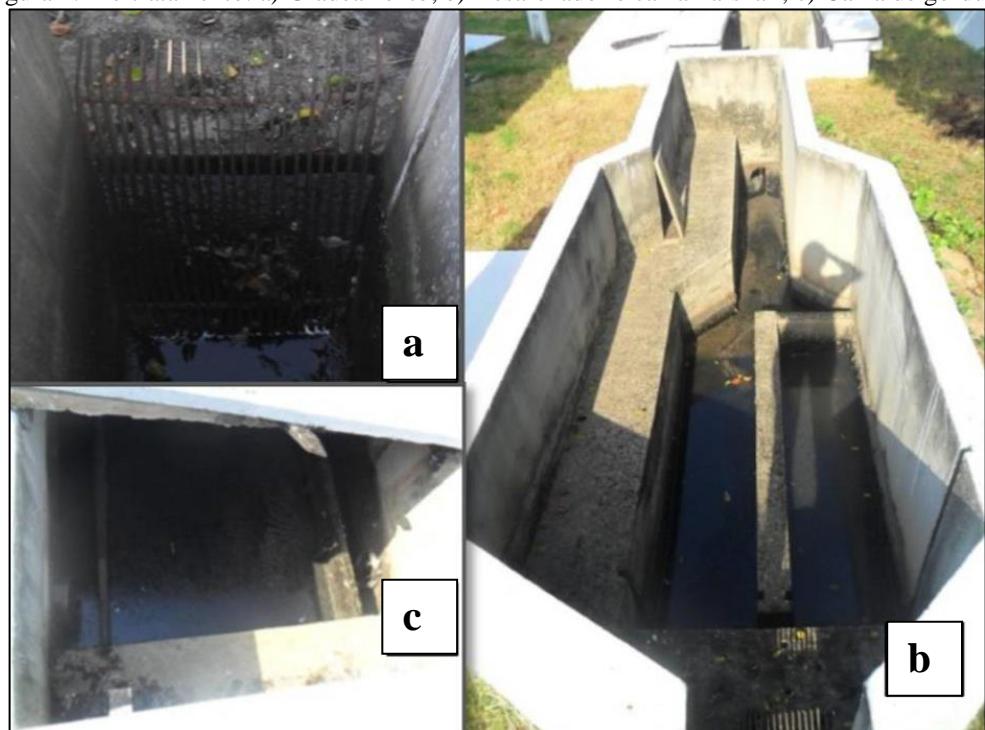


Fonte: Pereira, 2013.

4.2.1.2 Tratamento Preliminar

Após o esgoto sanitário ser direcionado do poço ao pré-tratamento, o efluente passa pelos seguintes processos: *a) Gradeamento*: nesta etapa os sólidos mais grosseiros são retidos pelas grades médias (Figura 4-a); *b) Desarenador*: é um tipo de canal com limpeza manual onde ocorre a remoção de areia por sedimentação com intuito de evitar a abrasão e/ou obstrução das tubulações, equipamentos, tanques, entre outros (Figura 4-b); *c) Calha Parshall*: posterior à etapa de desarenação, este por sua vez tem o objetivo de realizar a medição da vazão do efluente (Figura 4-b); *d) Caixa de Gordura*: possui a finalidade de acumular materiais graxos que podem vir adanificar as tubulações e equipamentos (Figura 4-c).

Figura 4. Pré-tratamento: a) Gradeamento; b) Desarenador e calha Parshall; c) Caixa de gordura.

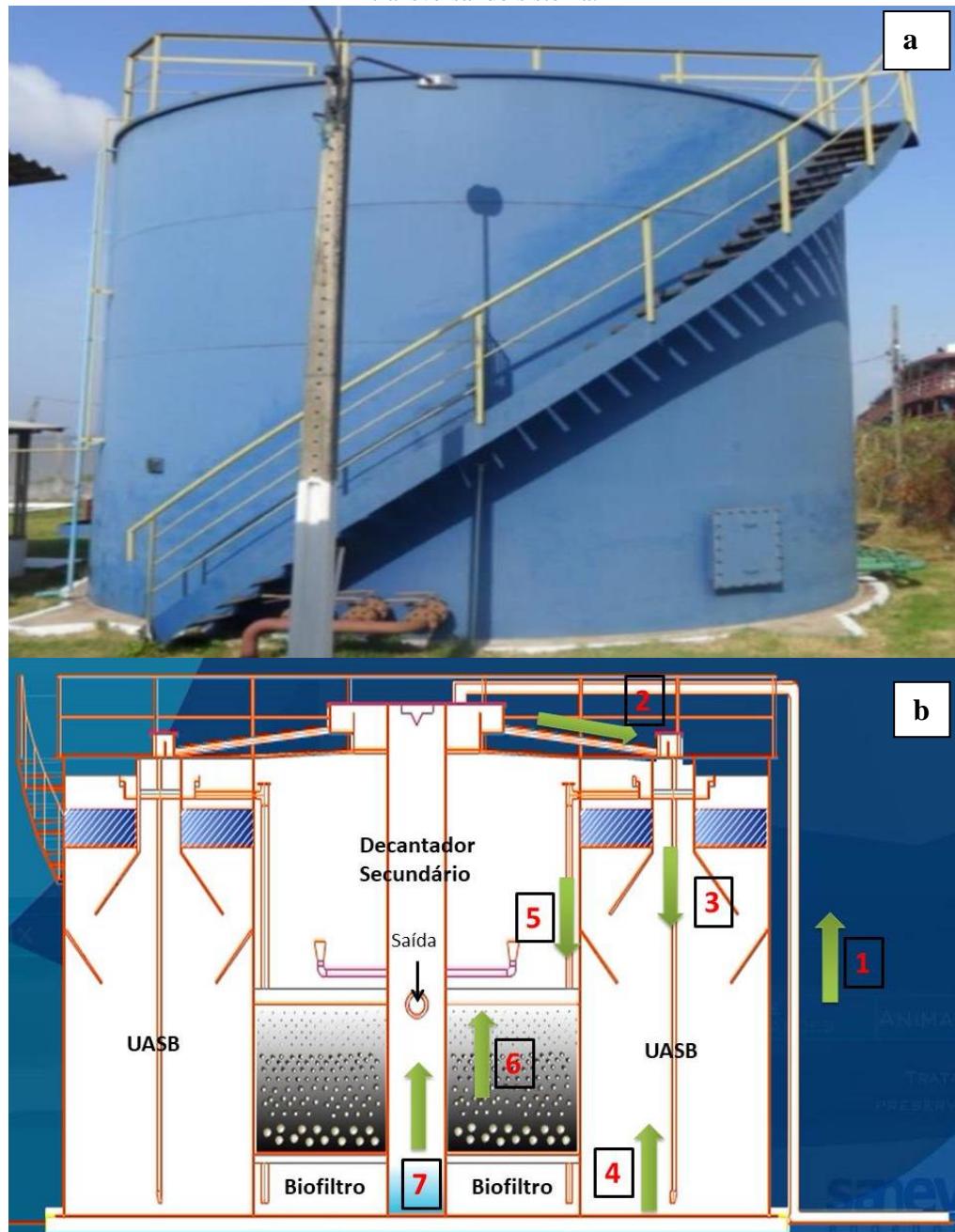


Fonte: Pereira, 2013.

4.2.1.3 Sistema UASB + DS + BF_s

Posterior à desarenação, o efluente é transportado para ao sistema reator UASB + Decantador Secundário (DS) + Biofiltro (BF_s), onde na Figura 5 é possível observar o caminho pelo qual o efluente percorre, dando início ao tratamento primário, secundário e terciário.

Figura 5. Reator UASB + BF + DS: a) imagem do Reator UASB + BF + DS da Vila da Barca; b) corte transversal do sistema.



Fonte: Adaptado Uni Engenharia (2013).

4.2.1.4 Tratamento Primário – Reator UASB

O funcionamento deste processo consiste essencialmente de um fluxo ascendente de esgoto através de um leito de lodo denso e de elevada atividade. A estabilização da matéria orgânica ocorre em todas as zonas de reação (leito e manta de lodo), sendo a mistura do sistema promovida pelo fluxo ascensional do esgoto e das bolhas de gás. O esgoto entra pelo

fundo e o efluente deixa o reator, por meio de um decantador interno localizado na parte superior do reator. Um dispositivo de separação de gases e sólidos, localizado abaixo do decantador, garante as condições ótimas para a sedimentação das partículas que se desgarram da manta de lodo, permitindo que estas retornem à câmara de digestão, ao invés de serem arrastados para fora do sistema (CHERNICHARO, 2007).

De acordo com Pereira (2013) os flocos da biomassa podem variar de 1 a 5mm de tamanho. Por ser inviável o lançamento direto do esgoto anaeróbio no corpo receptor, há então a necessidade de um tratamento posterior.

4.2.1.5 Tratamento Secundário – Biofiltros (Bfs)

Conforme Pereira (2008), na prática, um biofiltro aerado submerso é constituído por um tanque preenchido com um material poroso submerso, por meio do qual o esgoto e o ar fluem permanentemente. Normalmente, nos processos existentes, o meio poroso é mantido sob total imersão pelo fluxo hidráulico, caracterizando-os como reatores trifásicos compostos por:

- **Fase sólida:** constituída pelo meio suporte e pelas colônias de microrganismos que nele se desenvolvem, sob a forma de um filme biológico (biofilme);
- **Fase líquida:** composta pelo líquido em permanente escoamento através do meio poroso;
- **Fase gasosa:** formada pela aeração artificial e, em reduzida escala, pelos gases subprodutos da atividade biológica.

De acordo com os dados fornecidos pela empresa que implantou o sistema de tratamento de esgoto da Vila da Barca, o biofiltro seguido do reator UASB possui eficiência global de remoção de DBO_5 superior a 90% e o lodo de excesso produzido nobiofiltro da ETE da Vila da Barca é removido rotineiramente através de lavagens contracorrentes ao sentido do fluxo, sendo enviado para a elevatória de esgoto bruto na entrada da ETE juntamente com o efluente pré-tratado, que são posteriormente encaminhados por recalque ao reator UASB para digestão e adensamento pela via anaeróbia.

4.2.1.6 Tratamento Terciário - Decantador Secundário

Posterior ao filtro submerso, o efluente é destinado ao decantador secundário que se encontra no interior do reator UASB. O tipo de decantador secundário em estudo é do tipo circular com operação contínua. Segundo Chernicharo (2008), os sólidos tendem a ir para o fundo ocasionado pela atuação simultânea de dois fluxos:

- Fluxo por gravidade, causado pela sedimentação gravitacional do lodo;
- Fluxo pela retirada de fundo, ocasionado pelo movimento do lodo originado pela retirada do lodo de recirculação pelo fundo do decantador.

Ainda com Chernicharo (2008), com a chegada do efluente no decantador secundário, após um determinado tempo em condições de repouso, há o surgimento de uma interface que nada mais é do que uma aglutinação dos sólidos existentes. Assim, à proporção que a interface se movimenta para baixo, a massa de lodo vai aumentando no fundo do decantador e o líquido sobrenadante se torna clarificado. É importante frisar que este material do fundo do decantador não se propaga para cima em razão da velocidade de saída pelo fundo do decantador, que se opõe à velocidade de expansão (para cima).

4.2.1.7 Desidratação do Lodo

O lodo de excesso gerado no UASB + BF_s + DS é eliminado por descarga hidráulica e direcionado ao leito de secagem onde deve ser retirado a uma frequência média de 1 descarte a cada 2 meses e, o lodo descartado deverá ser depositado em leitos de secagem para desidratação (PEREIRA, 2013). Tal processo é utilizado para separação sólido-líquido do lodo, sendo composto por um tanque com paredes de concreto ou alvenaria e fundo de concreto. No interior do tanque são incluídos tais dispositivos: soleira drenante; camada suporte e sistema de drenagem (ANDREOLI et al., 2014).

Ainda com Pereira (2013), a concentração de sólidos totais (ST) neste lodo encontra-se na faixa de 4 a 6%, podendo alcançarem média valores de 30%, após a desidratação em leito de secagem. Conforme a recomendação do Projeto Descritivo da Uni Engenharia para ETE Vila da Barca, o lodo produzido poderá ser misturado com cal na proporção de 400 kg de cal por tonelada de lodo (base seca) e posteriormente conduzido à uma destinação final adequada.

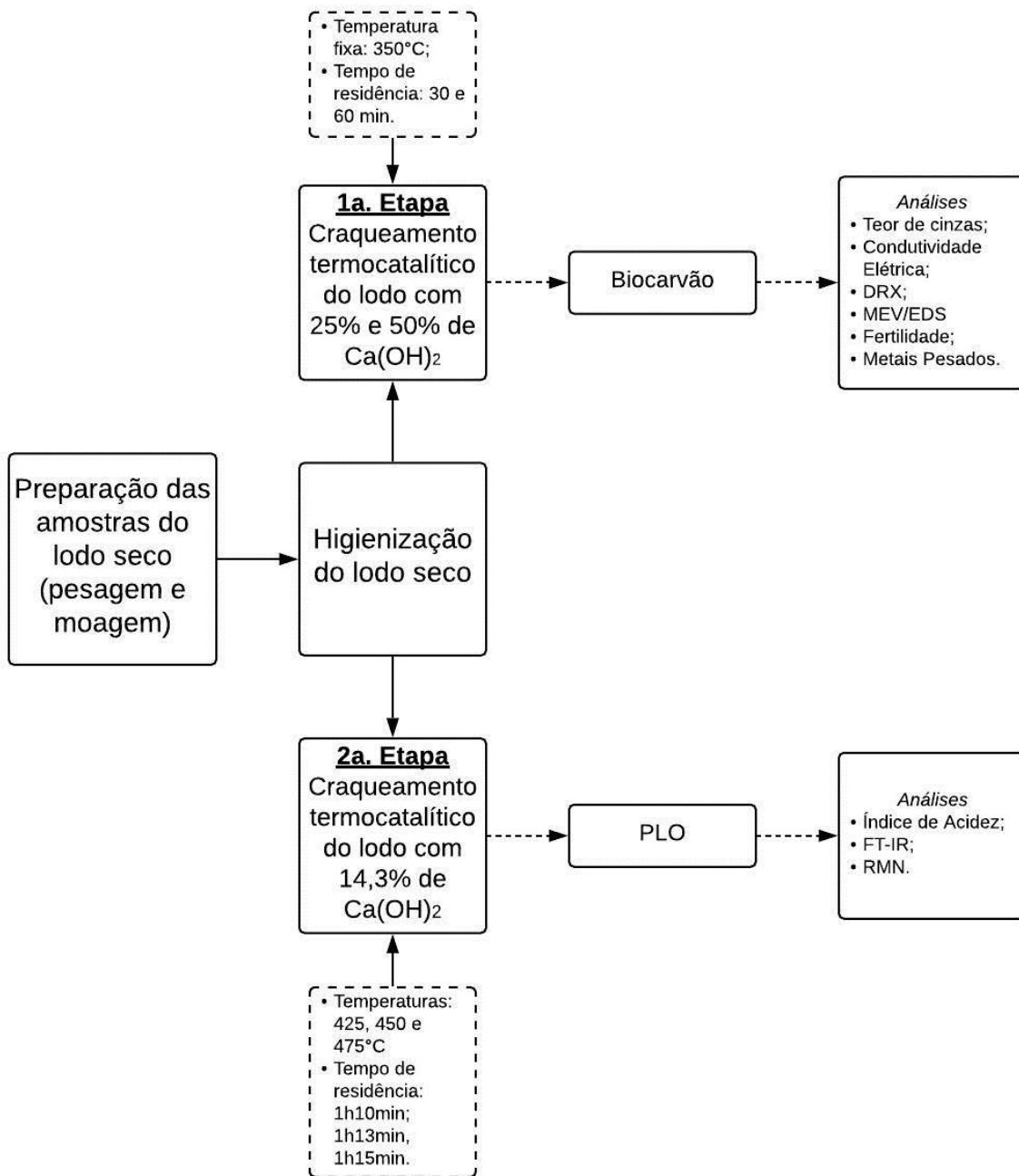
4.2.1.8 Tratamento de Biogás

De acordo com a Uni Engenharia, o sistema de tratamento da Vila da Barca, em virtude das características particulares dos gases gerados, realiza-se a queima de forma controlada num sistema de queima constante e de ignição manual auxiliado a um dispositivo de segurança tipo corta-chama.

4.3 DESCRIÇÃO DAS ETAPAS DE ESTUDO

Esta pesquisa foi dividida em duas etapas: a primeira consistiu em analisar o coque resultante do processo de craqueamento do lodo de esgoto com cal hidratada, enquanto que na segunda etapa foi analisado apenas o Produto Líquido Orgânico (PLO) também resultante do processo, onde as duas etapas diferenciaram-se pela quantidade de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ adicionado ao lodo, temperatura e tempo de residência. Tais experimentos foram realizados no Instituto Militar de Engenharia – IME/RJ em escala de bancada. Desta forma, a Figura 6 mostra o esquema metodológico dos procedimentos utilizados para este trabalho.

Figura 6. Esquema metodológico das etapas de estudo.



Como ilustradona Figura 6o processo iniciou-se com pesagem e moagem do lodo seco após a coleta realizada por Pereira (2013) na ETE da Vila da Barca. Posteriormente higienizou-se a amostra de lodo seco para eliminação de contaminantes e evitar a geração de maus odores. Feito isso, para a obtenção do biocarvão misturou-se o lodo com 25 e 50% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por peso seco de lodo, onde no final do processo as análises de teor de cinzas, condutividade elétrica, DRX, MEV e EDS, fertilidade e metais pesados foram realizadas; Na

segunda parte do experimento, o lodo seco higienizado foi misturado com 14,3% de Ca(OH)₂e após o processo de craqueamento termocatalítico obteve-se as amostras de PLO onde foi possível realizar as análises de índice de acidez, FT-IR e RMN.

4.3.1Coleta do lodo

Pereira (2013) coletou a primeira amostra de lodo (sendo 8 descargas compondo 20 litros) nas válvulas de amostragem localizadas na lateral do reator UASB. Este material por sua vez era composto em sua maior parte por água, caracterizado então como sendo um lodo fluido. Já a segunda amostra de lodo foi coletada após a descarga de aproximadamente 7000 litros no leito de desaguamento do lodo, com teor de umidade em média de 98%, onde este material permaneceu no leito por volta de 30 dias para que ocorresse o processo de desaguamento por infiltração e secagem ao ar. Posteriormente a este intervalo de tempo foi realizada a coleta de 750 kg do material parcialmente desidratado, com teor de umidade de 80%. Para acondicionamento das amostras foram utilizados tambores e sacos plásticos com capacidade de 50e 100 litros. Por fim, as amostras foram transportadas até o laboratório de Engenharia Química da UFPA.

4.3.2 Preparação das amostras de lodo seco

Para seleção das temperaturas e tempo ideais de secagem da amostra de lodo, utilizou-se 100g domaterial com 80% de umidade, submetendo-o a ensaios de secagem em estufa com circulação de ar, SOC. FABBE. Ltda, MOD.170 às temperaturas de 80, 90 e 100°C, até alcançar peso constante.

Após a determinação da temperatura e com intuito de reduzir o teor de umidade do lodo, executou-sea secagem térmica na temperatura de 100°C em estufa com circulação de ar modelo SOC. FABBE. Ltda, MOD.170, por um período de 72 horas, atingindo assim um teor de umidade de aproximadamente 7%.

4.3.3Pesagem e moagem da massa seca do lodo.

Seguido o processo de secagem em estufa com circulação de ar e a determinação do teor de umidade, foi obtida a massa da amostra, utilizando-se balança digital DIGI-TRON.

Após isso, realizou-se o desagregamento em moinho de bolas (Figura 8-b), modelo M.B. 12X, WORK INDEK, CIMAQ. A fim de obter uniformização do tamanho das amostras, foram utilizadas as peneiras de abertura #16, #30, #50, #80, #10, #200 (em que o símbolo “#” indica mesh). Na Figura 7 pode-se observar o lodo antes (Figura 7-a) e depois (Figura 7-c) do processo de desagremamento no moinho de bolas.

Figura 7. Processo de moagem da massa seca do lodo: a)antes do desagragamento; b)Moinho de bolas; c)Lodo após processo de desagregamento.



Fonte: Autora, 2019.

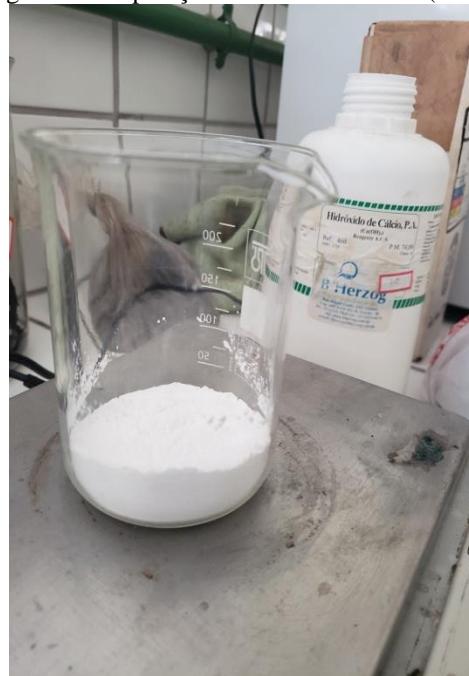
4.3.4 Higienização do lodo

Antes de iniciar o processo de craqueamento termocatalítico foi necessário higienizar o lodo seco com cal objetivando reduzir principalmente odores e agentes patogênicos. No processo de higienização por meio da caleação do lodo, a mistura do lodo com cal pode variar em proporções de 30% a 50% de peso do lodo seco e nesse processo é interessante identificar o teor de umidade no qual irá ocorrer a reação (SANEPAR, 1999). O método utilizado para a higienização da amostra do lodo seco ao ar foi seguindo o protocolo adaptado de Ihlenfeld (1999).

4.3.4.1 Preparação do catalisador básico Ca(OH)_2

Para fazer a mistura química a seco do lodo com o catalisador básico Ca(OH)_2 , (Figura 8) primeiramente foi preciso realizar a secagem térmica das amostras de hidróxido de cálcio em estufa de circulação de ar com temperatura média a 105 °C, durante 24 horas;

Figura 8 - Preparação das amostras de Ca(OH)₂.



Fonte: Autora, 2020.

4.4 EXPERIMENTOS DE CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DO LODO DE ESGOTO EM ESCALA DE BANCADA

Na Tabela 10 estão apresentados como foram realizados posteriormente os experimentos conforme a massa de lodo, massa de hidróxido de cálcio, temperaturas e tempos de residência.

Tabela 10. Experimentos realizados de craqueamento termocatalítico do lodo.

Produto Analisado	Identificação das amostras	Massa de Lodo (g)	Massa de Ca(OH)₂(g)	Temperatura de Craqueamento (°C)	Tempo de Residência
<i>BIOCARVÃO</i>	A1	37,5	12,5	350°C	30 min
	A2	37,5	12,5	350°C	60 min
	A3	20	20	350°C	30 min
	A4	20	20	350°C	60 min
<i>BIO-ÓLEO</i>	B1	37,5	0	450°C	1h e 13min
	B2	37,5	6,25	450°C	1h e 13min
	B3	37,5	6,25	425°C	1h e 10min
	B4	37,5	6,25	475°C	1h e 15min

Ainda de acordo com a Tabela 10 na primeira etapa foi feito a impregnação de 25% (Experimentos 1 e 2) e 50% (Experimentos 3 e 4) de hidróxido de cálcio no lodo para análise do coque resultante do processo de craqueamento termocatalítico. Tais quantidades foram escolhidas com a finalidade de simular em escala de bancada o que normalmente é realizado em Estações de Tratamento de Esgoto; Na segunda etapa do estudo, reduziu-se a quantidade de cal hidratada em 14,3% em peso seco visando uma melhor análise, pois no PLO da primeira etapa da pesquisa foi observado que houve uma grande produção de água. Ressalta-se que o experimento 5 representa o branco da amostra e os experimentos 6, 7 e 8 diferenciaram-se pela temperatura e tempo de residência.

4.4.1 Processo de craqueamento termocatalítico do lodo de esgoto

Os experimentos de bancada foram executados no Laboratório de Processos Químicos, Seção 05 (Engenharia Química), do Instituto Militar de Engenharia, no Rio de Janeiro. O aparato foi composto por:

- Recipiente de coleta em vidro boro-silicato de 250 ml (erlenmeyer);
- Forno de aquecimento com resistências cerâmicas em geometria cilíndrica com potência de 800 W com controlador de temperatura (THERMA, Modelo: TH90DP202-000) e termopar tipo K (Ecil, Modelo: QK.2);
- Reator catalítico construído de vidro boro-silicato de geometria cilíndrica com 3,5 mm de diâmetro e 25,0 cm de comprimento e volume de 240 ml;
- Cilindro de nitrogênio com válvula reguladora de pressão em dois estágios (CEMPER, Modelo: CS-54 um medidor de fluxo de gás (N₂) (Omel, Modelo: 189-162) calibrado para ar (1 atm, 21°C), faixa de vazão de 0-200 ml/min.
- Condensador construído de vidro boro-silicato tipo unha;

Na Figura 9, mostra-se para melhor visualização o sistema onde foram desenvolvidos os experimentos.

Figura 9. Aparato experimental da unidade de bancada - IME-RJ: a)Forno com reator em seu interior; b) erlenmeyer; c) Banho de Gelo em um Becker; d) Controlador de temperatura.



Fonte: Autora, 2019.

O processo iniciou-se colocando a amostra do lodo misturado com Ca(OH)₂(ver a quantidade na Tabela 10) no reator (Figura 10).

Figura 10. Reator de vidro bori-silicato contendo amostra de lodo com cal hidratada.



Fonte: Autora, 2019.

Em seguida, o reator foi posto dentro do forno. No Becker foi adicionado água e gelo para que quando o líquido caísse no Erlenmeyer de 250ml houvesse um choque térmico. Posterior a isso, programou-se o controlador de temperatura com as temperaturas desejáveis dando assim início ao processo de craqueamento.

No final do processo de craqueamento termocatalítico do lodo, foram obtidos dois produtos: o coque e PLO. Ressalta-se que em relação aos gases não condensáveis, não foi possível captura-los para realização das análises por falta de equipamento adequado.

4.4.2 Rendimentos dos experimentos de craqueamento termocatalítico em escala de bancada.

Como já mencionado, por meio da pirólise são gerados produtos em fase líquida, sólida e gasosa. Desta forma, com intuito de avaliar seus rendimentos em percentual, levando-se em conta a massa formada e massa inicial da amostra inserida no reator, pode-se encontrar os rendimentos destes produtos pelas Equações 1, 2 e 3:

$$\text{Rendimento do PLO (\%)} = \frac{M_{PLO}}{M_{mp}} \times 100\% \quad (\text{Eq.1})$$

$$\text{Rendimento do Coque (\%)} = \frac{M_{coque}}{M_{mp}} \times 100\% \quad (\text{Eq.2})$$

$$\text{Rendimento do Gás (\%)} = \left(1 - \frac{M_{PLO}}{M_{mp}} - \frac{M_{coque}}{M_{mp}}\right) \times 100\% \quad (\text{Eq.3})$$

Em que:

M_{PLO} : Massa do Produto Líquido Orgânico

M_{mp} : Massa do lodo ;

M_{coque} : Massa de coque com catalisador.

4.4.3 Caracterização físico-químico do Coque (biocarvão)

Com a finalidade de averiguar uma possível aplicação dos produtos sólidos carbonáceos resultante dos experimentos de craqueamento via escala de bancada, foram realizadas análises físico-químicas e morfológicas tais como: determinação do Teor de cinzas e Condutividade Elétrica, Difração de raios X – DRX ,microscopia eletrônica de varredura - MEV, espectroscopia por energia dispersiva –EDS; análises de fertilidade como pH em água, Carbono Orgânico (CO) e Matéria Orgânica (MO), macronutrientes (N, P, K, Ca, Mg), Fósforo, potássio e sódio,e determinação de substâncias inorgânicas - metais pesados.

4.4.3.1 Teor de Cinzas

Primeiramente, dispôs-se 2g de cada amostra em cápsulas de porcelanas que posteriormente foram colocadas em Forno Mufla, modelo ZEZIMAQ – GP CIENTÍFICA, para aquecimento a uma temperatura média de 600°C. Após 1h, retiraram-se as cápsulas e colocou-as em um dessecador para esfriamento sem a interferência do meio, onde em seguida, pesaram-se novamente as amostras na balança analítica. Tal procedimento é baseado no método ASTM D 2415-66.

$$\text{cinzas (g.g}^{-1}) = \frac{M_2}{M_1} \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde:

M_1 = massa inicial;

M_2 = massa final

4.4.3.2 Condutividade elétrica

Nesta análise foram colocados 5g de cada amostra de coque em recipientes plásticos com tampas, adicionando em seguida 50ml de água desmineralizada. Com um agitador circular horizontal onde foi colocado o frasco em questão, agitou-se durante 30 segundos a 220 rpm. Posteriormente, após repouso de 30 min, repetiu-se tal procedimento por 5 vezes. Os

resultados referentes a este ensaio foram averiguados em um condutivímetro de bancada QUIMIS, modelo STD Q405M.

4.4.3.3 Difração de Raios X (DRX)

Com a finalidade realizar análises qualitativas e quantitativas de materiais policristalinos, usou-se a técnica de DRX nas amostras de lodo seco (após secagem térmica) e nas amostras de lodo misturadas com Ca(OH)₂. O Difratômetro de raios X utilizado foi do modelo Rigaku (Goniômetro Miniflex II, configuração do gerador CU 30 kV/15 mA); modo de varredura: contínuo; velocidade de varredura: 1.000 deg./min.; abertura de amostragem: 0,050 deg.; Eixo de varredura: 2Theta/Thetla; intervalo de varredura variando entre 5° e 75°.

4.4.3.4 Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

As análises por MEV são utilizadas para caracterização morfológica de superfícies de particulados. Já as análises de EDS são utilizadas para microanálise qualitativa e semiquantitativa de elementos químicos presentes na amostra. Desta forma, aplicou-se tais análises no lodo seco impregnado com Ca(OH)₂. As análises de MEV – EDS foram feitas com microscópio da FEI Compani, modelo Quanta 250 – FEG, com sistema de EDS acoplado. Além disso, o spectrume de EDS foi feito em uma área retangular da imagem de magnitude 100x.

4.4.3.5 Determinação da Fertilidade dos Biocarvões.

Seguindo os Métodos de Análises Químicas para Avaliação da Fertilidade do Solo(Embrapa Solos, 1998), descritas no Anexo I, foi analisada a fertilidade dos biocarvões através das variáveis: pH em água, Matéria orgânica (MO), carbono orgânico (CO) e Teores de macronutrientes (N, P, K, Ca e Mg).

4.4.3.6 Quantificação de substâncias inorgânicas (metais pesados)

Segundo explicações de Metcalf& Eddy (2016), metais como cádmio (Cd), cromo (Cr), ferro (Fe), chumbo (Pb). Manganês (Mn), Mercúrio (Hg), níquel (Ni) e zinco (Zn) são indispensáveis para o crescimento da vida biológica, porém, em quantidades excessivas podem interferir nos usos da água devido à sua toxicidade. A Resolução nº 375 Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) (BRASIL, 2006), estabelece concentrações máximas permitidas destas substâncias em lodo para fins agrícolas.

A princípio as análises realizadas para verificação de presença de metais tiveram como embasamento os métodos 3050 e 3051, estabelecidos na U.S. EPA SW-846. Com isso, utilizou-se um espectrofotômetro de emissão óptica com Plasma indutivamente acoplado (ICP-OS), Modelo ICAP 6000, Visão axial, com sistema de amostragem automático (AS X520 – CETAC) e geração de hidretos.

Inicialmente macerou-se 400mg do material seco e em seguida peneirou-se o mesmo material para homogeneização granulométrica. Posteriormente, adicionou-se 4 mL de ácido nítrico (HNO_3 -65%) e 0,30mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 -30%).no corpo de prova do digestor de microondas – modelo DGT plus que continha o material, para ocorrer a digestão do mesmo de acordo com a programação selecionada, como mostrado na Tabela 11. Em seguida, fez-se a filtração da amostra digerida em frasco de 50mL e completou-se o volume acrescentando água mili-Q. Por fim, realizou-se a leitura no ICP-OS, modelo ICAP 6000 (visão axial).

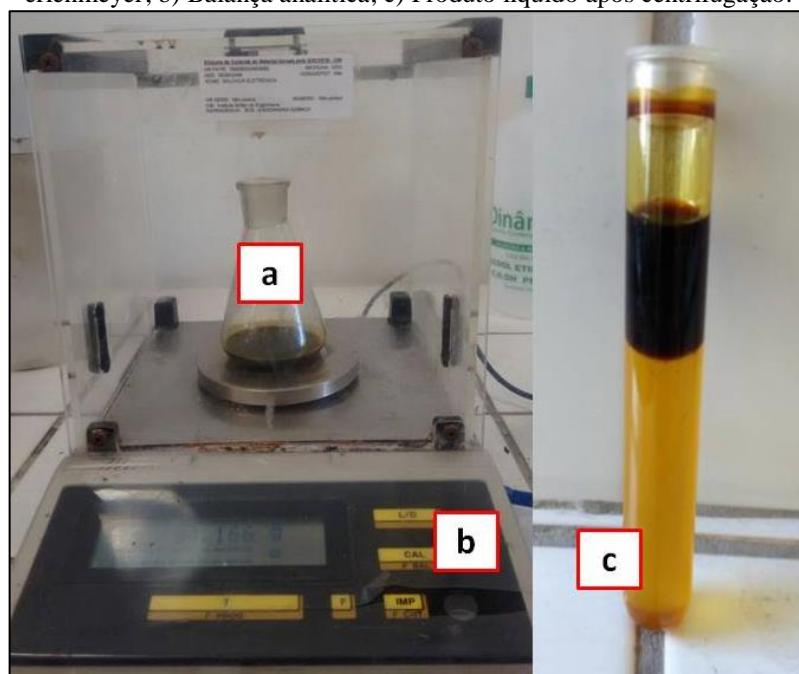
Tabela 11. Programação selecionada para a quantificação de metais pesados.

Programa	Tempo (min)	Potência (W)
1ª Etapa	3	400
2ª Etapa	1	630
3ª Etapa	1	000
4ª Etapa	3	400
5ª Etapa	3	000

4.4.4 Tratamento do Produto Líquido Orgânico (PLO)

O produto líquido condensável formado durante o experimento foi pesado em uma balança analítica (Figura 11-b) e posteriormente realizou-se a separação de fases oleosa e aquosa (Figura 11-c) através da utilização de uma centrífuga da marca Cole Parm. Após a separação das fases, efetuou-se novamente a pesagem. Vale ressaltar que este processo foi realizado apenas na Etapa II desta pesquisa. Na Figura 11 mostra-se a o produto líquido resultante do craqueamento pré e pós centrifugação.

Figura 11. Produto Líquido Condensável resultante do craqueamento de lodo com catalisador: a) PLO no erlenmeyer; b) Balança analítica; c) Produto líquido após centrifugação.



Fonte: Autora, 2019.

Para a realização da separação de fases após a centrifugação, utilizou-se o método de decantação em um funil de bromo com intuito de remover o catalisador presente no PLO. Para isso, efetuou-se o aquecimento do funil (Figura 12) a uma temperatura média de 50°C, fazendo assim a lavagem do produto líquido com água destilada.

Figura 12. Lavagem do PLO em funil de decantação.



Fonte: Autora, 2019

4.4.5 Caracterização química dos PLOs

Para a realização da caracterização química dos produtos líquidos formados, foram feitas as análises de Índice de acidez; Espectrofotometria de Infravermelho com tomada de Fourier (FT-IR); e Ressonância Magnética nuclear (RMN).

4.4.5.1 Índice de Acidez

O índice de acidez é a propriedade que exerce maior influência na produção de biodiesel por meio da reação de transesterificação catalisada por uma base. É de grande importância que seja feita a adequação de matérias-primas oleaginosas de baixa qualidade, ou seja, contendo elevado índice de acidez e elevado teor de água objetivando uma obtenção sustentável de biodiesel (VIEIRA, 2017). De acordo com a ANP nº 19/2015, o Etanol deve possuir índice de acidez menor que 30 mg/L.

Assim, nesta pesquisa utilizou-se como referência o método titulométrico oficial AOCS Ca 5-40 (AOCS, 1988). Desta forma, foi necessário o uso de uma solução alcoólica de KOH (0,2 N) e uma solução indicadora de fenolftaleína (1% em álcool etílico 95%).

Inicialmente, pesou-se em uma balança de precisão (QUIMIS, Q – 500 L210C), um erlenmeyer de 50mL contendo 5g da amostra do produto líquido. Em sequência, para diluição do produto, adicionou-se 10 ml de N-hexano. Posteriormente, além de adicionar à amostra o equivalente a 1mL de fenolftaleína, realizou-se a titulação com uma solução alcoólica de KOH (0,2 N) de forma gradativa até ocasionar uma alteração na coloração. Tendo-se então conhecimento do volume utilização na titulação, calculou-se o índice de acidez conforme a Equação 5.

$$IA = \frac{f_{KOH} \times V_{KOH} \times 56,11}{m_a} \quad (Eq. 5)$$

Em que:

f_{KOH} : Fator de correção da solução de KOH 0,1 M;

V_{KOH} : Volume de KOH gasto na titulação (mL);

m_a : Massa da amostra (g).

4.4.5.2 Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

Atualmente a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier é largamente utilizada em estudos de reconhecimento de padrões de óleos vegetais comestíveis, na análise de parâmetros físico-químicos de qualidade e no estudo de autenticidade e adulteração desses óleos. Não somente isso, esta técnica concede a análise qualitativa de compostos orgânicos. Ressalta-se que um espectro de infravermelho geralmente possui mais informação do que apenas os valores de posição ou de absorção de alguns picos, funcionando como uma impressão digital de uma amostra quando utilizado integralmente. Ademais, a técnica FTIR é uma ótima ferramenta para quando se deseja realizar análise quantitativa

devidoas intensidades de absorção das bandas no espectro que são proporcionais à concentração (SOUZA *et al.*, 2004)

Nesta pesquisa, a FTIR utilizada foi a Shimadzu, modelo Prestige 21 do laboratório de Infravermelho do Instituto Militar de Engenharia (IME-RJ). Inicialmente foi preparada uma amostra caracterizada como “branco” de KBr (brometo de potássio) para fazer analogia com a amostra de lodo em estudo. Para isso, a amostra foi colocada em placa e posteriormente foram pressionadas com o objetivo de uniformização da amostra. Em seguida, a amostra foi colocada no equipamento para a realização da leitura através de software. Nesta análise, a resolução espectral foi de 16 cm⁻¹ e com a faixa de varredura entre 500 a 4000 cm⁻¹.

4.4.5.3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

É uma das ferramentas mais importantes de análise qualitativa de princípios ativos. Assim, para esta pesquisa utilizou-se a técnica de espectroscopia de RMN de ¹H e ¹³C. Os espectros de RMN (¹H e ¹³C) foram obtidos em um espetrômetro VARIAN, modelo UNITI 300 com frequência de ressonância de 300 MHz. O solvente utilizado foi oclorofórmio deuterado (CDCl₃) e como substância padrão de referência foi utilizado Tetrametilsilano [(CH₃)₄Si] também chamado de TMS. Seguiram-se tais condições de aquisição: para o ¹H foram obtidos com pulso de 30°; e 32 transientes; Para o ¹³C foram obtidos com pulso de 30 ° e 3940 transientes.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A princípio serão apresentados os resultados das análises do lodo fluido, úmido e seco não higienizado realizados por Pereira (2013). Por conseguinte, serão expostas análises físico-químicas e morfológicas dos biocarvões e PLOs (estes divididos em Etapa I e II, respectivamente) resultantes do processo de craqueamento termocatalítico do lodo de esgoto da ETE da Vila da Barca em Belém/PA.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE LODO

5.1.2 Caracterização das amostras de lodo fluido, úmido e seco não higienizado.

Conforme Pereira (2013), a ETE da Vila da Barca recebe contribuição de 888 habitantes que resulta em 86,40 m³/dia de vazão de esgoto e consequentemente gera 3,92 KgSSV/dia de lodo. Com base nisso, foram realizadas duas campanhas de amostragem por um período de 4 semanas. Na Tabela 12 são apresentadas as características do lodo fluido (lodo coletado na válvula de descarga do reator UASB).

Tabela 12. Características do lodo fluido coletado no reator UASB.

Variável	n ¹	Mín.	Máx.	Média	DP
SSV no efluente (mg.L ⁻¹)	7	7,67	48	24,07	13,29
SD (mL.L ⁻¹)	8	161	641	332	171
Massa específica (g.L ⁻¹)	8	1.011	1033	1.020	7,84
Densidade dos sólidos	8	1,26	1,37	1,33	0,004
Densidade do lodo	8	1,00	1,01	1,00	0,005
Teor de umidade (%)	8	97,54	99,70	98,81	0,85
Teor de sólidos (%)	8	0,30	2,46	1,19	0,85
SST (mg.L ⁻¹)	8	2.992	25.392	12.139	8.747,22
SSF (mg.L ⁻¹)	8	1.890	14.633	5.174	3.914,15
SSV (mg.L ⁻¹)	8	3.128	19.343	7.005	4.824
SSV/SST	8	0,55	0,66	0,60	0,04

n¹: número de amostras

Fonte: Pereira, 2013.

Dentre os dados apresentados na Tabela 12, pode-se observar que o lodo da válvula de descarga do reator UASB caracteriza-se por ser um lodo fluido conforme descrito por Andreoli (2001), já que apresentou uma média de 98,81% de teor de umidade. A média da relação SSV/SST foi de 0,60, definindo o lodo como sendo composto por 60% de matéria orgânica.

Já para o lodo seco julgou-se importante mencionar a composição química semi-quantitativa do lodo não higienizado para posteriormente fazer uma comparação analítica dos efeitos do Ca(OH)₂. Em vista disso, Pereira (2019) analisou as amostras de lodo através da Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) como pode ser observado na Tabela 13.

Tabela 13. Composição química semi-quantitativa do lodo seco por EDS.

Elementos	Peso (%)	Peso σ (%)	Atômico (%)
<i>Carbono</i>	22,94	39,79	60,21
<i>Oxigênio</i>	15,21	21,99	24,31
<i>Ferro</i>	10,17	10,39	3,16
<i>Silício</i>	9,56	8,99	5,21
<i>Alumínio</i>	8,39	6,29	3,54
<i>Enxofre</i>	7,50	4,24	1,80
<i>Cálcio</i>	7,04	3,20	0,96
<i>Titânio</i>	6,43	1,79	0,28
<i>Potássio</i>	6,42	1,77	0,30
<i>Sódio</i>	6,33	1,55	0,24

Fonte: Pereira, 2019.

Pode-se inferir então conforme a Tabela 13 que os compostos C, O, Fe, Si, Al e S foram encontrados em maior quantidade na amostra de lodo analisada.

Outro ponto importante que concerne à presença de substâncias inorgânicas (metais pesados), Pereira (2019) identificou que as amostras de lodo apresentaram maiores concentrações para as substâncias Ba, Cr, Cu, Zn. Entretanto, de uma forma geral não ultrapassaram os limites máximos permitidos pela Resolução CONAMA 375 (BRASIL, 2006).

5.2 ETAPA I – BIOCARVÕES

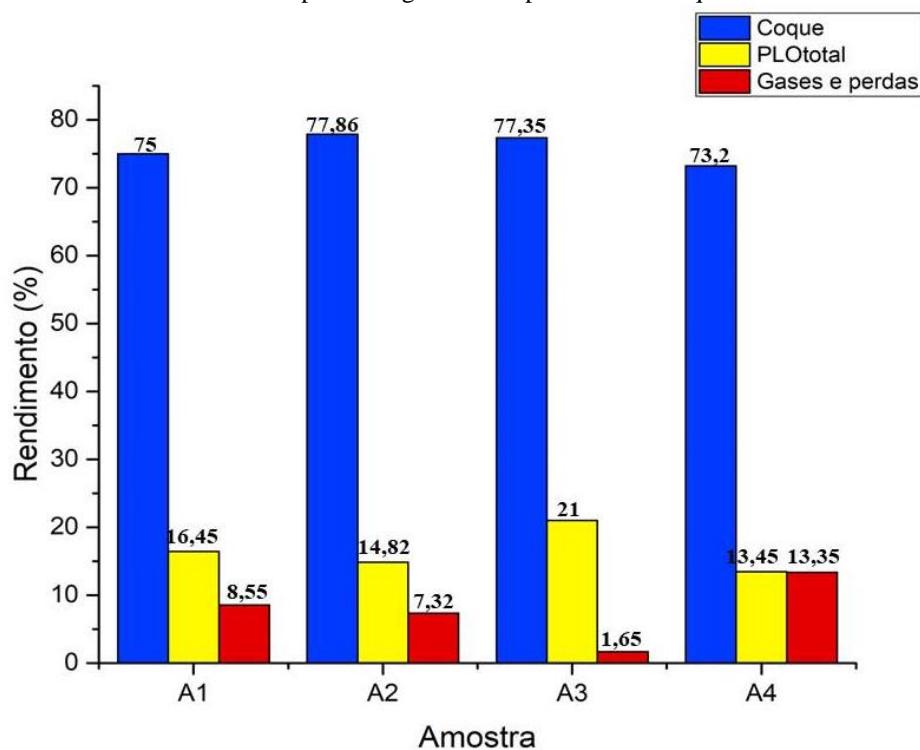
Como já foi mencionado, nesta etapa foram realizados quatro experimentos, sendo dois experimentos utilizando doses de 25% de cal hidratada e dois experimentos utilizando dose de 50% de cal hidratada por peso seco de lodo, todos a uma temperatura de 350°C. Seguidamente foram feitas as análises de teor de cinzas, condutividade elétrica, caracterização morfológica (DRX, MEV e EDS), fertilidade (pH em água, CO, MO, N, P e K) e presença de substâncias inorgânicas (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se e Zn).

5.2.1 Caracterização físico-química do coque

5.2.1.1 Rendimento

Os rendimentos obtidos dos experimentos podem ser visualizados em porcentagem na Figura 13.

Figura 13. Rendimentos dos subprodutos gerados no processo de craqueamento termocatalítico.



Amostra	Temperatura (°C)	Quantidade de Ca(OH) ₂ por peso seco (%)	Tempo de residência (min)
A1	350	25%	30
A2	350	25%	60
A3	350	50%	30
A4	350	50%	60

Como pode ser constatado, o processo de craqueamento do lodo caleado formou 3 subprodutos: coque (biocarvão), produto líquido orgânico (nesta primeira etapa dos experimentos não foi realizada a separação das fases aquosa e oleosa) e gases. Para o coque o maior rendimento foi da amostra A2 com 77,86% que era constituída de lodo + 25% de hidróxido de cálcio por peso seco, no tempo de residência de 60 min. O PLO_t obteve maior rendimento com 21% na amostra identificada como A3 que era composta de lodo + 50% de hidróxido de cálcio por peso seco no tempo de 30 min, e conforme Assunção (2020) este resultado está associado à elevação da quantidade de Ca(OH)₂.

5.2.1.2 Teor de cinzas e Condutividade Elétrica

A Tabela 15 apresenta os dados obtidos das análises de teor de cinzas e condutividade elétrica dos 4 experimentos realizados.

Tabela 14. Resultados das análises de teor de cinzas e condutividade elétrica do coque.

Identificação das amostras	Condições das amostras	Teor de Cinzas (g.g⁻¹)	Condutividade Elétrica (μS/cm)
A1	Lodo seco + 25% de Ca(OH) ₂ – Craqueado a Temperatura de 350°C e tempo de 30 min.	0,99	6,72
A2	Lodo seco + 25% de Ca(OH) ₂ – Craqueado a Temperatura de 350°C e tempo de 60 min.	0,99	7,1
A3	Lodo seco + 50% de Ca(OH) ₂ – Craqueado a Temperatura de 350°C e tempo de 30 min.	0,99	6,42
A4	Lodo seco + 50% de Ca(OH) ₂ – Craqueado a Temperatura de 350°C e tempo de 60 min.	1,00	6,76

Fonte: Autor, 2020.

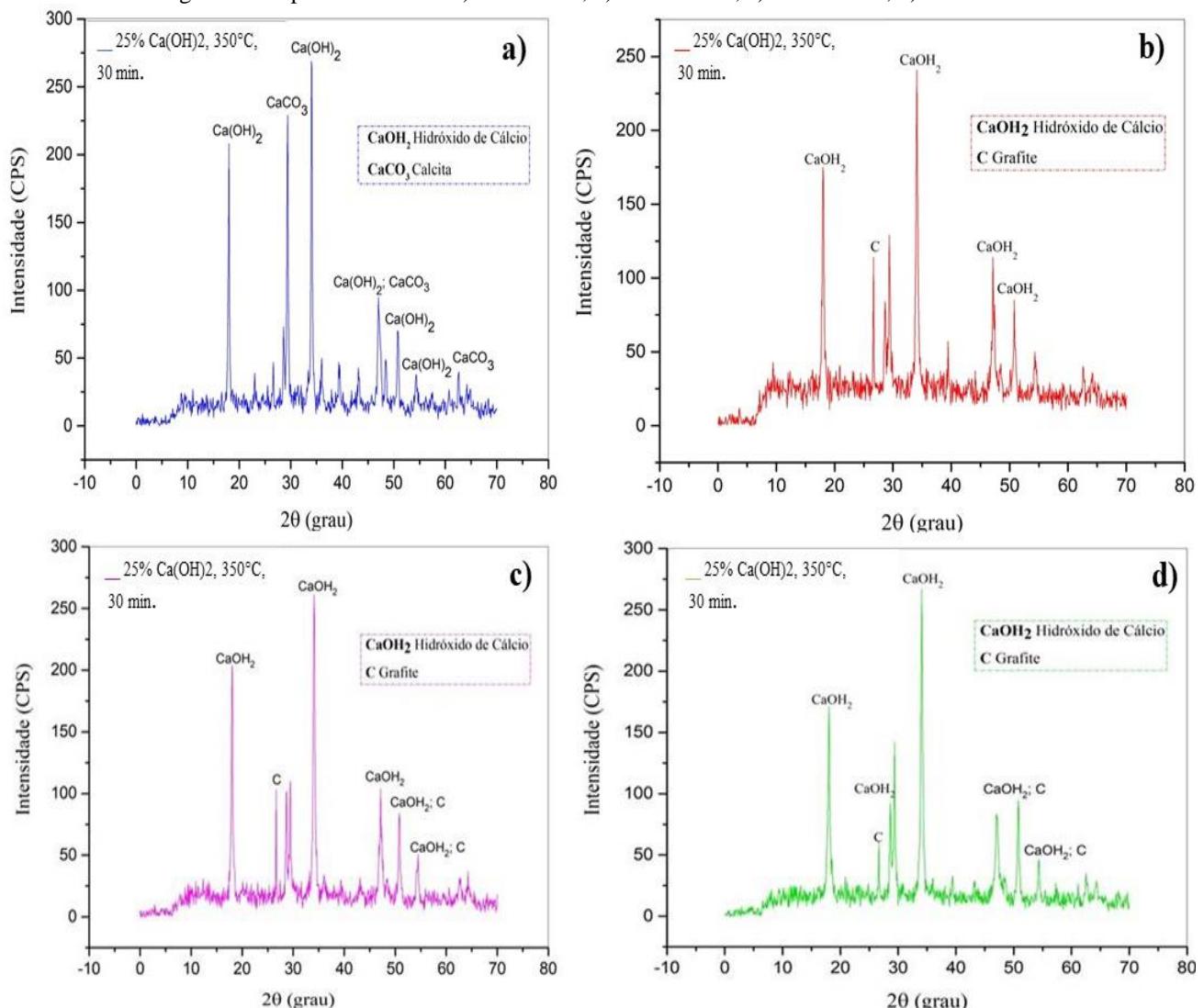
O teor de cinzas das amostras A1, A2, A3 e A4 mostradas na Tabela 14 apresentaram um valor médio de 0,99 g.g⁻¹. Ressalta-se que a medida que os materiais voláteis são liberados com o aumento da temperatura, vão restando as cinzas dos componentes inorgânicos e o uso de catalisador contribui para a volatização dos materiais (DOWNIE *et al.*, 2009)

Em relação à condutividade elétrica também apresentada na Tabela 14, pode-se verificar que o experimento 2 obteve o valor máximo com 7,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ enquanto que o experimento A3 foi o que teve o menor valor de CE com 6,42 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Este parâmetro é importante para estimar o total de sais dissolvidos na amostra e com isso torna-se essencial para viabilizar o uso de biocarvões na agricultura. Materiais com alta salinidade devem ser aplicados em doses controladas com objetivo de evitar potencial toxidez para as plantas (SONG *et al.*, 2012).

5.2.1.3 Difração de Raios-X (DRX)

Através da análise morfológica de DRX da fase sólida foi possível observar que no experimento A1 (Figura 14-a) que utilizou 25% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a uma temperatura de 350°C, o maior pico (100%) foi identificado na posição 2θ (34,05°) e espaçamento de 2,63 para a substância $\text{Ca}(\text{OH})_2$, estaidentificada também no menor pico com 8,22% (54,35°) e espaçamento de 1,69. Além disso, a calcita (CaCO_3) apareceu no segundo maior pico de 77,39% (29,38°) e espaçamento de 3,04. Assunção (2020) também identificou a presença de calcita (CaCO_3) na amostra de lodo craqueado contendo 5% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como também na amostra do lodo higienizado sem catalisador (térmico), esclarecendo que a presença de CaCO_3 foi formada a partir do acréscimo de cal hidratada nas amostras de lodo, onde provocou a formação de materiais carbonáceos durante o processo de craqueamento. Além do mais, a calcita é um dos minerais que melhoram a qualidade do solo e atenua poluentes.

Figura 14. Espectro de DRX: a) amostra A1; b) amostra A2; c) amostra A3; d) amostra A4.



Já a Figura 14-baponta que no segundo experimento o maior pico com intensidade de 100% (34,09°), segundo a posição 2 θ , foi da substância $\text{Ca}(\text{OH})_2$ contendo espaçamento de 2,63. O grafite (C) também foi identificada em tal amostra com 39,97% (26,65°) de intensidade segundo a posição 2 θ com espaçamento de 3,34.

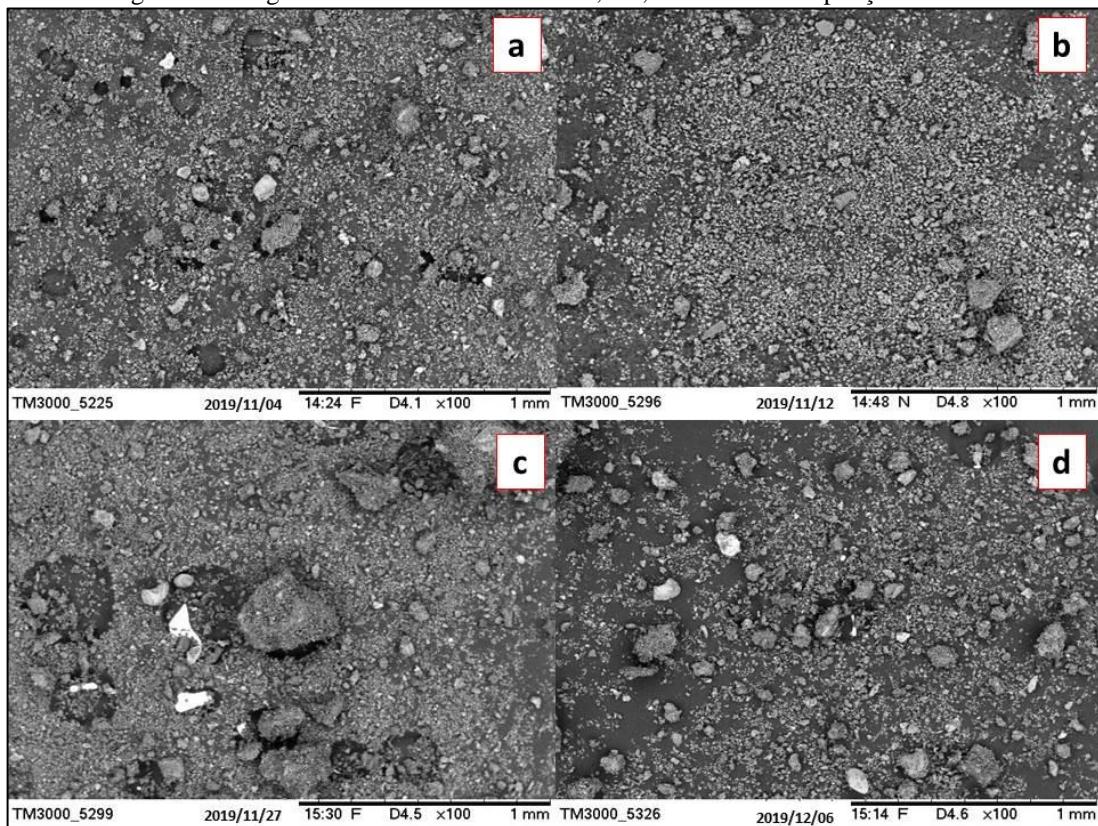
A Figura 14-c e 14-d apresentam os resultados encontrados para os experimentos 3 e 4 que continham 50% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por peso seco de lodo, à uma temperatura de 350°C e tempos de 30 min (Figura 14-c) e 60 min (Figura 14-d). Em ambos experimentos foram encontrados dois compostos segundo a posição 2 θ : experimento 3 com pico de maior intensidade 100% (34,07) para o composto $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e espaçamento 2,63, enquanto o de menor pico foi de intensidade 12,73% (54,35°) para os compostos $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e C com espaçamento 1,68;

experimento 4 com pico de maior intensidade 100% ($34,06^\circ$) para o composto $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e espaçamento 2,63, enquanto que o menor pico de intensidade 10,84% ($26,65^\circ$) e espaçamento 3,34 foi do composto grafite (C).

5.2.1.4 Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

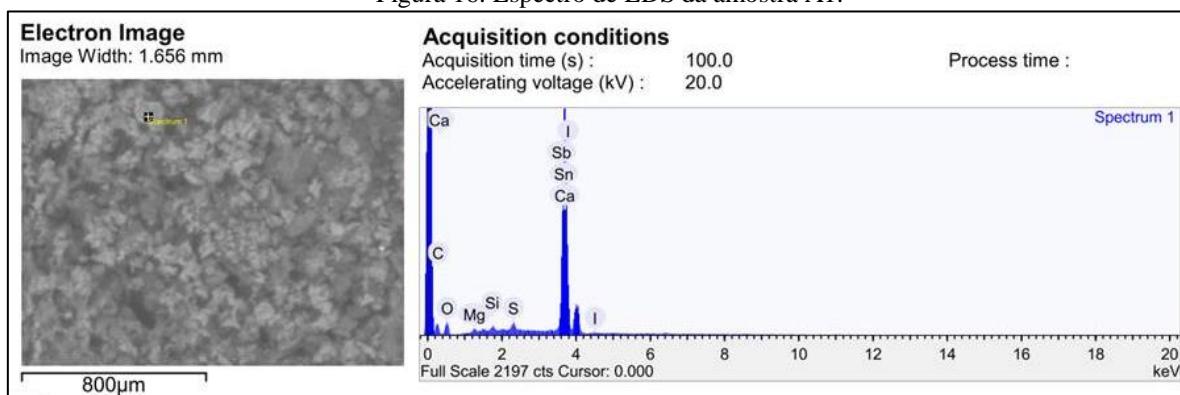
A Figura 15 mostra as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do lodo seco das amostras com ampliações de varredura de 100x. É possível notar que as morfologias das amostras apresentam principalmente partículas de dimensões variáveis, contendo superfícies porosas com aspecto irregular, vazios e aberturas.

Figura 15. Imagens de MEV das amostras A1, A2, A3 e A4 na ampliação de 100x.



Através da análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi possível identificar a composição química das quatro amostras estudadas. Assim, na Figura 16 são apresentados os elementos encontrados numa área específica da amostra A1.

Figura 16. Espectro de EDS da amostra A1.



Já a Tabela 16 apresenta de forma semi-quantitativa o valor dos elementos encontrados em uma área específica da amostra A1, identificados através de uma varredura da superfície da amostra. Pode-se observar que os elementos com maiores valores foram de Ca, O, Sb e C.

Tabela 15. Composição química semi-quantitativa da amostra A1.

Elemento	Peso (%)	Peso σ (%)	Atômico (%)
Cálcio	40,79	0,93	26,68
Oxigênio	25,53	1,31	41,84
Antimônio	13,485	0,83	2,90
Carbono	11,41	0,88	24,89
Iodo	3,944	0,37	0,82
Estanho	2,31	0,40	0,51
Enxofre	0,99	0,11	0,81
Magnésio	0,79	0,14	0,84
Silício	0,75	0,11	0,70

Já a Figura 17 mostra a graficamente os elementos encontrados na amostra A2, enquanto que na Tabela 17 possível verificar semi-quantitativamente os valores médios encontrados em determinada área específica da amostra.

Figura 17. Espectro de EDS da amostra A2.

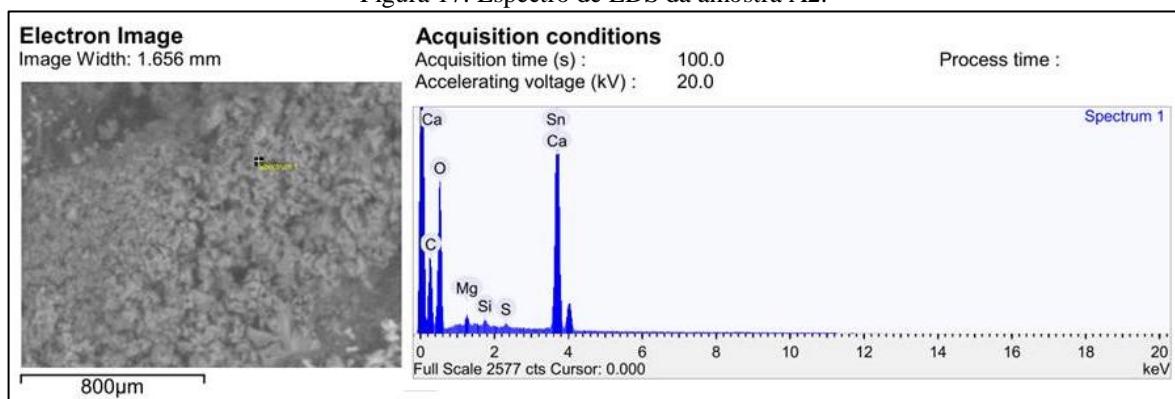


Tabela 16. Composição química semi-quantitativa da amostra A2.

Elemento	Peso (%)	Peso σ (%)	Atômico (%)
Oxigênio	59,86	0,57	60,87
Carbono	23,88	0,56	32,34
Cálcio	14,78	0,208	6,00
Magnésio	0,73	0,07	0,49
Silício	0,30	0,04	0,17
Estanho	0,27	0,12	0,04
Enxofre	0,18	0,03	0,09

Ainda com a Tabela 17 os elementos majoritários identificados na amostra foram O, C e Ca.

Para a amostra A3, os elementos apontados foram identificados em uma área da amostra. Assim, na Figura 18 e Tabela 18 é possível averiguar de forma semi-quantitativa os elementos presentes.

Figura 18. Espectro de EDS da amostra A3.

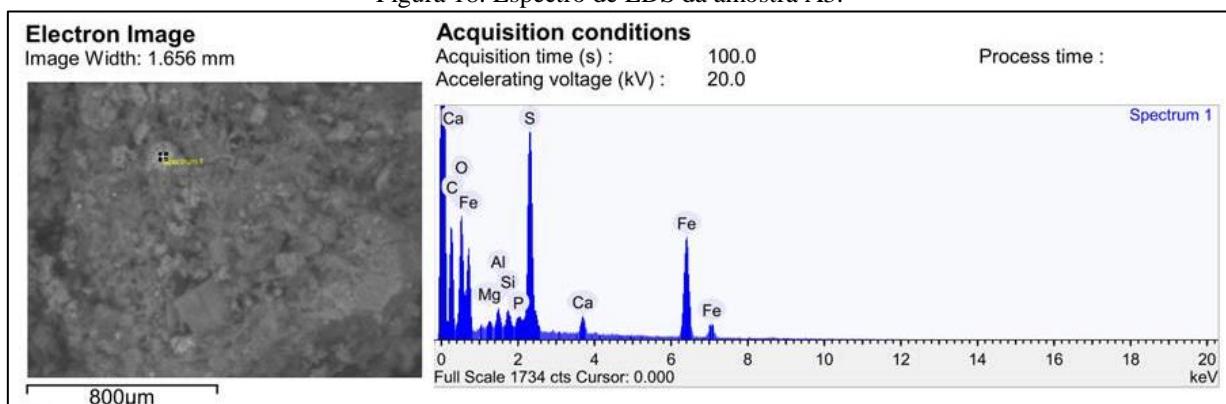


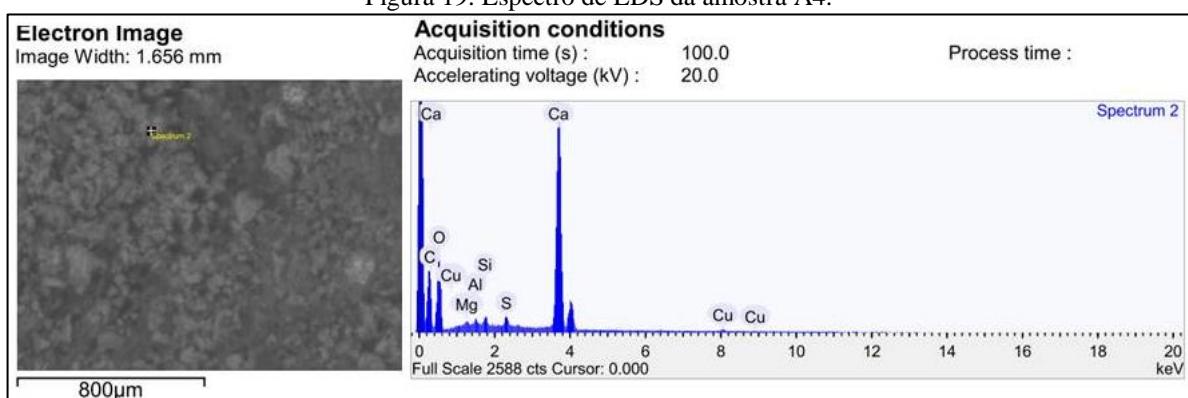
Tabela 17. Composição química semi-quantitativa da amostra A3.

Elemento	Peso (%)	Peso σ (%)	Atômico (%)
<i>Carbono</i>	44,81	0,73	58,75
<i>Oxigênio</i>	33,53	0,69	33,00
<i>Iodo</i>	11,79	0,23	3,32
<i>Enxofre</i>	7,29	0,14	3,58
<i>Cálcio</i>	0,73	0,04	0,29
<i>Alumínio</i>	0,64	0,05	0,38
<i>Silício</i>	0,58	0,05	0,32
<i>Fósforo</i>	0,32	0,05	0,16
<i>Magnésio</i>	0,31	0,06	0,20

A Tabela 18 permite dizer que os elementos majoritários para a amostra A3 foram C, O, I e S.

Por fim, na Figura 19 é mostrado o resultado da análise química por EDS em uma área específica da amostra A4.

Figura 19. Espectro de EDS da amostra A4.



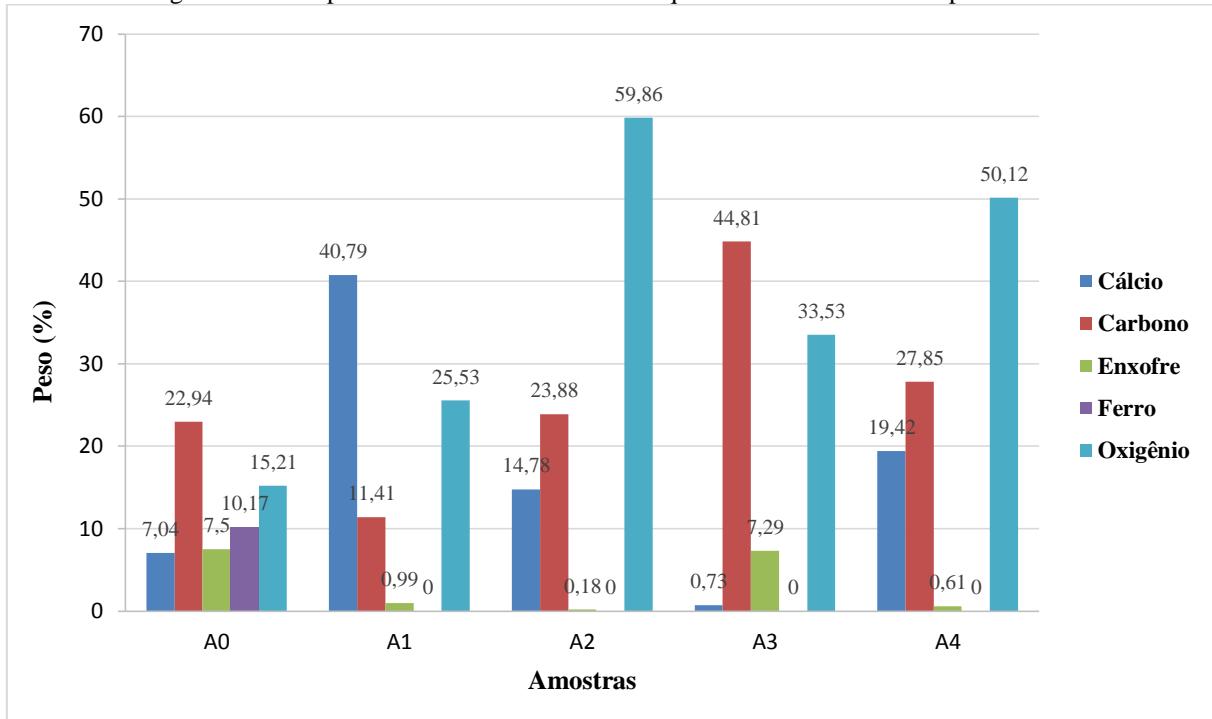
Com isso, na Tabela 19 são identificados os valores médios dos elementos presentes em uma área específica da Amostra A4, onde os elementos com maiores valores foram O, C e Ca.

Tabela 18. Composição química semi-quantitativa da amostra A4.

Elemento	Peso (%)	Peso σ (%)	Atômico (%)
Oxigênio	50,12	0,67	52,10
Carbono	27,85	0,62	38,56
Cálcio	19,42	0,29	8,06
Cobre	0,80	0,11	0,21
Enxofre	0,61	0,05	0,32
Silício	0,50	0,05	0,29
Magnésio	0,35	0,08	0,24
Alumínio	0,35	0,06	0,21

Verificou-se que as amostras A1 e A3 apresentaram quantidades relevantes de Sb, I e S. Na Figura 20 aponta-se os principais elementos encontrados nas amostras e seus respectivos pesos em porcentagem, onde a amostra A0 foi denominada como o branco da amostra realizado por Pereira (2019).

Figura 20. Principais elementos da análise semi-quantitativa obtidas nos experimentos.



Notou-se então que ao comparar os resultados da amostra A0 com as amostras A1, A2, A3 e A4 foi possível observar que houve um aumento considerável dos elementos com exceção do enxofre que sofreu um decréscimo e o ferro que mostrou nulidade nos resultados.

5.2.1.5 Fertilidade (pH em água, C.O, M.O, e alguns macronutrientes)

Para avaliar a fertilidade dos coques resultantes dos experimentos A1, A2, A3 e A4, foram realizadas análises de carbono orgânico(CO), matéria orgânica (MO) e alguns macronutrientes (N, P e K).

Tratando-se primeiramente das variáveis depH, C.O. e M.O., na Tabela 20 estão apresentados tais resultados.

Tabela 19. Resultado das determinações de pH em água, Carbono Orgânico (C.O) e Matéria Orgânica (M.O.) do coque.

Identificação das amostras	Condições das amostras	pH água	C.O (g/Kg)	M.O (g/Kg)
A1	Lodo + 25% de cal (temperatura 350°C; tempo de residência 30 min)	13,79	14,98	22,94
A2	Lodo + 25% de cal (temperatura 350°C; tempo de residência 60 min)	13,47	14,08	17,01
A3	Lodo + 50% de cal (temperatura 350°C; tempo de residência 30 min)	15,04	14,3	18,35
A4	Lodo + 50% de cal (temperatura 350°C; tempo de residência 60 min)	15,73	13,1	17,34
Média		14,51	14,14	17,85

Como pode ser notado na Tabela 20 os valores de pH foram aumentando conforme aumentou a quantidade de Ca(OH)₂, onde a amostra A4 que tinha 50% de cal hidratada apresentou o maior pH. Quadros (2017) cita que o aumento do pH provoca a diminuição da acidez potencial do solo e do alumínio trocável aumentando assim a capacidade de fornecer nutrientes para as plantas.

Quanto à quantidade de C.O. e M.O. obteve-se a média de 14,14 g/Kg e 17,85 g/Kg, respectivamente. Além disso, é possível aferir que a quantidade de C.O e M.O diminuiu à medida que aumentou o tempo de detenção. Segundo Assunção (2020) a perda desses componentes nos experimentos posterior ao processo de craqueamento, mostra que há uma grande transformação da matéria orgânica presente no lodo em produto líquido condensado durante o processo, enquanto que os biocarvões ficam empobrecidos de carbono e matéria orgânica. A amostra A1 foi a que obteve o melhor resultado, pois conforme Costa (2010), a matéria orgânica possui um papel fundamental nos solos cultivados, já que esta provoca a solubilização dos nutrientes nos solos minerais, além de aumentar a capacidade de troca de cátions (CTC), liberar lentamente fósforo, nitrogênio, enxofre e água e melhorar a nutrição de plantas.

Já os resultados obtidos da caracterização do coque em relação à quantidade de macronutrientes estão apresentados na Tabela 21.

Tabela 20. Macronutrientes encontrados nas amostras.

Identificação das amostras	N (g/Kg)	P (g/Kg)	K (g/Kg)	Ca (g/Kg)	Mg (g/Kg)
A1	5,93	2,31	0,4	60,04	20,84
A2	5,76	3,22	0,44	59,38	21,34
A3	7,05	2,54	0,36	27,45	9,71
A4	6,26	2,99	0,19	33,09	12,74

Constatou-se para a variável N que o melhor resultado foi para a amostra A3 que continha 50% de Na(OH)₂. Quanto às variáveis P e K os resultados não foram tão significantes, onde P variou de 2,31 a 3,22 g/Kg e K de 0,19 a 0,44 g/Kg. Andreoli *et al.*(2014) explica que o nitrogênio é o elemento de maior valor econômico do lodo, sendo também um elemento ao qual as culturas apresentam maior resposta. Quanto ao P as plantas necessitam de pequenas quantidades para o seu desenvolvimento vegetativo e produção, porém a quantidade de P que as plantas assimilam é extremamente baixa.

A amostra A1 foi a que obteve a maior quantidade de cátions básicos cálcio e magnésio com 60,04 mg/Kg e 20,84 mg/Kg, respectivamente. Ambos são indispensáveis para o desenvolvimento vegetal, sendo o primeiro responsável para a manutenção da estrutura e funcionamento celular, enquanto o segundo compõe a molécula de clorofila e é responsável pela ação enzimática (FONSECA, 2017).

5.2.1.6 Substâncias Inorgânicas (metais pesados)

Tendo em vista a análise do coque resultante do processo de craqueamento do lodo misturado com 25% e 50% de cal hidratada para possível aplicação na agricultura ou recuperação de áreas degradadas, na Tabela 22é exposta a concentração de metais presentes na amostra. Tal análise foi imprescindível para averiguar os possíveis impactos e toxicidade dos biocarvões tendo como referência a Resolução do CONAMA nº 375 de 2006 que estabelece a concentração máxima permitida no lodo de esgoto ou produto derivado.

Tabela 21. Concentrações de metais obtidas nos experimentos.

Identificação das amostras	Metais (mg/Kg)							
	Ba	Cd	Pb	Cu	Cr	Mn	Ni	Zn
A1	0,139	0,009	0,045	0,236	0,060	0,261	0,017	1,269
A2	0,173	0,012	0,058	0,290	0,066	0,312	0,028	1,630
A3	0,440	0,022	0,155	0,820	0,193	0,668	0,051	4,705
A4	0,688	0,031	0,268	1,138	0,247	0,984	0,087	6,847
CONAMA 375/2006 (mg/Kg)	1300	39	300	1500	1000	-	420	2800

Desta forma foi possível afirmar que em todas as amostras as concentrações de metais ficaram bem abaixo do limite máximo permitido pelo CONAMA 375/2006, no entanto a amostra que obteve a menor quantidade de metais foi a A1 (lodo impregnado com 25% de Ca(OH)₂ e tempo de residência de 30 min).

Andreoli *et al.* (2014) elucidam que a maioria dos organismos vivos só precisa de alguns poucos metais e em doses muito pequenas, como é o caso do zinco, magnésio, cobalto e ferro. Estes metais tornam-se tóxicos e perigosos para a saúde humana quando ultrapassam os limites impostos por normas vigentes. Já o chumbo, mercúrio, cádmio são metais que não existem naturalmente em nenhum organismo.

Zhang *et al.* (2021) enunciam que a concentração de metais diminui após o processo de pirólise devido a temperatura da reação que atinge o ponto de ebulição de um metal ou de um de seus compostos associados, ocorrendo assim a sua volatilização.

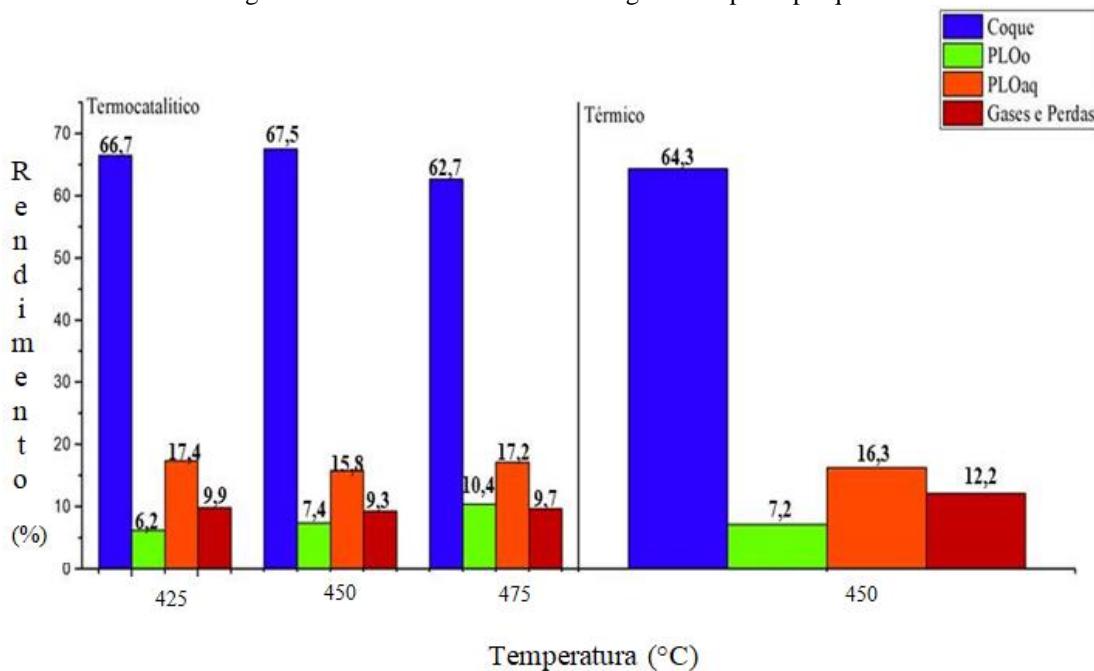
5.3 ETAPA II – PLOs

Nesta segunda etapa da pesquisa foram realizados os ensaios de Índice de acidez, Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) e Ressonância Magnética nuclear. Como já foi mencionando, para a realização dos quatro experimentos identificados como B1 (branco da amostra), B2, B3 e B4, reduziu-se a quantidade de catalizador à metade por massa seca lodo pois no primeiro momento houve grande geração de água, além disso variaram-se as temperaturas (425, 450 e 475°C) assim como o tempo de residência.

5.3.1 Rendimento

Neste item foi verificado os rendimentos obtidos dos quatro experimentos podendo ser averiguados na Figura 21.

Figura 21. Rendimentos obtidos da segunda etapa da pesquisa.



Pode-se notar que o maior rendimento em porcentagem para o biocarvão foi o da amostra B2 que foi realizada a uma temperatura de 450°C e tempo de residência de 1h e 13min. Já para o PLO, os melhores rendimentos em porcentagem foram de 10,4% para fase oleosa e 17,2% para a fase aquosa, obtidos com temperatura de 475°C e tempo de residência de 1h e 15min. Na Tabela 23 é possível observar alguns rendimentos selecionados da pesquisa de outros autores que realizaram o craqueamento térmico e térmico-catalítico.

Tabela 22. Rendimentos obtidos em pesquisas de outros autores.

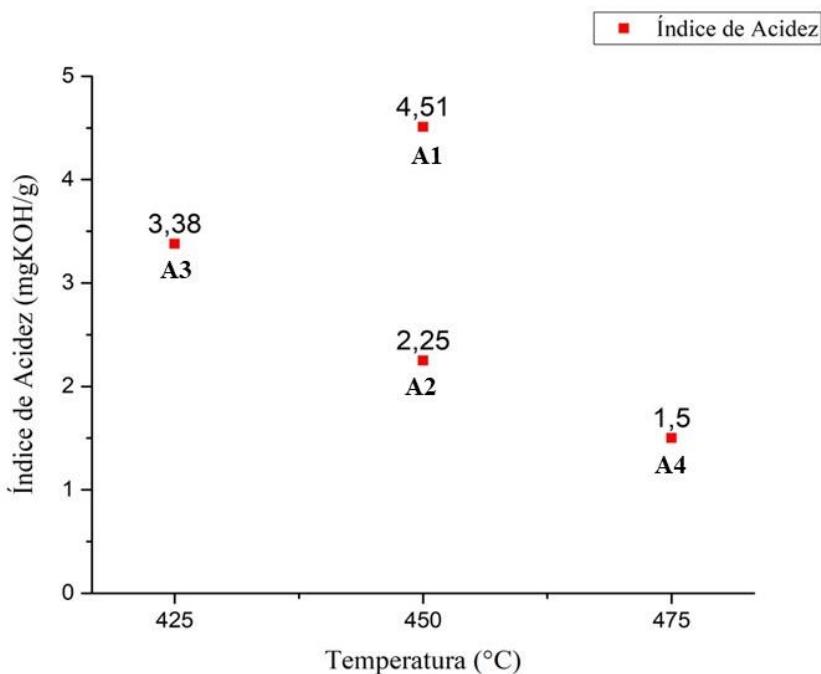
Pesquisadores	Condição de Craqueamento	Temperatura (°C)	Rendimentos (%)		
			Coque	PLO _T	Gás
Inguanzo <i>et al.</i> (2002)	Térmico	650	48,0	40,0	12,0
Shen e Zhang (2004)	Térmico	550	47,3	30,1	22,6
Karayildirim et al. (2006)	Térmico	500	39,9	39,2	20,9
Pedroza (2011)	Térmico	500	59,8	10,5	17,3
Assunção (2017)	Lodo impregnado com 50% de Ca(OH) ₂	450	62,12	25,75	12,1
Pereira (2019)	Lodo impregnado com 10% de Ca(OH) ₂	425	72,18	22,10	6,86
		450	76,04	15,27	8,68
		475	70,30	18,27	11,43

Conforme o que foi exposto, pode-se dizer que os rendimentos e a composição dos produtos de pirólise dependem da condição de operação (INGUANZO *et al.*, 2002). Um exemplo disso, em processos de pirólise, Ali *et al.* (2020) constataram que os rendimentos de alcatrão diminuíram continuamente à medida que a temperatura de pirólise aumentava. Udayanga *et al.* (2019b) e Gerasimov *et al.* (2019) explanaram que rendimentos de bio-óleo aumentaram inicialmente e depois diminuíram. Já Udayanga *et al.* (2019b) revelou que os rendimentos de gás aumentaram continuamente à medida que a temperatura de pirólise aumentou, enquanto Gerasimov *et al.* (2019) relatou que os rendimentos de gás primeiro diminuíram e depois aumentaram.

5.3.2 Índice de Acidez

Neste item é apresentado o índice de acidez constatado nas amostras de bio-óleo obtido nos experimentos, como pode ser verificado na Figura 22.

Figura 22. Índice de Acidez obtidos nas amostras.



Desta forma, o menor índice de acidez de $1,5 \text{ mgKHO.g}^{-1}$ foi obtido no experimento B4 onde era constituído de massa de lodo impregnado com 14,3% de cal hidratada por peso seco, a uma temperatura de 475°C e tempo de residência de 1h e 15min. Enquanto o maior índice, como esperado, foi obtido na amostra B1 onde esta foi a amostra de lodo que não se fez a mistura química a seco com o catalisador. Similar ocorreu nos resultados obtidos por Pereira (2019) que utilizou Ca(OH)_2 como catalisador, onde adquiriu uma média de índice de acidez de $3,41 \text{ mgKHO.g}^{-1}$. Assunção (2020) utilizou o lodo, gordura residual e catalisador HZSM-5 no processo de craqueamento, encontrou um valor médio de índice de acidez de $95,62 \text{ mgKHO.g}^{-1}$, onde este alto valor pode ser explicado pela presença de ácidos graxos presentes na gordura residual.

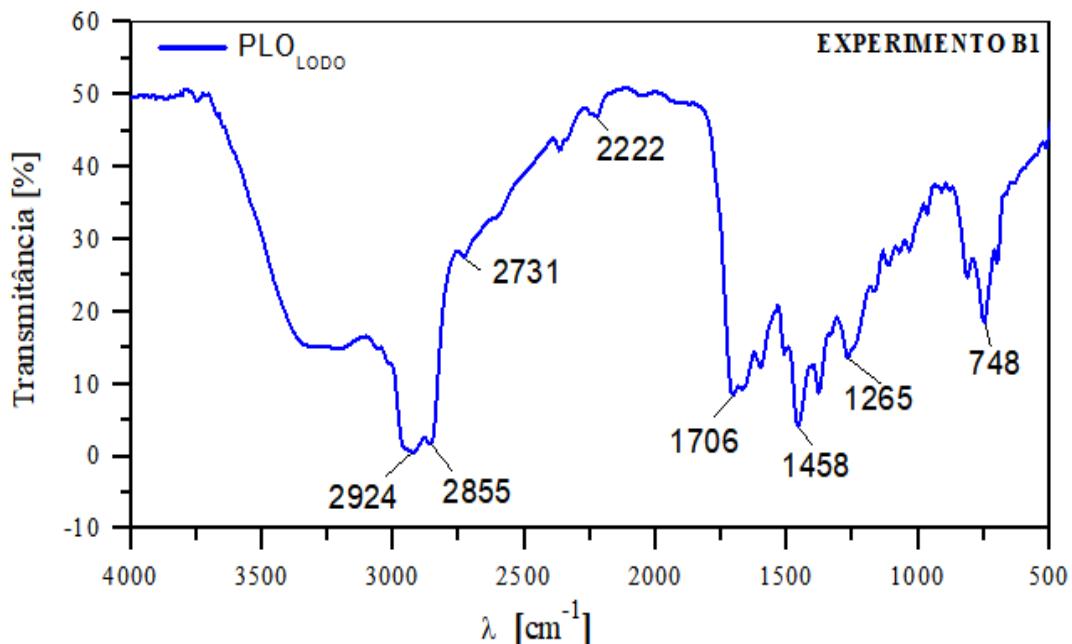
5.3.3 Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

Neste item estão apresentados os espectros das análises de FTIR que foram realizadas com intuito de caracterizar os principais grupos funcionais das amostras B1, B2, B3 e B4.

Na Figura 23 nota-se bandas de alcanos e grupos alquilares próximos de 3000 a 2850 cm^{-1} , caracterizadas por absorções de estiramentos assimétrico do grupo metíleno ($\nu_{as}\text{CH}_2, 2924 \text{ cm}^{-1}$) e estiramento simétrico do grupo metíleno ($\nu_s \text{CH}_2, 2855 \text{ cm}^{-1}$). As bandas

próximas de 2731 cm^{-1} são características de um estiramento O-H de ácidos. As bandas próximas de 2222 cm^{-1} são características de um alquino com estiramento $\text{C}\equiv\text{C}$. A presença de compostos oxigenados no experimento da Figura é também caracterizada pelo estiramento de carbonila (C=O) de alta intensidade (1706 cm^{-1}). Além disso, bandas de média deformação do metil (δCH_3) próximas de 1458 cm^{-1} foram constatadas. As bandas próximas de 1265 cm^{-1} são característica da ligação C-N, possivelmente associada à presença de aminas ($1350 - 1000\text{ cm}^{-1}$). As bandas próximas de 748 cm^{-1} visualizados no espectro é característica da absorção de dobramento fora do plano da ligação =C-H ou possivelmente associado a presença de anéis aromáticos.

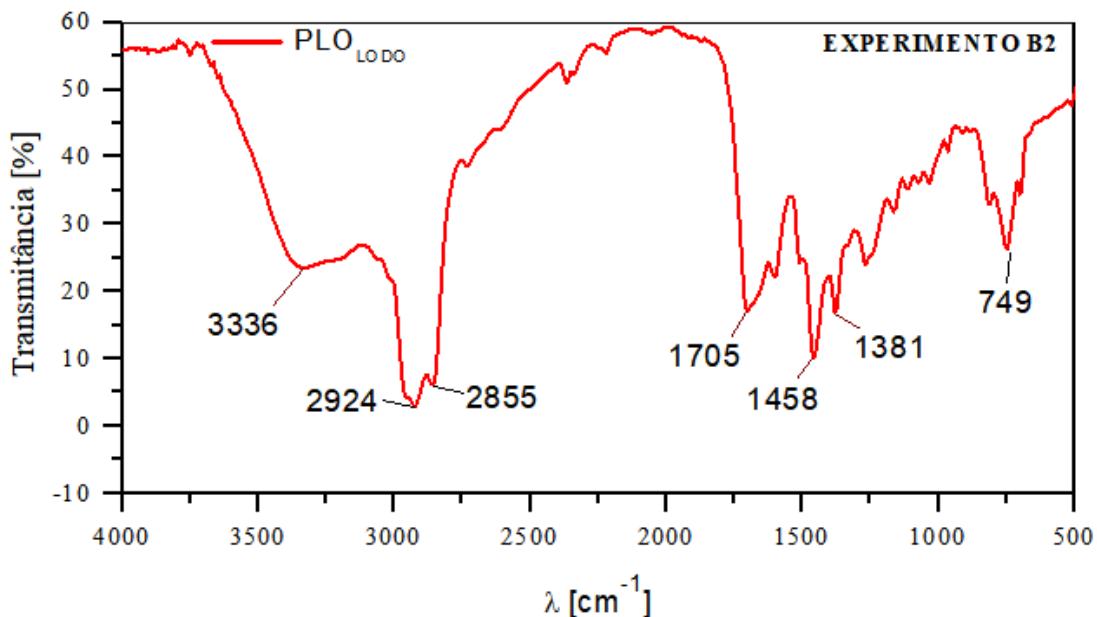
Figura 23. Espectro de FT-IR do Experimento B1.



Na Figura 24 que representa o espectro da amostra impregnada com hidróxido de cálcio, mostra presença de um pico em 3336 cm^{-1} que é característico de ligação O-H (faixa $3400-3200\text{ cm}^{-1}$). As bandas de alcanos e grupos alquilas próximos de 3000 a 2850 cm^{-1} são caracterizados por absorções de estiramentos assimétrico do grupo metíleno ($\nu_{as}\text{CH}_2$, 2924 cm^{-1}) e estiramento simétrico do grupo metíleno ($\nu_s\text{CH}_2$, 2855 cm^{-1}). A presença de compostos oxigenados caracteriza-se pelo estiramento de carbonila (C=O) de alta intensidade (1705 cm^{-1} , faixa 1725 a 1705 cm^{-1}). Tal estiramento também foi encontrado por Assunção (2020). Bandas de média deformação do metil (- CH_3) foram encontradas próximas da região

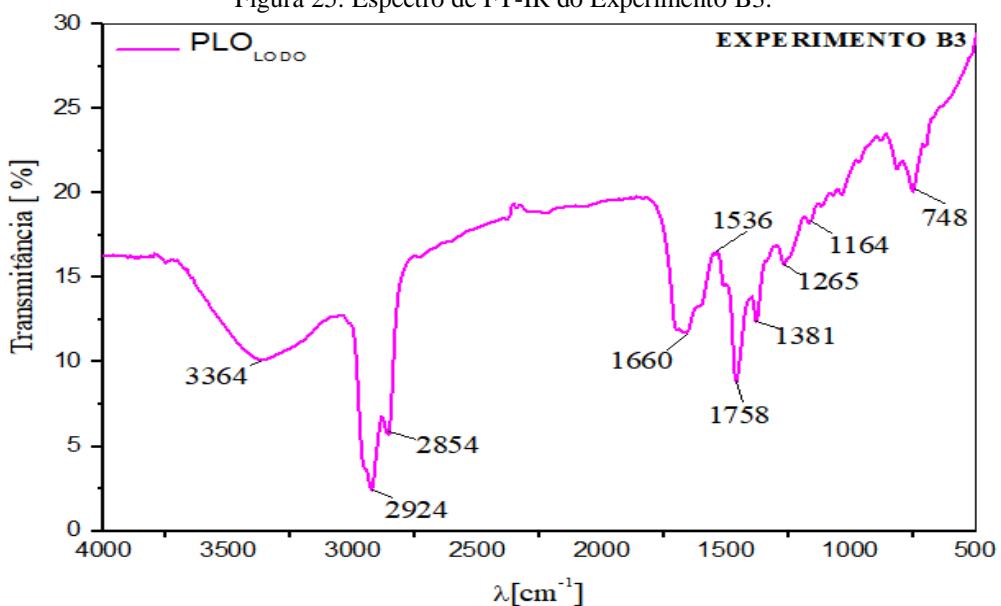
de espectro 1458 cm^{-1} . O penúltimo pico (1381 cm^{-1}) da região do espectro, situado entre 1300 e 1500 cm^{-1} poderia ser atribuído ao grupo CH_2 e CH_3 . Este grupo CH_2 pode ser encontrado, por exemplo, em hidrocarbonetos e celulose, que são componentes típicos de lodo de esgoto (PEDROZA, 2011).

Figura 24. Espectro de FT-IR do Experimento B2.



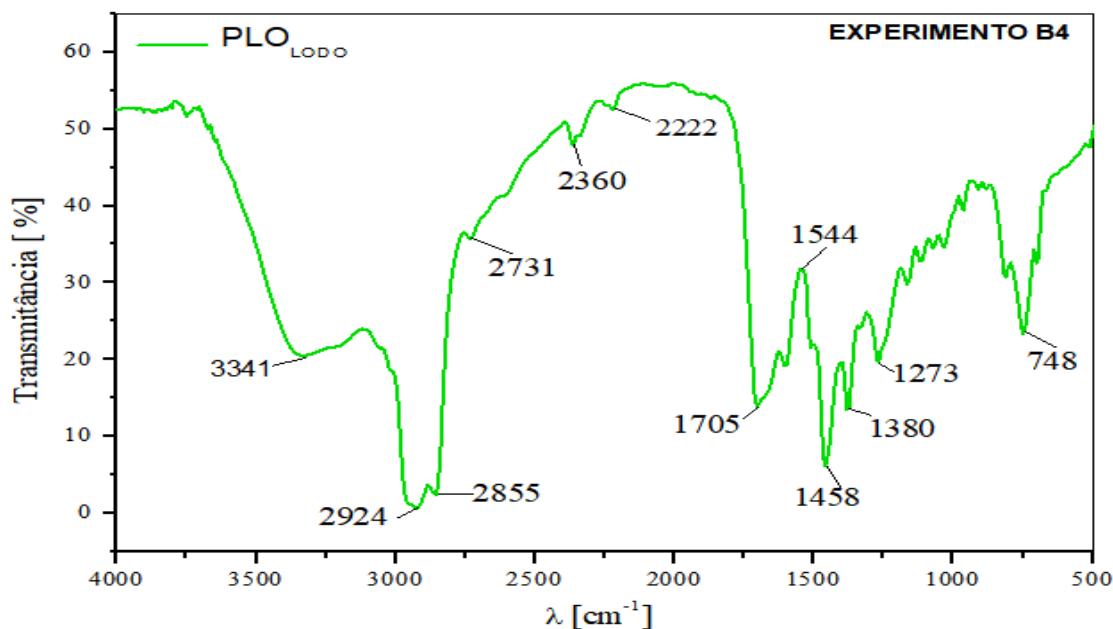
Na Figura 25 está representado o espectro resultante da amostra B3 onde este mostra picos similares encontrados nas amostras B1 e B2. As bandas próximas de 1660 cm^{-1} podem estar associados ao estiramento $\text{C}\equiv\text{O}$ indicando a presença de amida (1680 a 1630cm^{-1}) ou $\text{C}=\text{N}$ indicando iminas e oximas (1690 - 1640). As bandas próximas de 1536 cm^{-1} visualizados no espectro é característica do estiramento $\text{N}=\text{O}$ ($\nu_{as}\text{ NO}_2$), assim como as bandas próximas a 1381 cm^{-1} também caracterizam estiramento $\text{N}=\text{O}$ ($\nu_s\text{ NO}_2$). As bandas próximas de 1265 cm^{-1} é característica da ligação $\text{C}-\text{N}$, possivelmente associada à presença de aminas (1350 - 1000 cm^{-1}).

Figura 25. Espectro de FT-IR do Experimento B3.



Por fim, na Figura 26 pode-se observar que a região espectral situada entre 3600-3200 cm⁻¹ apresenta uma banda larga que é causada por vibrações de estiramento dos grupos O-H (água, álcoois, fenóis e ácidos carboxílicos) e N-H (aminas e amidas). De acordo com Pokorna et al.(2009) os óleos advindos do processos de pirólise são misturas complexas constituído de compostos orgânicos com grande variedade de funcionalidades químicas, e que se agrupam nas seguintes classes: hidrocarbonetos oxigenados, a exemplo dos ácidos carboxílicos e álcoois; compostos nitrogenados, como amidas, aminas e nitrilas; e compostos com enxofre, tais como sulfetos e sulfóxidos; e hidrocarbonetos.

Figura 26. Espectro de FT-IR do Experimento B4.

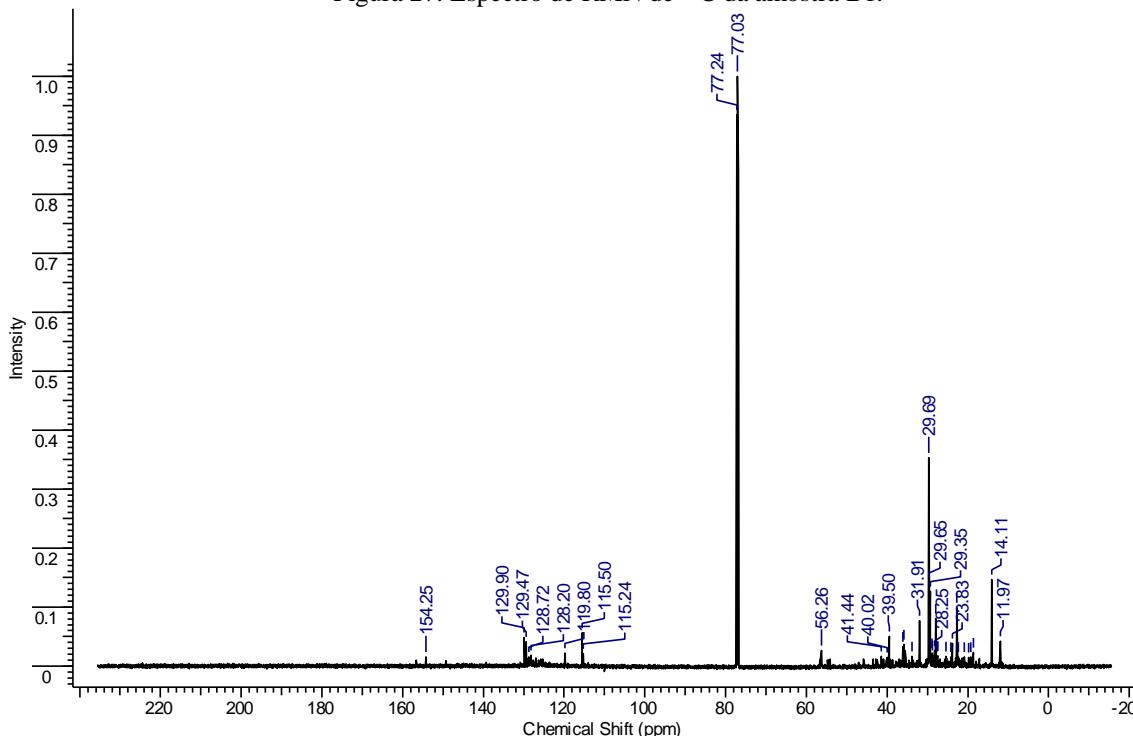


5.3.4 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Com intuito de avaliar qualitativamente a composição do PLO da fase oleosa oriundo do processo de craqueamento térmico e termocatalítico do lodo, analisou-se através da espectroscopia de RMN de ^1H e ^{13}C as amostras identificadas como B1 e B2.

No espectro de RMN de ^{13}C do PLO do Lodo Térmico(Figura 27), verificou-se presença de deslocamento químico (δ) relativo a carbonila (C=O) na região de 154,25 ppm. Há também deslocamentos referentes a carbonos com duplas ligações evidenciados na região de 115,24 – 129,90 ppm, que indicam a ocorrência de hidrocarbonetos olefínicos (C=C). Há também deslocamentos característicos de hidrocarbonetos alifáticos (cadeia aberta) nas regiões de 14,11 a 31,91 ppm, típicos de R-CH₃ de cadeias lineares e longas e metileno (R₁-CH₂.R₂). O deslocamento químico observado nas regiões de 77,03 e 77,24 ppm indica a presença do solvente utilizado na análise de RMN (clorofórmio deuterado).

Figura 27. Espectro de RMN de ^{13}C da amostra B1.



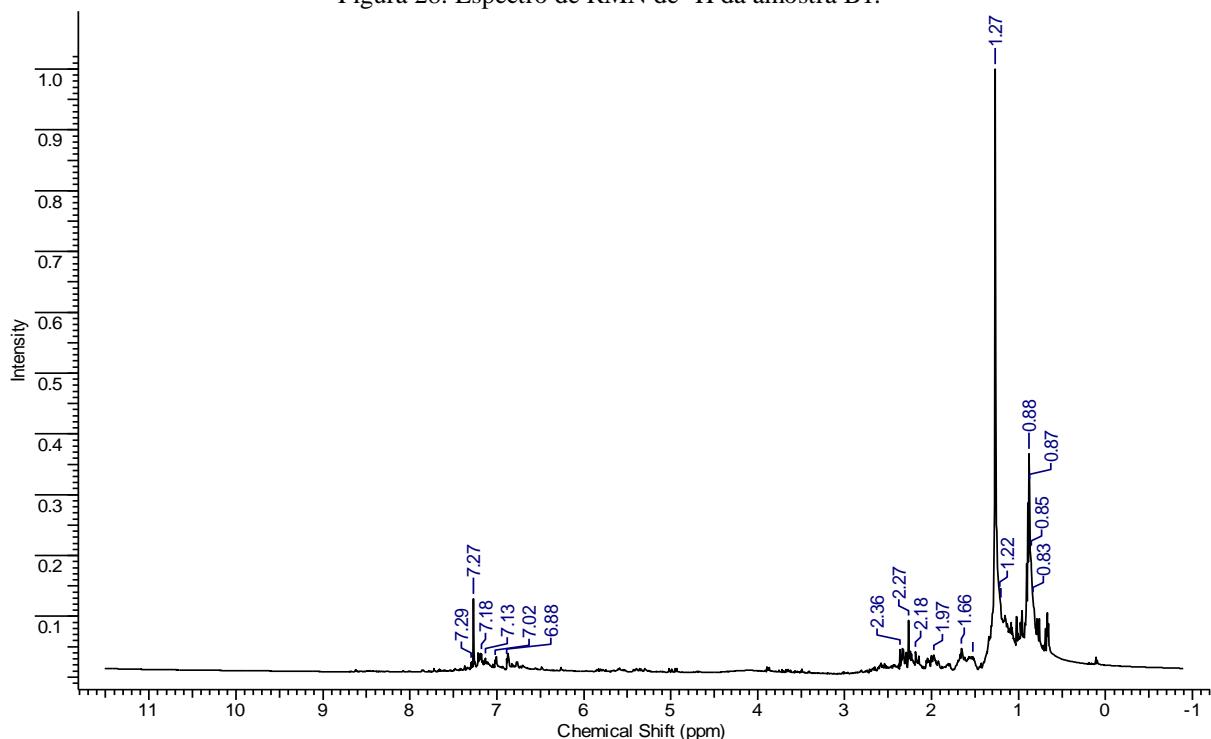
Na Tabela 24 estão descritos os deslocamentos químicos presentes no espectro:

Tabela 23. Deslocamentos químicos de RMN de ^{13}C do lodo seco.

Tipo de átomo de carbono (^{13}C)	Deslocamento químico (δ) (ppm)
	PLO DO LODO TÉRMICO (I.A.=4,51)
R-CH ₃ e R ₁ -CH ₂ -R ₂	14,11 a 31,91
C=C	115,24-129,90
C=O	154,25

Já em relação RMN de ^1H foi obtido o espectro visualizado na Figura 28.

Figura 28. Espectro de RMN de ^1H da amostra B1.



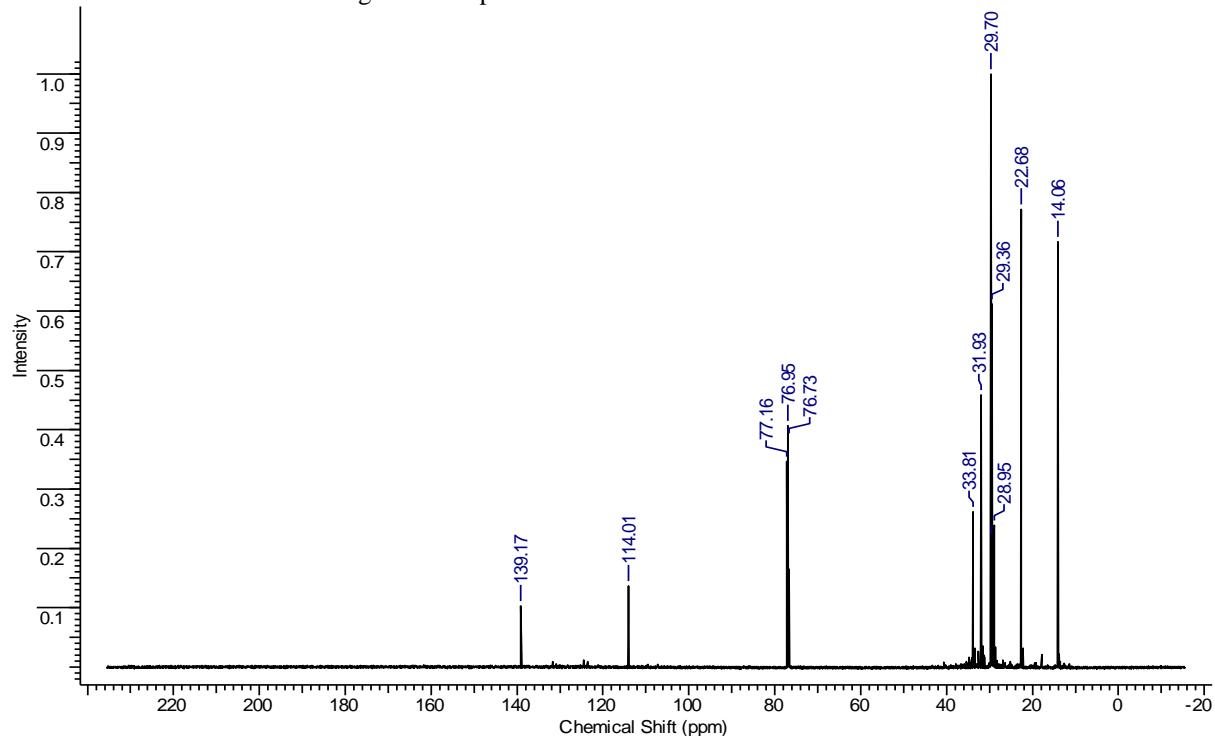
Desta forma, no espectro de RMN de ^1H apontados na Tabela 25 mostra os deslocamentos químicos de 0,83 a 1,27 ppm como indicativo de hidrocarbonetos alifáticos de grupo metil (-CH₃), já em 1,22 ppm pode ter havido a absorção de metileno (-CH₂)n em um único pico (superposição). Os deslocamentos das regiões de 2,27-2,36 ppm indicam a presença de hidrogênio benzílico, possivelmente metil benzeno. Outros deslocamentos químicos são vistos a 6,88-7,29 ppm, apontando a presença de hidrogênio ligado ao anel aromático.

Tabela 24. Deslocamentos químicos de RMN de ^1H do lodo seco.

Tipo de próton (^1H)	Deslocamento químico (δ) (ppm)
	PLO DO LODO TÉRMICO (I.A.=4,51)
Alquila primária, ($\text{R}_1\text{-CH}_3$)	0,83 – 1,27
Alquila secundária ($\text{R}_1\text{-CH}_2\text{-R}_2$)	1,22
Hidrogênio benzílico	2,27-2,36
Compostos Aromáticos	6,88 – 7,29

A Figura 29 expõe o espectro resultante do RMN de ^{13}C da amostra B2 onde se utilizou o hidróxido de cálcio como catalisador a uma temperatura de 450°C.

Figura 29. Espectro de RMN de ^{13}C da amostra B2.



Nota-se então a presença de deslocamento químico (δ) a 139,17 a 114,01 relativos a C₂ e C₁ dos carbonos da ligação C=C. O deslocamento químico evidenciado em 33,93 ppm diz respeito ao grupo CH₂ ligado a C=C. E os deslocamentos entre 14,06 a 31,93 ppm são referentes aos grupos R-CH₃ e R₁-CH₂-R₂.

Na Tabela 26 estão descritos os deslocamentos químicos presentes no espectro:

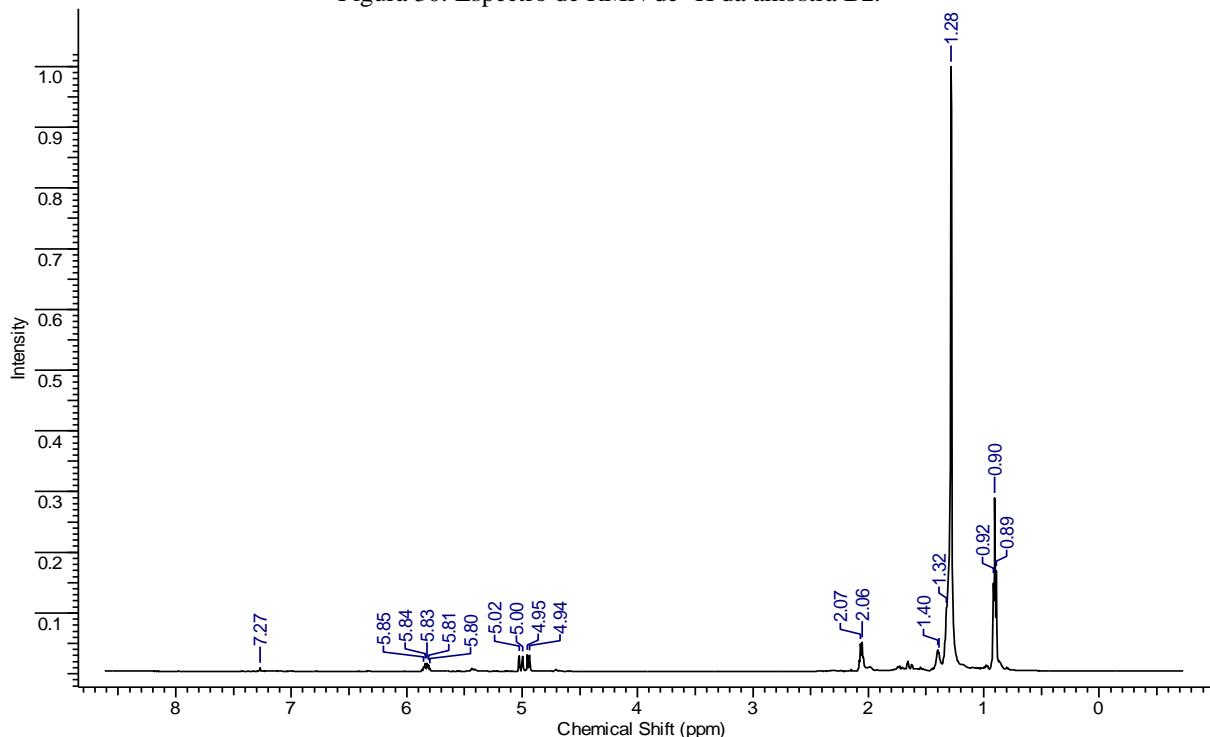
Tabela 25. Deslocamentos químicos de RMN de ^{13}C da amostra B2.

Tipo de átomo de carbono (^{13}C)	Deslocamento químico (δ) (ppm)
	PLO DO LODO $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (I.A.=4,51)
R-CH ₃ e R ₁ -CH ₂ -R ₂	14,06 a 31,93
-CH ₂ -C=C-	33,93 ppm para o CH ₂ próximo ao carbono da dupla
	114,01 ppm para C ₁ 139,17 ppm para C ₂

Fonte: Pavia *et al.*, 2009.

A Figura 30 apresenta o espectro de RMN de ^1H encontrado na amostra B2.

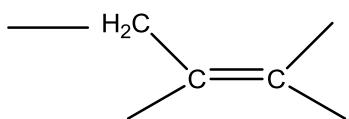
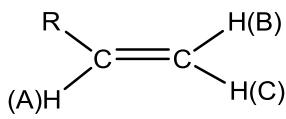
Figura 30. Espectro de RMN de ^1H da amostra B2.



No espectro de RMN de ^1H do PLO do Lodo catalizado com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ são observados deslocamentos químicos da região de 5,85 a 4,94 ppm, característicos de H ligados a C=C. O hidrogênio do grupo etil (-CH₂) ligado a C=C é evidenciado pelo deslocamento químico 2,06-2,07 ppm. Enquanto que a região entre 1,28 e 0,89 ppm, correspondem aos grupos alquilas secundária e primária, respectivamente.

Na Tabela 27estão descritos os deslocamentos químicos presentes no espectro:

Tabela 26. Deslocamentos químicos de RMN de ^1H da amostra B2.

Tipo de próton (^1H)	Deslocamento químico (δ) (ppm)
	PLO DO LODO+ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (I.A.=4,51)
Alquila primária, ($\text{R}_1\text{-CH}_3$)	0,89 – 0,92
Alquila secundária ($\text{R}_1\text{-CH}_2\text{-R}_2$)	1,28
	2,06 – 2,07
	4,94 – 4,95 para o H(C) 5,00 – 5,02 para H(B) 5,80 – 5,85 para H(A)

Fonte: Pavia *et al.*, 2009.

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Considerando a metodologia utilizada e os resultados obtidos nesta pesquisa, foi possível constatar que:

- As condições de operação são determinantes para chegar a um rendimento satisfatório. Na Etapa I desta pesquisa a amostra A2 que utilizou lodo + 25% de catalizador por peso seco a uma temperatura de 350°C, apresentou melhor rendimento para coque;
- As análises de DRX realizadas no coque apresentaram maiores intensidades para os elementos: hidróxido de cálcio, calcita e grafite;
- Através das análises de MEV e EDS foi possível constatar que os elementos que melhoraram o potencial agronômico do solo comocarbono, oxigênio, cálcio, antimônio, iodo e enxofre tiveram um aumento considerável nos coques após o uso do catalisador $(\text{CaOH})_2$;
- Quanto à fertilidade do solo, a amostra A1 (lodo + 25% de cal, temperatura 350°C, tempo de residência 30 min) apresentou melhores resultados para carbono orgânico com 14,98 g/Kg e matéria orgânica com 22,94 g/Kg. Assim, estes resultados são favoráveis principalmente para recomposição de solos degradados;
- Os resultados para pH não foram favoráveis pois houve uma grande elevação devido ao uso do catalisador.
- Quanto aos macronutrientes presentes nas amostras, a amostra A3 (lodo + 50% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, temperatura 350°C e tempo 30 min) apontou os melhores resultados para N (7,05 g/Kg), P (2,54 g/Kg), K (0,36 g/Kg). Enquanto a amostra A1 (lodo + 25% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, temperatura 350°C e tempo 30 min) apresentou resultados satisfatórios para Ca (60,04 g/Kg) e Mg (20,84 g/Kg);
- Em relação à presença de metais pesados, todos os resultados estão abaixo do limite permitido pelo CONAMA 375 (BRASIL,2006);
- Os resultados referentes a Etapa II que teve como finalidade avaliar principalmente o PLO resultante do processo de craqueamento térmico e termocatalítico do lodo, mostrou que o melhor rendimento foi da amostra B4 (lodo + $\text{Ca}(\text{OH})_2$, temperatura a 475°C e tempo de residência de 1h e 15min) com 10,4% na fase oleosa e 17,2% na fase aquosa;
- Quanto ao índice de acidez, a amostra B4 apresentou o menor valor com 1,5 mgKHO.g⁻¹ estando em conforme com ANP nº 19/2015, evitando desgaste e a corrosão precoce de motores;

- A análise composicional dos PLOs obtidos nos experimentos possibilitou afirmar que há presença considerável de compostos aromáticos nos produtos adquiridos do processo de craqueamento do lodo possibilitando assim a sua aplicação na indústria química;

- De uma maneira geral, a utilização do Hidróxido de Cálcio (Ca(OH)_2) no processo de craqueamento do lodo gerou resultados bem satisfatórios, viabilizando o uso dos coques e bio-óleos em diversas alternativas de reaproveitamento, além de que este material é economicamente viável, tornando-se assim um ponto positivo de grande relevância;

- Recomenda-se que faça caracterização do coque quanto a presença de agentes patogênicos e indicadores bacteriológicos;

- Recomenda-se utilizar outros catalisadores para correção do pH e que este fique próximo de 7;

- Para o bio-óleo, torna-se interessante determinar a sua densidade, poder calorífico, quantificação de compostos por outros métodos como GC-MS, etc;

- Recomenda-se para trabalhos futuros analisar e avaliar o gás gerado no processo de craqueamento do lodo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AESBE. Associação Brasileira das Empresas Estaduais de Saneamento. Abril, 2017. Disponível em: <<https://aesbe.org.br/estacao-de-tratamento-de-esgoto-vila-da-barca-em-belem-pa-entra-em-operacao/>>. Acesso em: julho de 2020.
- ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Combustíveis. Resolução ANP nº 19 de 15 de abril de 2015.
- ALI, M.; HUANG, Q.X.; WANG, Y.F.; LIN, B.C.; SUN, K.; CHI, Y.; WANG, C. **The Effect of Hydrolysis on Properties of Soot and Tar During the Pyrolysis of Sewage Sludge.** Waste and Biomass Valorization. Vol, 11, Pág. 3433–3442. Julho. 2020. DOI: 10.1007/s12649-019-00685-y.
- AHMAD, M.; RAJAPAKSHA, A.U.; LIM, J.E.; ZHANG, M.; BOLAN, N.; MOHAN, D. *et al.* **Biochar as absorbent for contaminant management in soil and water: a review.** Chemosphere 2014; Vol, 99: Pág. 19–33. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.071>.
- ALEXANDRE, G. P. **Avaliação da produção de bio-óleo por termocatálise com óxido de cálcio de lodo de esgoto doméstico.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Tocantins. Pós-graduação em Agroenergia. Palmas/TO. 2013. Disponível em: <<http://200.129.179.47/bitstream/11612/543/1/Gerso%20Pereira%20Alexandre%20-%20Disserta%C3%A7%C3%A3o.pdf>>;
- ALVAREZ J, AMUTIO M, LOPEZ G, BARBARIAS I, BILBAO J, OLAZAR M. **Sewage sludge valorization by flash pyrolysis in a conical spouted bed reactor.** ChemEng J 2015;273:173–83. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.047>.
- ANDREOLI, C.V.; SPERLING, M.; FERNANDES, F.; **Lodo de Esgotos: tratamento e disposição final.** Rio de Janeiro. Editora: Abes. 2001. 483p.
- ANDREOLI, C.V.; **Usos alternativos de lodo de estações de tratamento de água e estações de tratamento de esgoto.** Programa de Pesquisas em Saneamento Básico – PROSAB. Curitiba, PR. 2006.

ASSUNÇÃO, F.P.C. Estudo do processo de craqueamento térmico e térmico catalítico de lodo de esgoto e gordura residual em escala semipiloto. Dissertação de Mestrado. Programa de pós-graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Pará. 2020.

ATKINSON, C. J. et al. **Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: a review.** Plant and Soil, Amsterdam, v. 337, p. 1-18, 2010.

BADZA, T; TESFAMARIAN, E.H.; C.G. COGGER; **Agricultural use suitability assessment and characterization of municipal liquidsludge: Based on South Africasurvey.** Science of the Total Environment. Volume 721,15 de junho de 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137658>.

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. Dissertação (mestrado) em tecnologia ambiental e recursos hídricos. Universidade de Brasília. 2015.

BETTIOL,W.; CAMARGO O. A. Lodo de esgoto: impactos ambientais na agricultura. Jaguariúna : Embrapa Meio Ambiente, 349p. il. 2006.

BLEY JR., C.; LIBÂNIO, J. C.; GALINKIN, M.; OLIVEIRA, M. M.; ROLLOF, G. Agroenergia da biomassa residual: perspectivas energéticas, socioeconômicas e ambientais. 2. ed. revista. Foz do Iguaçu/Brasília: Itaipu Binacional, Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação, 2009.

BONINI, C. S. B.; ALVES, M. C.; MONTANARI, R. Recuperação da estrutura de um Latossolo vermelho degradado utilizando lodo de esgoto. Revista Brasileira de Ciências Agrárias. Recife, v. 10, n. 1, p. 34-42, 2015.

BRASIL. Manejo Ambientalmente Saudável dos Resíduos Sólidos e Questões relacionadas com os esgotos. Conferência Das Nações Unidas Sobre Meio Ambiente E Desenvolvimento, capítulo 21. Ministério do Meio Ambiente. Disponível em <<https://www.mma.gov.br/responsabilidade-socioambiental/agenda-21/item/681>>. Acesso em: 29 de julho de 2019.

BRASIL.. Lei Ordinária N° 12.305, 2 de agosto de 2010.**Política Nacional dos Resíduos Sólidos.** Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/lei/l12305.htm> . Acesso em: 08 de abril de 2020.

BRASIL. Lei Ordinária Nº 7940, 19 de Janeiro de 1999. **Dispõe sobre os serviços e obras para a coleta, tratamento e disposição final de esgoto sanitário no Município de Belém.** Disponível em: <http://www.belem.pa.gov.br/semaj/app/Sistema/view_lei.php?lei=7940&ano=1999&tipo=1> . Acesso em: 05 de agosto de 2019.

BRINGHENTI, J. R.; BOSCOV, M. E G.; PIVELE, R. P.; GÜNTHER, W. M. R. **Codisposição de lodo de esgoto em aterros sanitários brasileiros: aspectos técnicos e critérios mínimos de aplicação.** Revista Engenharia Sanitária e Ambiental. Vol. 23. Nº 5. Pag 891 – 899. Ano: 2018. ISSN 1809-4457. DOI: 10.1590/S1413-41522018124980.

BRITTO, F. B.; **Avaliação de acidez de bio-óleos obtidos pela pirólise de óleos vegetais pós-consumo.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Química. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. 2012. Disponível em: <http://www.bdtd.uerj.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=4792>.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. Resolução Nº 375: **Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências.** Ministério do Meio Ambiente, 32 p, 2006.

COSTA, A. N. **Aproveitamento do lodo de esgoto na Agricultura.** XXXIX Congresso de Engenharia Agrícola - CONBEA 2010. Vitória – ES. Julho, 2010. Disponível em: <https://biblioteca.incapr.es.gov.br/digital/bitstream/item/210/1/Palestra-APROVEITAMENTO-DO-LODO-DE-ESGOTO-NA-AGRICULTURA.pdf>.

CHERNICHARO, C.A.L. **Reatores Anaeróbios** – Volume 5: Reatores anaeróbios. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFMG. Belo Horizonte, 245 p.1997.

DIAZ, J.J.; ACOSTA, L. E. M. **Tratamiento de lodos de fondo de lagunas facultativas conestabilizaciónen condiciones de laboratorio.** Revista Escuela de Ingeniería de Antioquia - EIA. Ano XI. Volume 11. Ediçōn.. 21. Envigado, Colômbia.

DOWNIE, A.; CROSKY, A.; MUNROE, P. **Physical properties of biochar.** In: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (Ed.). Biochar for environmental management science and technology. London: Earthscan, p. 13-29, 2009.

FARIA, R. L. de. **O uso do lodo de esgoto na agricultura: impactos ambientais e restrições técnicas.** Revista Complexus, Salto, n.3, mai. 2011.

FERRARI, J. C.; SOUZA, M. D. **Uso do lodo de esgoto para recuperação de áreas degradadas.** Embrapa Meio Ambiente, Jaguariúna-SP. 2007.

FIA, R.; MATOS, A. T.; AGUIRRE, C. I. **Características químicas de solo adubado com doses crescentes de lodo de esgoto caleado.** Engenharia na Agricultura, v.13, p.287-299, 2005.

FILHO, A. A. **Desinfecção de lodo anaeróbio para fins agrícolas.** Dissertação. Programa de Pós-graduação em Agronomia. Universidade Federal de Uberlândia. Disponível em: <<http://clyde.dr.ufu.br/bitstream/123456789/12207/1/DesinfeccaoLodoEsgoto.pdf>>. Minas Gerais. 2014.

FONTS, I.; GEA, G.; AZUARA, M.; ÁBREGO, J. ARAUZO, J. **Sewage sludge pyrolysis for liquidiproduction: A review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews. Vol, 16. Págs., 2781 – 2805. Junho. 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.02.070>.

FONSECA, A.A.; SANTOS, D.A.; JUNIOR, C.M.; PASSOS, R.R. **Efeito da aplicação de biocarvões sobre os teores de cálcio e magnésio em agregados de solos de pastagens degradadas.** XXI Encontro Latino Americano de Iniciação Científica, XVII Encontro Latino Americano de Pós-Graduação e VII Encontro de Iniciação à Docência – Universidade do Vale do Paraíba. Outubro/2017. Disponível em: <http://www.inicepg.univap.br/cd/INIC_2017/anais/arquivos/RE_0215_0096_01.pdf>.

FORESTI, E. Tratamento de Esgoto. In: CALIJURI, Maria do Carmo; CUNHA, Davi Gasparini. **Engenharia Ambiental - Conceitos, Tecnologias e Gestão.** Rio de Janeiro: Elsevier Academic, 2013.

GARCIA, G. O.; GONÇALVES, I. Z.; MADALÃO, J. C.; NAZÁRIO, A. A.; BRAGANÇA, H. N. **Características químicas de um solo degradado após aplicação de lodo de esgoto doméstico.** Revista Verde. Mossoró/RN. Vol. 4. Nº2. Pag. 01. Abril/Junho 2019. Disponível

em:<https://www.researchgate.net/publication/277810554_CARACTERISTICAS_QUIMICA_S_DE_UM_SOLO_DEGRADADO_APOS_APPLICACAO_DE_LODO_DE_ESGOTO_DO_MESTICO/link/5c3c7e26a6fdcc6b5ab92c3/download.>. Acesso em: 11 de novembro de 2020.

GERASIMOV, G., KHASKHACHIKH, V., POTAPOV, O., DVOSKIN, G., VALENTINA, KORNILEVA, L., DUDKINA, L., 2019. **Pyrolysisofsewagesludgebysolidheatcarrier.** WasteManage. Vol, 87. Pág. 218-227. Março. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.02.016>.

HAMERSKI, F. **Partida de um Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente com Manta de Lodo (UASB) no Tratamento de Efluentes Provenientes de uma Indústria de Laticínios.** 2012. Dissertação (Mestre em Engenharia de Processos) - Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2012.

HE, J.; LI, F.; LI, Y.; CUI, X. **Modifiedsewagesludge as temporarylandfill cover material.** Water Science and Engineering. Elsevier. Vol 8. Pag 257-262. Jul/ 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wse.2015.03.003>.

HOSSAIN, M.K.; STREZOV, V. & NELSON, P.F. **Thermalcharacterisationoftheproductsofwastewatersludgepyrolysis.** JournalofAnalytical and Applied Pyrolysis, 85: 442-446,2009.

INGUANZO, M.; DOMINGUEZ, A.; MENENDEZ, J. A.; BLANCO, C. G.; PIS, J.J.; **On thepyrolysisofsewagesludge: theinfluenceofpyrolysisconditionsonsolid, liquid and gasfractions.** JournalofAnalytical and Applied Pirolysis. Volume 63. Pág. 209-222. Março/2002. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(01\)00155-3](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(01)00155-3).

KARAYILDIRIM, T.; YANIK, J.; YUKSEL, B. **Characterisationofproductsfrompyrolysisofwastesludges.** Energy e Fuel, v.85, p. 1498 - 1508, 2006.

LARSSON, M.; GRÖNKVIST, S.; ALVFORS, P. **Upgradedbiogas for transport in Sweden - Effectsofpolicyinstrumentsonproduction, infrastructuredeployment and vehiclesales.** JournalofCleanerProduction, v. 112, p. 3774–3784, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.08.056>.

LEE, E. S. H.; **Caracterização do lodo proveniente de estação de tratamento de esgoto (ete) e estudo sobre seu potencial energético.** II Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental. Instituto Brasileiro de Estudos Ambientais. Londrina, PR. 2011.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. **Biochar for Environmental Management: anIntroduction.** In: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (Ed.). Biochar for environmental management: science and Technology. Londres,Earthscan, 2009. p. 1-12.

LEW, B.; LUSTIG, I.; BELIAVSKI, M.; TARRE, S.; GREEN, M. **Anintegrated UASB-sludgedigester system for rawdomesticwastewatertreatment in temperateclimates.** Bioresource Technology, n. 102, v. 7, p. 4921-4924. Ano: 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.01.030>

LI, R. et al., **Researchoncombustioncharacteristicsofbio-oilfromsewagesludge.** Front. Chem. Eng., p. 161-166, 2009.

LIMA, M. F. **Produção de biogás a partir de lodo de esgoto em condições mesofílicas e termofílicas.** Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Pernambuco. Recife (PE). 2015.

LINDKVIST, E.; KARLSSON, M. **Biogasproductionplants; existingclassifications and proposedcategories.** JournalofCleanerProduction, v. 174, p. 1588–1597, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.317>.

LIU, T.; LIU, B.; ZHANG, W. **Nutrients and heavy metals in biocharproducedbysewagesludgepyrolysis: its application in soilamendment.** PolishJournalof Environmental Studies, Poland, v. 23, n. 1, p. 271- 275, 2014.

LIU, H.; ZHANGA, Q.; HU, H.; XIAO, R.; LI, A.; QIAO, Y.; YAO, H. **Dual role ofconditionerCaO in productdistributions and sulfurtransformationduringsewagesludgepyrolysis.** The Science and Technology ofFuel and Energy, Wuhan, China, ano 2014, v. 134, p. 514-520, 17 jun. 2014. DOI <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.06.020>.

LHAMAS, D. E. L. **Estudo do processo de craqueamento termocatalítico do óleo de palma (*Elaeisguineensis*) e do óleo de buriti (*Mauritia flexuosa* L.) para produção de**

biocombustível. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Pará. Programa de pós-graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia. Belém, PA. 2013.

LOPES,T.R. Caracterização do esgoto sanitário e lodo proveniente de reator anaeróbio e de lagoas de estabilização para avaliação da eficiência na remoção de contaminantes. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós graduação em Tecnologias Ambientais. 2015. Disponível em:<http://riut.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/1285/1/MD_PPGTAMB_M_Lopes%2C%20Thiara%20Reis_2015.pdf>.

LOPES, L. S.; ROSA, A. P.; MARCO, J. S.; POSSETTI, G. R. C.; Energy potential of biogas and sludge from UASB reactors in the State of Paraná, Brazil. Revista Ambiente & Água. Vol, 15. Nº 01. Taubaté, 2020. Doi: <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.2398>,

LORA, E. ; VENTURINI, O. Biocombustíveis (volume I). Rio de Janeiro: Editora Interciênciа, 2012.

MA, W.; TANG, Y.; WU, P.; XIA, Y.; Sewage sludge incineration ash for coimmobilization of lead, zinc, and copper: Mechanisms of metal incorporation and competition. Waste Management. Vol. 99. Págs, 102 – 111. Novembro, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.08.029>.

MACHADO, L. E. S. Análise térmica diferencial e termogravimétrica. Novembro, 2008. Disponível em: <https://www.academia.edu/7599003/AN%C3%81LISE_T%C3%89RMICA_DIFERENCIAL_E_TERMOGRAVIM%C3%89TRICA>. Acesso em: 05 de agosto de 2019.

METCALF & EDDY. Wastewater Engineering; Treatment, Disposal, Reuse, 4rd ed. New York: McGraw-Hill, 2003.

MOCELIN, C. Pirólise de lodo de esgoto sanitário: produção de adsorvente e óleos combustíveis. 2007. 112 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2007.

MODESTO, P. T.; SCABORA, M. H.; COLODRO, G.; MALTONI, K. L.; CASSIOLATO, A. M. R.; Alterações em algumas propriedades de um latossolo degradado com uso de

lodo de esgoto e resíduos orgânicos. Revista Brasileira de Ciência do Solo. Vol. 33. Nº 05. Viçosa/MG. Setembro, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-06832009000500039>.

MOREIRA, S.F.; SANTOS, S.D.O.; SARDINHA, A. S.; JUNIOR, A.P. **O lodo de ETE como alternativa para recuperação do solo em áreas degradadas.** Brazilian Applied Science Review. v. 3, n. 3, p. 1564-1585. Curitiba. Jun/ 2019. DOI: 10.34115/basrv3n3-006.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, M. G.; KRIS, G. S.; VYVYAN, J. R. **IntroductiontoSpectroscopy.** 4 ed. Belmonte/USA: Brooks/Cole, Cengage Learning, 2009

PEDROZA, M. M. **Bio-óleo e bio-gás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo.** Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Natal, RN. 2013.

PEDROSA, M. V. B. et al. **Biossólido de lodo de esgoto na agricultura: desafios e perspectivas.** Revista Agrogeoambiental, Pouso Alegre – MG, v. 9, n. 4, p. 125-142, dez. 2017.

PEREIRA, E. L. S. **Utilização de Biofiltro Aerado Submerso no Tratamento de Efluentes de Curtume Submetido a Processo de Prétratamentos Físico-químico e Anaeróbio.** Dissertação. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. Pós-graduação em Engenharia Civil. Ilha Solteira/SP. 2008. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/98086/pereira_els_me_ilha.pdf?sequenc=s=1&isAllowed=y>.

PEREIRA, L.M. **Estudo doprocesso de craqueamento de lodo de esgoto, em diferentes escalas, visando alternativas de aproveitamento.** Proposta de Tese de Doutorado. Universidade Federal do Pará. Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil. Belém, PA. 2019.

PEREIRA, L.M. **Estudo da influência do agente alcalinizante na qualidade do lodo higienizado oriundo de sistema de tratamento de esgoto sanitário multifamiliar visando a disposição agrícola.** Dissertação (mestrado).Universidade Federal do Pará. Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil. Belém, PA. 2013.

POKORNA, E.; et al. **Studyofbio-oils and solidsfrom flash pyrolysisofsewagesludges.** Vol, 88. Pág, 1344-1350. 2009.

QUADROS, P. B. F.; SOUZA, T.C.C. **Produção de biocarvão através da degradação termoquímica de lodo de esgoto.** Trabalho de Conclusão de Curso (TCC). Universidade Federal do Pará. Faculdade de Engenharia Sanitária e Ambiental. Belém, PA. 2017.

RUIZ-GOMEZ N, QUISPE V, ABREGO J, ATIENZA-MARTINEZ M, MURILLO MB, GEA G. **Copyrolysisofsewagesludge and manure.** WasteManag 2017;59:211–21. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.11.013>

SAMPAIO, T.F; GUERRINI, I.A.; BACKES, C.; HELIODORO, J. C. A.; RONCHI, H. S.; TANGANELLI, K. M.; CARVALHO, N. C.; OLIVEIRA, F.C. **Lodo de esgoto na recuperação de áreas degradadas: efeito nas características físicas do solo.** Revista Brasileira de Ciência do Solo. 2012, vol.36, n.5, pp.1637-1645. ISSN 1806-9657. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832012000500028>.

SAMOLADA MC, ZABANIOTOU AA. **Comparative assessment of municipal sewagesludgeincineration, gasification and pyrolysis for a sustainable sludge-to-energy management in Greece.** WasteManag 2014;34:411–20. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.11.003>.

SANEPAR – Companhia de Saneamento do Paraná. Uso e manejo do lodo de esgoto na agricultura. Programa de Pesquisa em Saneamento Básico PROSAB. Curitiba: SANEPAR, 1999.

SANTOS, I. F. S. DOS; BARROS, R. M.; TIAGO FILHO, G. L. **Electricity generation from biogas of anaerobic wastewater treatment plants in Brazil:** An assessment of feasibility and potential. Journal of Cleaner Production, v. 126, p. 504–514, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.03.072>.

SIMÕES, J.P.; PAIVA, F.; HAANDEL, A. **Projeto de otimização de sistemas anaeróbios para tratamento de esgoto em escala unifamiliar.** Engenharia Sanitária e Ambiental, vol. 23, nº 6, Rio de Janeiro, 2018. Doi: <http://dx.doi.org/10.1590/s1413-41522018166570>. Acesso em: 17 jul. 2019.

SINGH,R.P.; AGRAWAL M. **Variations in heavy metal accumulation, growth and yield of rice plants grown at different sewage sludge amendment rates.** Ecotoxicology and Environmental Safety. Volume 73, Edição 4 , Maio de 2010 , Páginas 632-641. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2010.01.020>.

SINGH, A. D.; UPADHYAY, A.; SHRIVASTAVA, S.; VIVEKANAND, V. **Life-cycle assessment of sewage sludge-based large-scale biogás plant.** Bioresource Technology. Vol, 309. Agosto, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123373>.

SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÃO SOBRE SANEAMENTO – SNIS. Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos - 2017. Disponível em: <<http://www.snis.gov.br/diagnostico-agua-e-esgotos/diagnostico-ae-2017>>. Acesso: 5 de agosto de 2019.

SOARES, M. R. **Coeficiente de Distribuição (Kd) de metais pesados em solos do Estado de São Paulo.** Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo. Piracicaba, SP. 2004.

SOHI, S. P. et al. **Review of biochar and its use and function in soil.** In: SPARKS, D. L. (Ed.). Advances in Agronomy. Burlington: Academic Press, 2010. p. 47-82.

SOHI, S. P. et al. **Biochar, climate change and soil: a review to guide future research.** Camberra: CSIRO Land and Water Science Report, 2009. 64 p.

SOUZA, A. M.; POPPI, R. S. J. **Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: um tutorial, parte I.** Revista Química Nova. 2012, vol.35, n.1, pp.223-229. ISSN 0100-4042. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422012000100039>.

SUNPHORKA S, CHALERMSINSUWAN B, PIUMSOMBOON P. **Artificial neural network model for the prediction of kinetic parameters of biomass pyrolysis from its constituents.** Fuel 2017;193:142–58. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.12.046>.

UDAYANGA, W. D. C.; VEKSHA, A.; GIANNIS, A.; LISAK, G.; LIM, T. **Effect of sewage sludge organic and inorganic constituents on the properties of pyrolysis products.** Energy Conversion and Management: Elsevier, Singapore, vol, 196. Pág. 1410-1419.Junho. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.06.025>.

UDAYANGA, W.D.C., VEKSHA, A., GIANNIS, A., LIM, T.T. **Pyrolysis derived char from municipal and industrial sludge: Impact of organic decomposition and**

inorganic accumulation on the fuel characteristics of char. Waste Manage. Vol, 83. Pág. 131–141. Janeiro. 2019b. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.11.008>.

United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA). **Process Design Manual Sludge Treatment and disposal.** EPA 625/1-79-011. Office os research and Development. Environmental Protection Agency, Washington, DC.

VIEIRA, G. E. G; ALEXANDRE, G.P. **Tratamento, caracterização e obtenção de bio-óleo combustível a partir da pirólise termocatalítica de lodo de esgoto doméstico – uma revisão.** Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-graduação em Agroenergia, em Processos de obtenção de biocombustíveis, avaliação e aproveitamento de resíduos. Universidade Federal do Tocantins (UFT), Palmas-TO. 2014.

VIEIRA, J. S. C.; SOUSA, T. L.; ROSAS, L.S.; *et al.* **Esterificação e Transesterificação homogênea de óleos vegetais contendo alto teor de ácidos graxos livres.** Química Nova. Vol, 41. Nº 01. Pág, 10-16. Novembro. 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170148>.

WONG, J., FANG, M. . **Effectsof Lime Additionon SewageSludgeCompostingProcess.** Water Research, 34(15), pp. 3691–3698. Ano: 2000.

ZHANG, S.; JIANG, X.; LV, G.; LIU, B, JIN Y, YAN J. **SO₂, NO_x, HF, HCl and PCDD/F emissions during Co-combustion of bituminous coal and pickling sludge in a drop tube furnace.** Ano: 2016;186:91–9. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.08.061>.

ZHANG, Z.; JU, R.; ZHOU, H.; CHEN, H. **Migration characteristics of heavy metals during sludge pyrolysis.** Wast Management. Vol, 120. Pág, 25 – 32. Fevereiro. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.11.018>.

ANEXO I

1 DETERMINAÇÃO DE FERTILIDADE

1.1 Determinação de pH em água.

A determinação de pH em água é a medição da concentração efetiva de íons H⁺ na solução da amostra, eletronicamente, por meio de eletrodo combinado (pHmetro), imerso em suspensão lodo:água na proporção de 1:2,5. Os resultados obtidos podem ser influenciados pela presença de sais ou pelo revestimento dos eletrodos com óxidos de Fe e Al. A leitura dos pH em água é procedida da seguinte forma:

- Colocar 10cm³ da amostra seca em copo plástico de 100mL, numerado;
- Adicionar 25mL de água destilada ou deionizada;
- Agitar a mistura com bastão individual e deixar em repouso por uma hora;
- Agitar novamente cada mistura com bastão de vidro, mergulhar o eletrodo na suspensão homogeneizada e efetuar a leitura do pH.

1.2 Determinação de Carbono Orgânico (CO) e Matéria Orgânica (MO)

A determinação é realizada através da oxidação da matéria orgânica via úmida com dicromato de potássio em meio sulfúrico, empregando-se como fonte de energia o calor desprendido do ácido sulfúrico e/ou aquecimento. O excesso de dicromato após a oxidação é titulado com solução padrão de sulfato ferroso amoniacial (sal de Mohr).

Procedimento:

- Tomar aproximadamente 20 g da amostra seca, triturar em gral e passar na peneira 80 mesh;

- Pesar 0,5 g da amostra triturada e colocar em erlenmeier de 250 mL;
- Adicionar 10mL (pipetados) da solução de dicromato de potássio 0,4N. Incluir um branco com 10 mL da solução de dicromato de potássio;
- Colocar um tubo de ensaio de 25 mm de diâmetro e 250 mm de altura cheio de água na boca do erlenmeier, funcionando este como condensador;
- Aquecer uma placa elétrica até a fervura branda, durante 5 minutos;
- Deixar esfriar e juntar 80 mL de água destilada, medida com proveta, 1 mL de ácido ortofosfórico e 3 gotas do indicador difenillamina;
- Titular com a solução de sulfato ferroso amoniacial 0,1N até que a cor azul desapareça, cedendo lugar a verde;
- Anotar o número de mililitros gastos.

Cálculo

$$C \left(\frac{g}{Kg} \right) = (40 - \text{volume gasto} \times f \times 0,6) \quad (\text{Eq. 1})$$

$f = 40 / \text{volume de sulfato ferroso gasto na prova em branco}$

A porcentagem de matéria orgânica é calculada multiplicando-se o resultado do carbono orgânico por 1,724. Este fator é utilizado em virtude de se admitir que, na composição média do húmus, o carbono participa com 58%. Conforme mostra a Equação 2.

$$M.O. \left(\frac{g}{Kg} \right) = C \left(\frac{g}{Kg} \right) \times 1,274 \quad (\text{Eq. 2})$$

1.3 Determinação dos teores de macronutrientes (N, P, K, Ca, Mg)

1.3.1 Determinação de Nitrogênio Total (N) - Método Kjeldahl por destilação a vapor

As determinações de nitrogênio total nas amostras foram realizadas de acordo com os procedimentos descritos por APHA, AWWA, WEF (1998). Neste método, o nitrogênio é convertido a sulfato de amônio através de oxidação com uma mistura de CuSO_4 , H_2SO_4 e Na_2SO_4 ou K_2SO_4 . Posteriormente, em meio alcalino, o sulfato de amônio convertido da matéria orgânica libera a amônia que, em câmara de difusão, é complexada em solução de ácido bórico contendo indicador misto, sendo finalmente determinado por acidimetria (H_2SO_4 ou HCl).

Procedimento

- Pesar 0,7 g da amostra, colocar em um balão kjeldahl de 100 ml, pesado com aproximação de 0,001 g;
- Adicionar 15 ml da mistura ácida de sulfatos e proceder a digestão, fervendo o conteúdo 1 hora ou mais, até completa destruição da matéria orgânica;
- Deixar esfriar, juntar 25 ml de água destilada, agitar para homogeneizar e adicionar 2 gotas de solução xaporosa de cloreto férrico;
- Juntar, gradativamente, solução de NaOH a 30% até que a solução apresente coloração castanho claro (início da formação dos compostos básicos de ferro);
- Deixar esfriar, colocar o balão na balança, adicionar água até obter o peso do balão mais 60,35 g e misturar bem a solução;
- Transferir 12 g (10 ml) da solução parcialmente neutralizada (extrato oriundo da destilação de N) para o microdestiladorkjedahl;
- Paralelamente, colocar 5 ml da solução de ácido bórico a 4% em erlenmeier de 125 ml, adicionando a esta solução 5 gotas do indicador misto;
- Inserir a extremidade livre do destilador na solução, tendo o cuidado de mantê-la sempre imersa até o final da destilação;
- Adicionar a solução parcialmente neutralizada (extrato oriundo da destilação de N) 2 ml de soda a 30% e proceder a destilação da amônia, a vapor, durante 5 minutos;
- Titular o volume destilado, depois de frio, com a solução padronizada de H₂SO₄, 0,01 N, até a mudança de cor roxa ou azulada para rósea;

Finalmente proceder a prova em branco.

Cálculo

$$N \left(\frac{g}{Kg} \right) = a - b \text{ (Eq. 3)}$$

Em que:

a = ml de ácido 0,01 N na amostra;

b = ml de ácido da prova em branco.

1.3.2 Determinação de P e K.

➤ Extração com solução de mehlich1:

A solução extratora de Mehlich1, também chamada de solução duplo-ácida ou de Carolina do Norte, é constituída por uma mistura de HCl 0,05M + H₂SO₄ 0,0125M. O emprego dessa solução como extratora de fósforo, potássio, sódio da amostra baseia-se na solubilização desses elementos pelo efeito de pH, entre 2 e 3, sendo o papel do Cl- o de restringir o processo de readsorção dos fosfatos recém-extraídos. A relação amostra: extrato sugerida é de 1:10.

Procedimento:

- Colocar 10 cm³ da amostra seca em erlenmeier de 125 mL;
- Adicionar 100 mL de solução extratora duplo-ácida (HCl 0,05M + H₂SO₄ 0,0125M);
- Agitar durante cinco minutos em agitador horizontal circular. Não é necessário tampar os erlenmeiers;
- Deixar decantar durante uma noite, após desfazer os montículos que se formam no fundo dos erlenmeiers.

➤ Determinação de fósforo “disponível”

O fósforo extraído é determinado espectroscopicamente, através da leitura da intensidade da cor do complexo fosfomolibdico produzido pela redução do molibdato com o ácido ascórbico.

As vantagens deste método são: facilidade na obtenção de extratos límpidos por decantação, baixo custo de análise e simplicidade operacional. Os extractores ácidos dissolvem, predominantemente, o P ligado ao Ca e, em quantidades menores, o P ligado a Fe e Al, em função das diferenças de solubilidade desses fosfatos.

Procedimento

- Pipetar, sem filtrar, 25 mL do extrato. Passar para recipiente plástico de aproximadamente 30 mL;
- Pipetar, exatamente, 5 mL desse extrato e colocar em erlenmeier de 125 mL. Reservar o restante para determinação de K+ e Na+;
- Adicionar 10 mL de solução ácida de molibdato de amônio diluída;

- Juntar uma medida calibrada (± 30 mg) de ácido ascórbico em pó;
- Agitar durante um a dois minutos no agitador horizontal circular;
- Deixar desenvolver a cor durante uma hora;
- Efetuar a leitura da densidade ótica no fotocolorímetro, usando filtro vermelho, comprimento de onda de 660 nm. Anotar.

Cálculos - Preparo da reta de padrões.

Colocar 5 mL de cada solução padrão diluída (1, 2, 3 e 4 mg de P/L) em erlenmeiers de 125 mL. Adicionar 10 mL de solução ácida de molibdato de amônio e uma medida calibrada (± 30 mg) de ácido ascórbico. Proceder da mesma forma indicada para a determinação do fósforo no extrato do solo. Fazer três repetições de cada padrão. Decorrido o tempo para o completo desenvolvimento da cor, efetuar a leitura. Anotar as leituras, em absorbância, correspondentes a cada padrão.

Com o colorímetro bem regulado, as leituras desses quatro padrões guardam proporção constante e, plotadas em um gráfico, fornecem uma reta que passa pela origem. Dessa forma é possível estabelecer, com segurança, um único fator (F_p) para as interpolações. O fator F_p é o coeficiente angular da reta obtida grafando-se os valores de concentração de fósforo dos padrões no eixo das abscissas e as respectivas leituras no eixo das ordenadas.

Nota: determinar a reta de padrões, pelo menos, uma vez por semana. Teor de fósforo no lodo. Considerando que a concentração de fósforo na amostra sofreu diluição de 1:10 na extração, para a obtenção direta da concentração de fósforo no lodo seco o fator F_p deve ser multiplicado por 10.

Assim, o cálculo do teor de fósforo assimilável na amostra é obtido convertendo-se a leitura efetuada no aparelho em mg de P/dm³ de lodo através da reta padrão e de acordo com Equação 4:

$$\text{mg de P/dm}^3 \text{ na amostra} = \text{leitura} \times 10F_p (\text{Eq. 4})$$

➤ Determinação de potássio trocável

Método direto pelo fotômetro de chama.

Procedimento

- Utilizar a parte do extrato (20 mL) que foi reservada para as determinações de K+;
- Antes de proceder à leitura da amostra, selecionar o filtro próprio para potássio. Aferir o fotômetro com água destilada ou deionizada para o ponto zero e com a solução padrão de 0,2 mmol de K+/L para o valor correspondente ao centro da escala;
- Levar o extrato ao fotômetro de chama. Efetuar a leitura na escala do aparelho. Anotar.
- *Nota:* no caso da leitura ultrapassar o limite de detecção do aparelho, proceder às diluições necessárias. Levar em conta a diluição efetuada quando calcular concentração de K+.

Cálculos

Quando o fotômetro não dá leitura direta em concentração, é necessário preparar a reta de padrões.

Preparo da reta de padrões.

Selecionar o filtro próprio para potássio. Aferir o fotômetro com água destilada ou deionizada para o ponto zero. Levar as quatro soluções padrão diluídas (0,1; 0,2; 0,3; e 0,4 mmol de K+/L) ao fotômetro de chama. Efetuar as leituras correspondentes. Anotar. Elaborar gráfico onde as concentrações dos padrões são colocadas no eixo das abscissas e as leituras no eixo das ordenadas. Unindo-se os pontos, obtém-se a reta padrão passando pela origem. O fator Fk é o coeficiente angular dessa reta padrão.

Teor de potássio na amostra. Em razão da diluição de 1:10 na extração, as concentrações de K+ nos padrões em mmol/L correspondem aos teores de potássio da amostra em cmolc/dm³. Assim, o cálculo do teor de potássio trocável na amostra é dado pela Equação 5:

$$mg\ de\ K^+ / dm^3\ na\ amostra = leitura \times Fk \times 390 (Eq.\ 5)$$

1.3.3 Determinação de Ca e Mg.

O Ca e o Mg trocáveis são extraídos por KCl 1M, titulando-se numa fração do extrato o alumínio com NaOH, na presença de azul de bromotimol como indicador. Em outra fração do extrato, são titulados o cálcio e o magnésio por complexometria com EDTA, usando-se como

indicador o negro de eriocromo-T. Numa terceira alíquota, é feita a determinação de cálcio por complexometria com EDTA e ácido calconcarbônico como indicador. Os dois elementos podem ser determinados também por espectrofotometria de absorção atômica, a partir do mesmo extrato.

Procedimento

- Colocar 10 cm³ da amostra seca em erlenmeier de 125 mL;
- Adicionar 100 mL de solução de KCl 1M; agitar durante 5 minutos em agitador horizontal circular. Não é necessário tampar os erlenmeiers;
- Deixar decantar durante uma noite, depois de desfazer os montículos que se formam no fundo dos erlenmeiers.

➤ Determinação de cálcio + magnésio trocáveis

Método complexométrico com o emprego do EDTA.

Procedimento

- Pipetar, sem filtrar, 25 mL do extrato. Passar para erlenmeier de 125 mL;
- Adicionar 4 mL do coquetel de cianeto de potássio, trietanolamina e solução tampão. Juntar ± 30 mg de ácido ascórbico (preparar medida calibrada para este fim) e três gotas do indicador negro de eriocromo-T. O indicador deve ser colocado imediatamente antes do início da titulação;
- Titular com sal dissódico de EDTA 0,0125M. A viragem se dá do róseo para o azul puro. Verificar o número de mililitros de EDTA gastos na titulação e anotar.

Cálculos:

O teor de Ca²⁺ + Mg²⁺ existente na amostra é dado pela Equação 6:

$$cmol_c \text{ de } Ca^{2+} + Mg^{2+}/dm^3 \text{ da amostra} = mL \text{ de EDTA } 0,0125M \text{ (Eq. 6)}$$

gastos na titulação

1.3.3.2 Determinação de cálcio trocável.

Método complexométrico com o emprego do EDTA e ácido calconcarbônico.

Procedimento

- Pipetar, sem filtrar, 25 mL do extrato. Passar para erlenmeier de 125 mL;
- Adicionar 3 mL de KOH a 10% e uma medida calibrada (\pm 30mg) de ácido ascórbico;
- Adicionar uma medida calibrada (\pm 30 mg) do indicador ácido calconcarbônico + sulfato de sódio;
- Titular com solução de EDTA 0,0125M. A viragem se dá do vermelho intenso para o azul intenso. Verificar o número de mililitros gastos na titulação e anotar.

Cálculos

O teor de Ca^{2+} existente na amostra é dado pela Equação 7:

$$\text{cmol}_c \text{ de } \text{Ca}^{2+}/\text{dm}^3 \text{ da amostra} = \text{mL de EDTA } 0,0125\text{M} \text{ (Eq. 7)}$$

gastos na titulação