

UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LARYSSA FERNANDA DA SILVA GONÇALVES

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIODÉTRIGO COMO POTENCIAL ENERGÉTICO

DIAMANTINA – MG

2016

LARYSSA FERNANDA DA SILVA GONÇALVES

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIOSSÓLIDO COMO POTENCIAL ENERGÉTICO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Química.

Área de Concentração: Química Analítica

Orientador: Prof. Dr. Paulo Henrique Fidêncio

DIAMATINA – MG

2016

Ficha Catalográfica - Sistema de Bibliotecas/UFVJM
Bibliotecária: Jullyele Hubner Costa CRB-6/2972

G635c Gonçalves, Laryssa Fernanda da Silva.

Caracterização físico-química do biossólido como potencial energético / Laryssa Fernanda da Silva Gonçalves. – Diamantina : UFVJM, 2016.

57 p. : il.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Henrique Fidêncio

Dissertação (mestrado) –Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri. Programa de Pós-Graduação em Química.

1. Biossólido. 2. Potencial energético. 3. Composição. I. Fidêncio, Paulo Henrique. II. Título.

CDD 545

Elaborada com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

LARYSSA FERNANDA DA SILVA GONÇALVES

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIOSSÓLIDO COMO POTENCIAL ENERGÉTICO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Analítica.

Data da aprovação: 30/07/2015

Dissertação aprovada pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Paulo Henrique Fidêncio

Orientador/Presidente

Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri

Prof. Dr. Leandro Rodrigues de Lemos

Examinador

Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri

Prof. Dr. Flaviano Oliveira Silvério

Examinador

Universidade Federal de Minas Gerais – Montes Claros

DEDICATÓRIA

Dedico esta tese a Deus, minha família, amigos, colegas de trabalho e orientadoras pelo apoio, força, incentivo, companheirismo e amizade. Sem eles nada disso seria possível.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus e ao meu Pai Seta Branca que nunca me faltaram durante minha caminhada, me dando forças para superar minhas dificuldades e me mostrando sempre os melhores caminhos.

Aos meus pais Élem e Márcio e aos meus irmãos Thayrine e Otávio, que sempre foram minha base e minha inspiração, pela força, companheirismo, estímulo e paciência.

Aos meus amigos, em especial Tarciane, Larissa, Higor, Dilton e André, por estarem ao meu lado apesar de tudo, me ajudando nos momentos mais difíceis, por terem sido minha família e por tudo que não conseguiria jamais descrever com palavras.

À Flavinha, que foi mais que técnica de laboratório, foi amiga, irmã, se disponibilizando a ajudar em tudo, me amparando nas horas mais difíceis, me fazendo acreditar que daria tudo certo. Não tenho palavras para agradecer seu auxílio nas análises e, principalmente, em toda essa jornada!

Aos meus alunos, Serenna, Maíra, Yuli, Júlia, Gustavo e Luiz Otávio, que se tornaram mais que alunos, se tornaram amigos. Obrigada por entender minha ausência e por todo apoio e incentivo.

Ao Prof. Paulo pelas importantíssimas contribuições e intervenções durante todo o processo, pela orientação, paciência e apoio durante o desenvolvimento do trabalho.

À UFVJM pela bolsa concedida.

E a todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho, meu crescimento pessoal e profissional.

“As nuvens mudam sempre de posição, mas são sempre nuvens no céu. Assim devemos ser todo dia, mutantes, porém leais com o que pensamos e sonhamos; lembre-se, tudo se desmancha no ar, menos os pensamentos”. (Paulo Beleki)

Gonçalves, L. F. S. **Estudo da composição do biossólido para avaliação do potencial energético**. 2015, **57 p**. Dissertação (Mestrado em Química). Faculdade de Ciências Exatas e Tecnológicas – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri. Diamantina, 2015.

O crescimento desordenado da população faz com que se tornem necessários novos estudos a respeito de diferentes fontes de combustíveis renováveis. Uma dessas fontes é o biossólido de esgoto, representado pelo acúmulo de sólidos suspensos e pela proliferação de micro-organismos. No presente trabalho foi realizada a caracterização físico-química do biossólido, avaliando seu teor de umidade, cinzas e material volátil. Essas análises foram feitas de acordo com métodos ASTM. Também foi feita a análise elementar do biossólido e a extração do bio-óleo. A caracterização do bio-óleo foi realizada através da espectroscopia de infravermelho. Assim os dados obtidos foram usados na classificação por Análise das Componentes Principais e Análise Hierárquica por Agrupamento, onde foi possível diferenciar as amostras de cada local coletado.

Palavras-chave: biossólido, potencial energético, composição.

Gonçalves, L. F. S. **Study of biosolids composition to assess the energy potential.** 2015, **57 p.** Dissertation Stricto Sensu Post-Graduate Program in Chemistry. Faculdade de Ciências Exatas e Tecnológicas – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri. Diamantina, 2015.

The uncontrolled growth of the population makes necessary as new studies on different sources of renewable fuels. One such source is the sewage sludge, suspended solids represented by accumulation and the proliferation of microorganisms. In the present work was carried out physico-chemical characterization of sludge, evaluating its moisture, ash, volatile material. These analyzes were made according to ASTM methods. Also elemental analysis was made of sludge and extraction of bio-oil. The characterization of the bio-oil was accomplished by infrared spectroscopy. Thus the data obtained were used in the rating analysis of Principal Component Analysis and Hierarchical Clustering, where it was possible to differentiate the samples collected at each location.

Keywords: biosolids, energy potential, composition.

LISTA DE ABREVIATURAS

ACP	Análise de Componentes Principais
AHA	Análise Hierárquica por Agrupamento
ASTM	American Society for Testing and Materials
CB	Carbono
CF	Carbono Fixo
CHN	Carbono, hidrogênio e nitrogênio
CL	Óleo de Canola
COT	Carbono Orgânico Total
CP1	Componente Principal 1
CP2	Componente Principal 2
CZ	Cinzas
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
EEMC	Estação de Tratamento de Esgoto de Montes Claros
EEMC	ETE de Montes Claros
ETES	Estação de Tratamento de Esgoto do Serro
GR	Óleo de Girassol
HD	Hidrogênio
m/V	Massa/Volume
MH	Óleo de Milho
MO	Matéria Orgânica
MOC	Montes Claros

MV	Material Volátil
NT	Nitrogênio
pH	Potencial Hidrogeniônico
SJ	Óleo de Soja
SS	Lodo seco do Serro
SST	Sólidos Suspensos Totais
TRH	Tempo de Retenção Hídrica
UASB	Upward-flow Anaerobic Sludge Blanket
UD	Umidade
UM	Lodo úmido de Montes Claros
US	Lodo úmido do Serro

FIGURA 1: Desenho Esquemático da ETE	18
FIGURA 2: Mecanismo provável de reação da pirólise de triglicerídeos.	24
FIGURA 3: Esquema de incinerador de leito fluidizado	28
FIGURA 4: Representação de uma componente principal para as variáveis x_1 e x_2	32
FIGURA 5: Coleta de amostras na Estação de Tratamento de Esgoto em Diamantina	33
FIGURA 6: Escores das amostras de lodo Úmido do Serro (US), lodo Seco do Serro (SS) e lodo Úmido de Montes Claros (UM)	40
FIGURA 7: Pêsos das variáveis denotando a influência na separação das amostras de lodo de esgoto.	41
FIGURA 8: Dendograma das amostras de lodo Úmido do Serro (US), lodo Seco do Serro (SS) e lodo Úmido de Montes Claros (UM)	41
FIGURA 9: Extração das amostras sólidas por soxhlet e extração com hexano	42
FIGURA 10: Bio-óleos extraídos das amostras de biossólido	42
FIGURA 11: Espectros dos bio-óleos extraídos	43
FIGURA 12: Escores dos bio-óleos extraídos das respectivas amostras: LD, SR, ED, ER, LU e LM – Montes Claros	45
FIGURA 13: Escores dos bio-óleos extraídos das respectivas amostras: LD, SR, ED, ER, LU e LM – Montes Claros	45
FIGURA 14: Espectros na região do infravermelho dos óleos comerciais.	47
FIGURA 15: Escores do bio-óleos extraídos	48
FIGURA 16: Dendograma de agrupamento dos bio-óleos extraídos	49

TABELA 1: Teor de nutrientes e carbono em biossólidos produzidos no Brasil (% de matéria seca).....	21
TABELA 2: Poder calorífico de diferentes tipos de lodo de esgoto	24
TABELA 3: Teor de umidade, cinzas, material volátil e carbono fixo das amostras estudadas	37
TABELA 4: Análise Elementar do lodo (CHN)	39
TABELA 5: Características físico-químicas dos óleos comerciais	46

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	16
2.1 Objetivo geral	16
2.2 Objetivos específicos	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1. Tratamento de esgotos	17
3.2. Processos Biológicos	18
3.2.1 Tratamento Aeróbio	19
3.2.2 Tratamento Anaeróbio	19
3.3. Lodo de esgoto – Conceito e características	21
3.4. Disposição final do biossólido de esgoto	21
3.4.1 Uso agrícola	22
3.4.2 Incineração	23
3.4.3 Uso na Indústria	25
3.4.4 Pirólise	26
3.5. Bio-óleos: propriedades e características	27
3.5.5 Extração por solvente	29
3.6. Análise Multivariada.....	30
3.6.1 Análise dos componentes principais	31
4 METODOLOGIA	32
4.1 Características Físico-químicas do biossólido	33
4.2 Extração do bio-óleo nas amostras.....	33
4.3 Análise elementar do lodo de esgoto	34
4.4 Características físico-químicas dos óleos comerciais	35
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1 Características físico-químicas do biossólido	37
5.2 Análise elementar do lodo de esgoto	39

5.3 Extração de bio-óleo nas amostras	42
5.4 Caracterização físico-química dos óleos comerciais	45
6 CONCLUSÕES	50
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51

1 INTRODUÇÃO

Devido a intensidade do consumo de combustíveis fósseis e da depreciação dos recursos naturais, somada ao crescimento desordenado da população mundial e à promoção dos impactos ambientais, surge o conflito da sustentabilidade dos sistemas econômico e natural. Tentando sanar esses problemas, o homem tem investido em formas alternativas de produzir energia. Para reduzir os danos ao meio ambiente e as crescentes alterações climáticas, são necessárias mudanças fundamentais na política e no manejo energético (FRITZ, et.al, 2011).

Existem três razões principais para a pesquisa de um combustível alternativo. A primeira e principal razão é o aumento da demanda de combustíveis fósseis em todos os setores da vida humana, seja para transporte, geração de energia, processos industriais e consumo residencial. Esse aumento provoca preocupações ambientais como maiores emissões de CO₂ e de gases que intensificam o efeito estufa, e conseqüentemente o aquecimento global. A segunda razão é que os recursos de combustíveis fósseis não renováveis se esgotarão num período entre 40 e 65 se o ritmo de consumo de suas reservas permanecerem constante. A última razão é a instabilidade no preço dos combustíveis como óleo bruto, que é uma séria ameaça para os países com recursos limitados (TALEBIAN-KIAKALAIEH, et.al, 2012).

Dentre as tecnologias de energias renováveis, as mais estudadas atualmente são a tecnologia eólica, a tecnologia de biocombustíveis através de oleaginosas, a tecnologia de uso da biomassa para geração de energia elétrica, tecnologia de energia solar, dentre outras (FERNANDES, 2010). A principal delas vem sendo o estudo aprofundado visando à produção de energia e de biocombustíveis.

Os biocombustíveis surgiram como uma ideia alternativa de escapar do uso atualmente predominante de combustíveis fósseis e petróleo para a produção de combustíveis de energia, calor e transporte. A mudança da dependência mundial dos combustíveis fósseis para as tecnologias de produção de energias renováveis visa à criação de condições ambientais favoráveis e uma economia sustentável (DAMARTZIS, et.al, 2010).

As primeiras matérias-primas utilizadas na produção de biocombustíveis foram os óleos vegetais, uma vez que eles são renováveis na natureza e podem ser produzidos em larga escala e de forma ambientalmente favorável (LEUNG, et.al, 2009). Entretanto, nos últimos anos, as biomassas de forma geral, tem ganhado uma atenção especial nos estudos para produção de biocombustíveis e energia de forma geral. Dentre as mais diversas fontes de matéria-prima, a biomassa é considerada como uma das mais importantes. No Brasil, existe grande oferta da mesma compreendendo madeira, frutas, sementes, biossólido de esgoto e resíduos de forma geral (ÖZÇIMEN, 2010; PIGHINELLI, et.al., 2014). Dentre as

matérias-primas citadas, o biossólido de esgoto vem sendo um dos mais estudados devido ao seu alto poder calorífico e energético.

O biossólido de esgoto, chamado também de lodo, é o principal subproduto no tratamento do esgoto sanitário, em termos de volume (GASPAR, 2003). A natureza do lodo depende do processo empregado no tratamento do esgoto e da fonte geradora. É geralmente formado por uma mistura complexa de sólidos de origem mineral e orgânica, que foram alterados por processos químicos, físicos ou biológicos. Sua qualidade é muito variável, pois o uso indiscriminado de diversos produtos químicos, incluindo-se aqueles empregados na higiene humana, modifica as características do lodo. Então, o lodo pode conter significativas quantidades de substâncias tóxicas tais como metais pesados, substâncias orgânicas e microorganismos patogênicos (JINDAROM et al., 2007), sendo que cada componente do lodo tem seu próprio impacto ambiental.

Os lodos de efluentes industriais e sanitários são considerados biomassa de alto poder calorífico, quando possuem baixa umidade, e são essencialmente de origem orgânica. Eles podem gerar energia via combustão direta (SENA, 2005). A aplicação desses biossólidos como combustível está intimamente ligada às suas características físicas e químicas e ao seu comportamento diante das condições de rotas tecnológicas (ZHENG, 2000).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Este trabalho teve como principal objetivo estudar e caracterizar o biossólido de esgoto como matéria-prima para a produção energética.

2.2 Objetivos Específicos

Especificamente foram realizados:

- I. Caracterização físico-química das amostras de biossólido estudadas;
- II. Extração do óleo a partir das amostras de biossólido;
- III. Comparação dos óleos comerciais com o bio-óleo extraído do biossólido por meio de análise multivariada;
- IV. Caracterização do óleo obtido através de espectroscopia de infravermelho.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Tratamento de esgoto

A atividade diária do homem gera vários resíduos que podem ser utilizados ou reaproveitados de várias formas, visando à diminuição do impacto ambiental e a transformação desses resíduos em fontes de energia. O esgoto doméstico é um destes resíduos. Os esgotos sanitários domésticos são constituídos essencialmente de despejos domésticos, de uma parcela de águas pluviais e de água de infiltração e, às vezes, de uma parcela não significativa de despejos industriais. Compõem-se basicamente da água de banho, urina, fezes, papel, restos de comida, sabão, detergentes e água de lavagem em geral (FRITZ *et.al.*, 2011). A destinação deste resíduo é um grande problema ambiental para as empresas de saneamento, públicas ou privadas (METCALF E EDDY, 2002). A gestão dos resíduos sólidos provenientes de estações de tratamento de esgotos é uma atividade de grande complexidade e alto custo, que, se for mal executada, pode comprometer os benefícios ambientais e sanitários esperados destes sistemas (LUDUVICE, 2001, VIEIRA *et al.*, 2011). A estação de tratamento de esgoto (ETE) é o conjunto de instalações e equipamentos destinados à realização do tratamento de esgotos, sejam eles domésticos ou industriais (BETTIOL e CAMARGO, 2000).

Os níveis de tratamento, bem como sua eficiência, delimitam a remoção dos poluentes de maneira a adequar o lançamento a uma qualidade desejada ou ao padrão de qualidade vigente. Os níveis de tratamento são classificados em:

- preliminar: remoção de sólidos em suspensão grosseiros (materiais de maiores dimensões e areia);
- primário: remoção de sólidos em suspensão sedimentáveis e da DBO devido aos sólidos em suspensão (matéria orgânica dos sólidos em suspensão sedimentáveis);
- secundário: remoção da DBO em suspensão (matéria orgânica suspensa fina, não removida no tratamento primário) e da DBO solúvel (matéria orgânica na forma de sólidos dissolvidos);
- terciário: remoção de nutrientes, patogênicos, compostos não biodegradáveis, metais pesados, sólidos inorgânicos dissolvidos e sólidos em suspensão remanescentes (SANTOS, 2003).

Geralmente, o esgoto sanitário é composto de mais de 99,9% de água, sendo o restante (menos de 0,1%) composto de matéria em suspensão e dissolvida (em estado coloidal e em solução), orgânica e inorgânica, bem como microrganismos. Estes materiais conferem ao esgoto qualidade física, química e biológica que são características do esgoto sanitário (LEAL, 2010).

Para que o esgoto não cause problemas ambientais e de saúde pública, é necessário que seja tratado antes do lançamento nos corpos receptores. Desta forma, seu tratamento deve incluir a redução de:

- Sólidos em suspensão;
- Material orgânico (biodegradável);
- Nutrientes (nitrogênio e fósforo) e
- Organismos patogênicos (LEAL, 2010).

A remoção do material orgânico em esgotos domésticos é quase, invariavelmente, realizada por meio de processos biológicos, por serem estes naturais, e, portanto, mais baratos e mais confiáveis do que outros. Nestes sistemas biológicos de tratamento de esgoto, normalmente as bactérias são as responsáveis pela degradação ou estabilização da matéria orgânica, sendo, em sua maioria, heterotróficas, o que significa que usam o material orgânico tanto como fonte material quanto, também, como fonte de energia (VAN HAANDEL & CAVALCANTI, 2001).

Embora o lodo biológico normalmente seja o resíduo produzido em maior quantidade em uma ETE, outros tipos de sólidos são retidos em diferentes operações nas estações de tratamento de esgotos (PEDROZA *et.al.*, 2010). A figura 1 apresenta o desenho esquemático de uma Estação de Tratamento de Esgoto (ETE). O sistema é composto por rede coletora, tratamento preliminar, estação elevatória, reator UASB e Lagoa Facultativa. Os principais resíduos sólidos gerados nessa estação são: (1) areia, plásticos, papéis e gordura do tratamento preliminar e (2) lodo biológico do reator UASB e Lagoa Facultativa.

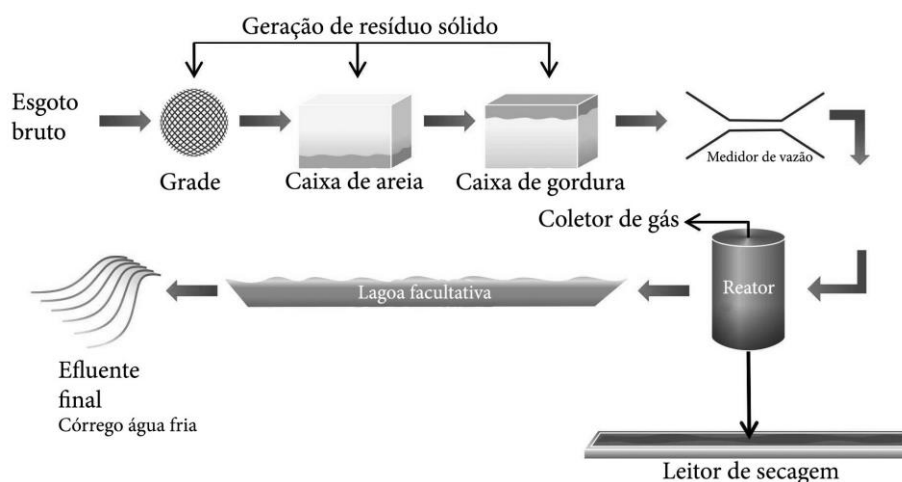


Figura 1: Desenho Esquemático da ETE (PEDROZA, 2011).

O Reator UASB é constituído por uma câmara inferior de digestão e por um dispositivo superior para separação de gases, sólidos e líquidos. O processo consiste de um fluxo ascendente de esgotos através de uma manta de lodo densa e de elevada atividade que tem por objetivo reduzir a carga orgânica contida nos esgotos. O efluente do reator UASB é lançado numa lagoa facultativa, que representa a última etapa do tratamento biológico da ETE O

efluente final da ETE é descartado através de uma única tubulação localizada na parte superior da lagoa e, é lançado em um corpo receptor. O lodo biológico produzido no reator UASB é lançado em leitos de secagem que tem por finalidade reduzir o teor de umidade do lodo (PEDROZA *et.al*, 2011).

Em sistemas biológicos de tratamento de esgotos há uma massa de microrganismos responsável pela degradação ou estabilização da matéria orgânica, em que as bactérias estão presentes em grandes quantidades (VAN HAANDEL; ALEM SOBRINHO, 2006). Tais bactérias usam o material orgânico tanto como fonte de material carbonáceo para a construção de seu material celular, como também fonte de energia (BITTON, 2001).

Dentre os vários processos testados para o tratamento de esgoto, os mais frequentemente empregados para a estabilização do mesmo são a digestão aeróbia e anaeróbia. Tratamentos higienizantes do biossólido como usam de cal e compostagem também são preconizados e empregados por alguns países como Estados Unidos, França e Brasil (THOMAZ-SOCCOL, 2000; THOMAZ-SOCCOL, *et.al*, 2000).

Os lodos podem exibir características indesejáveis, como instabilidade biológica, possibilidade de transmissão de patógenos e grandes volumes. O principal objetivo do tratamento do lodo de esgoto é gerar um produto mais estável e com menor volume para facilitar seu manuseio e, conseqüentemente, reduzir os custos nos processos subsequentes (CASSINI, 2003).

A escolha do sistema de tratamento depende das condições especificadas para a qualidade da água dos corpos receptores e qualquer projeto de sistema de tratamento deve ser, acima de tudo, baseado no conhecimento de diversas variáveis do esgoto a ser tratado, tais como a vazão, pH, temperatura, demanda bioquímica de oxigênio - DBO, demanda química de oxigênio - DQO, toxicidade e teor de sólidos em suspensão ou sólidos suspensos totais – SST (FERNANDES, 2010).

3.2 Processos biológicos

Os processos biológicos são os mais utilizados para o tratamento de esgotos, porque permitem o tratamento de grandes volumes, conseguem alcançar altas taxas de remoção de matéria orgânica e os custos são relativamente baixos (CLARA, *et.al*, 2005).

A matéria orgânica é uma característica muito importante nos esgotos, uma vez que os micro-organismos que dela se alimentam e consomem o oxigênio dissolvido na água. Para sua determinação há métodos diretos de medição de carbono orgânico, como Carbono Orgânico Total (COT), e indiretos através da medição do consumo de oxigênio, como a Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) (PEDROZA, 2011).

De forma geral, o tratamento biológico fundamenta-se na utilização dos compostos tóxicos de interesse como substrato para o crescimento e a manutenção de micro-organismos. Dependendo da natureza do aceptor de elétrons, os processos biológicos podem ser divididos em aeróbios ou anaeróbios. Nos aeróbios, que levam à formação de CO₂ e H₂O, o aceptor de elétrons é oxigênio molecular. Nos anaeróbios, que degradam a CO₂ e CH₄, o oxigênio molecular está ausente, sendo que algumas formas de carbono, enxofre e nitrogênio participam como aceptores de elétrons (FREIRE, *et.al.*, 2000).

3.2.1 Tratamento Aeróbio

A digestão aeróbia envolve a estabilização biológica de biossólidos em uma lagoa aberta ou fechada usando bactérias aeróbias, onde são reduzidos patógenos e odores (FERNANDES, 2010). Consiste na adição de oxigênio ao lodo contido em tanques abertos de 3 a 6 metros de profundidade. A concentração de oxigênio é mantida em torno de 1 mg L⁻¹ para se evitar a liberação de gases fétidos (METCALF E EDDY, 2002).

As suas formas mais comuns de aplicação industrial estão representadas pelas lagoas aeradas e pelos sistemas de lodos ativados. Nas lagoas aeradas, os efluentes são submetidos à ação de consórcios de organismos, muitas vezes de composição desconhecida, durante vários dias. Já o tratamento que utiliza sistemas de lodo ativado talvez seja o sistema de bioremediação mais versátil e eficiente. O mesmo opera com pouco substrato auxiliar e é capaz de remover a toxicidade crônica e aguda, com um menor tempo de aeração (FREIRE *et.al.*, 2000).

As vantagens desse tipo de digestão baixo custo de implantação, facilidade na operação e produção do lodo estabilizado sem odores. As principais desvantagens da digestão aeróbia são o alto consumo de energia para o fornecimento de oxigênio ao reator e a produção do lodo com baixa capacidade de desidratação (PEDROZA, 2011).

3.2.2 Tratamento Anaeróbio

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

As etapas biológicas principais incluem: hidrólise microbiana de polímeros orgânicos (proteínas e hidratos de carbono) em monómeros (açúcares, aminoácidos); acidogênese e acetogênese para converter açúcares e aminoácidos em ácido acético e outros ácidos orgânicos; e metagênese para gerar metano e dióxido de carbono a partir de ácidos orgânicos (LIU, *et al.*, 2013).

O tratamento anaeróbio tem se mostrado vantajoso frente a outros processos de tratamento, pelo fato de digerir parte da matéria orgânica com baixo consumo de energia e reduzir o volume de lodo. No entanto, este tipo de processo tem a limitação de requerer longos tempos de retenção hídrica (TDH) e a quebra total de sólidos ser ineficaz (APPELS *et al.*, 2011).

3.3 Lodo de esgoto – Conceitos e Características

O lodo de esgoto, também chamado de biossólido de esgoto, um subproduto de processos de tratamento de esgoto e composto por um grande número de micro-organismos, componentes orgânicos e inorgânicos (MOHAMED, B. *et al.*, 2015).

O termo lodo tem sido utilizado para designar os subprodutos sólidos provenientes do tratamento das águas residuárias nas Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs) (Von SPERLING *et al.*, 2001; GASPAR, 2003). Rico em matéria orgânica, esse biossólido é convertido, fazendo parte da biomassa microbiana, denominada genericamente de lodo biológico ou secundário (Tabela 1). Possuem também grande nitrogênio derivados das proteínas que contêm aproximadamente 16% de nitrogênio e, juntamente com a ureia, são as principais fontes de nitrogênio em águas residuais. Além do nitrogênio, também se encontra presente, o fósforo e, em menor quantidade, enxofre e metais agregados a partículas (PEDROZA, 2010; COLEN, 2011). O lodo é composto principalmente de sólidos biológicos, com características que permitem sua reciclagem de maneira racional e ambientalmente segura (ANDREOLI *et al.*, 1998).

Tabela 1 – Teor de nutrientes e carbono em biossólidos produzidos no Brasil (% de matéria seca)

Tipo de lodo	C	N	P	K	Ca	Mg
Aeróbio	32,10	4,19	3,70	0,36	1,59	0,60
Anaeróbio	20,10	2,22	0,67	0,95	0,83	0,30

FONTE: PEDROZA, 2011.

A composição química é a característica mais complexa do lodo, pois é constituído por uma grande variedade de grupos funcionais (ácido, álcool, amina, amida, nitrila, cetona, hidrocarbonetos, entre outras). Essas estruturas orgânicas possuem potencial energético elevado, podendo ser utilizado na geração de energia e em processos térmicos de maneira geral (VIERA, 2004; VIEIRA, *et al.*, 2014).

3.4 Disposição final do biossólido de esgoto

O biossólido é gerado após a coleta e tratamento dos resíduos sólidos gerados, representados pelo acúmulo de sólidos suspensos (fezes, resíduos de alimentos e produtos de limpeza) e pela proliferação dos micro-organismos. Após o tratamento, o efluente volta aos rios, porém, o sedimento (lodo de esgoto) gera um problema ligado ao seu destino final (PAULINO, 2001; PEDROZA, 2010).

A aplicação do lodo na agricultura parece ser a forma mais difundida de utilização do resíduo. Entretanto, em virtude das dificuldades de dar um destino adequado ao biossólido resultante, vários países têm estudado possibilidades de disposição final como: incineração, aterros sanitários, disposição oceânica, produção de tijolos, recuperação de solos, fertilizante orgânico e compostagem, entre outros. (PAULNO, 2001; PEREIRA, 2012). Além destes tipos e disposição e devido aos regulamentos ambientais cada vez mais rigorosas, outros métodos de descarte também vêm sendo utilizados como, por exemplo, a digestão aeróbia ou anaeróbia. Nestes processos de tratamento, patógenos e sólidos voláteis são removidos e lodo é convertido para biossólido estáveis (PEREIRA, 2012).

3.4.1 Uso agrícola

O consumo humano de alimentos e fibras, produzido pela absorção de nutrientes do solo, gera resíduos, aos quais se for dado um destino indevido pode promover a contaminação de águas e solos, esgotamento de aterros sanitários e a degradação dos recursos hídricos, entre outros problemas ambientais (ADAM, SIMON, 2007).

A aplicação de esgoto no solo constitui uma das formas mais antigas de disposição final de esgotos sanitários (MARA e CAIRNCROSS, 1989). Além disso, o custo crescente de deposição em aterro e a eliminação progressiva de outras opções de acondicionamento ambientalmente inaceitáveis, como a deposição em oceano, são outros fatores que incentivam aumento do uso de biossólido na agricultura (MOSQUERA-LOSADA, *et al.*, 2001).

Surgiu como forma de tratamento de esgoto, mas despertou o interesse de agricultores para sua aplicação na agricultura. O reaproveitamento agrícola demonstra ser a melhor opção de reuso do lodo, pois reduz a exploração de recursos naturais para fabricação de fertilizantes e proporciona os melhores resultados econômicos. No entanto, a qualidade do lodo utilizado na agricultura deve ser assegurada, de modo que promova melhorias às qualidades físicas, químicas e biológicas do solo, sem risco de contaminações. Vale destacar que as escolhas do método de aplicação de águas residuárias, bem como o tipo de cultura e manejo utilizados podem exercer papel fundamental na qualidade microbiológica final dos alimentos produzidos (EL-HAMOURI, *et al.*, 1996; PEREIRA, 2012).

O uso agrícola do lodo gerado nas estações de tratamento de esgoto (ETEs) contribui para o desenvolvimento sustentável integrado e promove o retorno de matéria orgânica e nutrientes para o solo, proporcionando benefícios agrônômicos, com aumento da produtividade agrícola e melhoria da química, física e biológica do solo condições (SILVA, *et al.*, 2002; FAVARETTO, 1997; BITTENCOURT, *et al.*, 2014).

No entanto, a aplicação descontrolada de biossólido na agricultura pode também ter efeitos prejudiciais, tais como contaminação das águas superficiais por fósforo e águas subterrâneas por lixiviação de nitratos e metais. As adições de metais pesados aos solos e sua absorção pelas plantas e ingestão pelos animais pode ter riscos para a saúde, devido ao fato

de tais metais poderem transferidos para a dieta humana via absorção da cultura (JOSHUA, *et al.*, 1998).

Os critérios e procedimentos para o uso agrícola de lodo de esgoto no Brasil são estabelecidos pela resolução Conama 375/2006 (BRASIL, 2006). Os critérios incluem a determinação de limites de patógenos, indicadores bacteriológicos e substâncias inorgânicas, e o acompanhamento de 34 substâncias orgânicas nas lamas de depuração, especificando limites máximos de concentração, entre outros (BITTENCOURT, *et al.*, 2014).

3.4.2 Incineração

A incineração de resíduos sólidos urbanos é comumente usada para ganhar energia e minimizar a quantidade de resíduos sólidos. É o processo de estabilização do lodo, com exposição dos mesmos a temperaturas superiores a 1000°C, que oferece maior redução no volume final (PEDROZA, 2011). O volume de cinzas é da ordem de 4% do volume de lodo desidratado que entra no incinerador. A incineração implica na destruição das substâncias orgânicas presentes no lodo através da combustão, obtida na presença de oxigênio (SANTOS, 2003).

As cinzas geradas no processo consistem em finas partículas que contêm metais pesados lixiviáveis, e, portanto, é classificado como um resíduo tóxico (VOGEL E ADAM, 2011). Os principais componentes das cinzas são SiO₂, CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃, P₂O₅ e de MgO, porém, a composição precisa de cinzas pode variar significativamente com a origem do águas residuais, bem como a natureza e dosagem dos aditivos introduzidos para variar o funcionamento condicionamento de lodo (BIAŁOWIEC, *et al.*, 2009).

Os elementos combustíveis do lodo são carbono, enxofre e hidrogênio, que existem sob forma de gordura, carboidratos e proteínas. Os produtos da combustão completa do lodo são: vapor d'água, dióxido de carbono, dióxido de enxofre e cinzas inertes (SANTOS, 2003). Durante o processo de incineração, os gases gerados são adequadamente tratados e as cinzas são depositadas em aterros apropriados (KHIARI, *et al.*, 2004).

Existem dois tipos de incineradores atualmente utilizados no tratamento de lodos de esgotos:

- incinerador de múltiplas câmaras;
- incinerador de leito fluidizado (VON SPERLING, 2001).

O incinerador de múltiplas câmaras é subdividido em três zonas de combustão distintas: superior, intermediária e inferior, onde respectivamente ocorre a remoção final da umidade, a combustão e o resfriamento. Este incinerador tende a ser menos utilizado dado seu custo de operação e qualidade do ar liberado através da chaminé (VON SPERLING, 2001).

O incinerador de leito fluidizado (Figura 2) é um vaso cilíndrico de câmara única com paredes refratárias. O leito fluidizado de areia, em contato com o lodo, retém as partículas orgânicas até completa destruição. A operação em condições autógenas a temperatura superior a 815°C garante a completa destruição de compostos orgânicos voláteis a um custo competitivo (LUDUVICE, 2001; SANTOS, 2003).

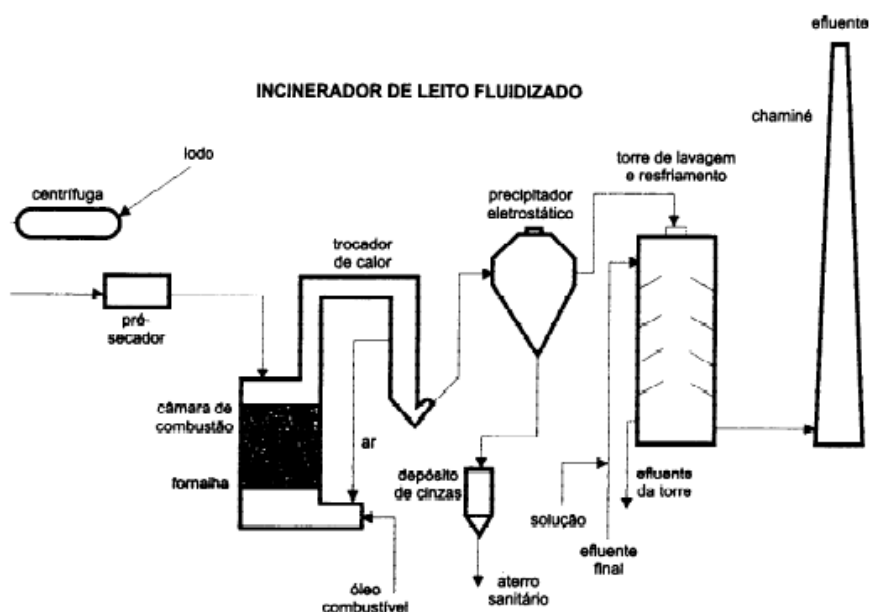


Figura 2: Esquema de incinerador de leito fluidizado com sistema de lavagem e resfriamento de gases (SANTOS, 2003).

Um dos aspectos favoráveis da incineração de resíduos urbanos é a possibilidade de reaproveitamento de componentes ou da energia contida no material. Também pode produzir calor e eletricidade em substituição a outras fontes energéticas como óleo combustível ou gás natural. A energia produzida pode ser ainda utilizada no próprio processo, reduzindo assim o custo operacional da atividade. Diferentes tipos de lodo apresentam valores típicos de poder calorífico (Tabela 2) que são essenciais na produção de energia oriunda do processo (PEDROZA, 2011; PEDROZA *et.al.*, 2011).

Tabela 2: Poder calorífico de diferentes tipos de lodo de esgoto

Tipo de lodo	Poder calorífico (kJ kg ⁻¹)
Lodo bruto primário	23.000 – 29.000
Lodo digerido anaeróbico	12.793
Lodo ativado	19.770 – 23.000

FONTE: PEDROZA, 2011.

Pode-se também utilizar a co-incineração do lodo em fornos de cimento ou em termoelétricas que utilizam o carvão mineral com combustível. Neste processo tem-se a

redução de custos de implantação, de operação e manutenção, pois estes passam a ser integrados à rotina da indústria possibilitando uma redução do custo total (SANTOS, 2003).

3.4.3 Uso na indústria

Embora a incineração reduza significativamente o volume do resíduo, ela não o elimina totalmente, devido à geração de cinzas oriundas do processo. A estabilização das cinzas geradas passa a ser o problema, e neste sentido o aproveitamento destes resíduos, em especial na construção civil, tem sido apontado como uma das alternativas possíveis para a utilização destas cinzas (GEYER, 2001).

A proposição de aproveitamento do lodo de esgotos domésticos na produção de insumos para a construção civil surgiu da dificuldade que as grandes cidades passaram a enfrentar em dar um destino final aos lodos gerados, advinda do tratamento dos esgotos sanitários e, por conseguinte, crescimento do volume do esgoto (GEYER, 2001, PEDROZA, 2011).

Os benefícios da utilização do lodo de esgoto para a produção de materiais de construção incluem redução do custo do tratamento do biossólido, o limite de transferência de cinzas para aterros e os problemas ambientais derivado da lixiviação de seus materiais solúveis. Além disso, há uma grande redução dos custos, incluindo custos de deposição em aterro (DONATELLO E CHEESEMAN, 2013). A conversão de matérias-primas utilizadas, ou materiais residuais proporciona economias significativas de energia através da redução do número de processos industriais para a produção de materiais (SMOL, *et al.*, 2015).

O lodo de esgoto e resíduos florestais, como serragem de retalhamento de móveis antigos, para a produção de cerâmica de barro vermelho teve três vantagens principais: a valorização de resíduos perigosos que são gerados em grandes quantidades; imobilização de metais pesados, e redução de custos de matérias-primas, incluindo argila e água (DEVANT, *et al.*, 2011).

Os usos mais importantes do biossólido para a indústria da construção são:

- componente da mistura de matérias-primas para a produção de cimento;
- aditivo ativo para ligantes inorgânicos de cimento (argamassa);
- componente da matéria-prima na fabricação de construção de cerâmica (tijolos, ladrilhos de cerâmica);
- componente da síntese de materiais de peso leve;
- substituto para a areia e/ou cimento nas bases de cimento estabilizado (SMOL, *et al.*, 2015).

O lodo de esgoto é uma alternativa de alto potencial como combustível secundário e matéria-prima para a indústria de cimento por causa de seu poder calorífico e de sua

composição química inorgânica (ANDREOLI *et al.*, 2006). Possui várias vantagens, tais como a capacidade de reduzir o uso de combustível e matéria-prima, de eliminar com segurança de lodo e reduzir os custos de produção. Assim, a utilização de bio-sólido na indústria do cimento é considerada um método de eliminação sustentável, em muitos países, incluindo o Japão e nos Estados Unidos (FANG, *et al.*, 2015).

A incorporação de resíduos em matrizes cerâmicas tem sido extensivamente estudada nos últimos 20 anos. Pesquisas demonstram que é possível utilizar o lodo de esgoto como substituto a agregados leves na fabricação de cimentos e concretos, bem como peças feitas desses materiais (ANDERSON, 2002; PEREIRA, 2012). A grande quantidade de lamas produzidas nas estações de tratamento de águas residuais (ETAR) e da alta demanda de cerâmica estrutural para construção sugere que a junção de ambas as produções pode ser uma boa alternativa para o destino final de resíduos (DEVANT, *et al.*, 2011).

3.4.4 Pirólise

Várias tecnologias estão sendo desenvolvidas e representam alternativas viáveis para o aproveitamento do bio-sólido, entre elas a pirólise. A pirólise tem muitas vantagens comparada a outras alternativas converte os resíduos em energia útil e produtos químicos, concentra os metais pesados presentes no resíduo final, sendo o descarte mais seguro, converte os resíduos em três frações, sendo este totalmente reaproveitado, entre outras (MANARA *et al.*, 2012). No processo pirolítico são gerados produtos que podem ser usados, tais como óleo, gases e carvão, como fonte de combustíveis ou em outros usos relacionados à indústria petroquímica (PEDROZA, 2011).

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

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

Existem dois tipos de pirólise, o convencional (pirólise lenta) e a pirólise rápida. A pirólise lenta opera com uma taxa de aquecimento lento e com um longo tempo de residência e é comumente usado para produzir carvão ativado, em vez de produtos de energia (bio-óleo ou

gás combustível). Diferente da pirólise lenta, a pirólise rápida sofre um processo termoquímico, a uma taxa de aquecimento rápido (cerca de 100°C/min), que permite que o óleo ou bio-gás ser predominantemente produzido (CAO, *et al.*,2012).

Os produtos do processo de pirólise podem ser classificados nas seguintes frações: (a) gases estável (não condensáveis), principalmente, que consiste em hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano e em pequenas concentrações contém hidrocarbonetos de baixa massa molecular, (b) líquidos (alcatrão e/ou óleos), particularmente hidrocarbonetos, ácidos orgânicos e compostos carbonílicos de elevada massa molecular, compostos aromáticos, álcoois alifáticos, ácido acético e água, e (c) sólido, na maior parte carbono sólido e cinzas (com quantidade significativa de metais pesados) (SHEN, *et al.*,2003; FYTILI, *et al.*, 2008).

Os produtos obtidos durante o processo de pirólise (gases, líquidos e sólidos) são gerados em diferentes proporções, dependendo dos parâmetros considerados, como, por exemplo, a temperatura final do processo, pressão do operador do reator, o tempo de residência das fases sólidas, líquidas e gasosas dentro do reator, o tempo de aquecimento e a taxa de aquecimento das partículas de biomassa, o ambiente gasoso e as propriedades iniciais da biomassa. O principal objetivo no processo de pirólise é a obtenção de produtos com densidade energética mais alta e melhores propriedades do àquelas da biomassa inicial (VIEIRA, 2004; OLIVEIRA, 2012).

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

A fração sólida, o carvão, um resíduo rico em carbono, pode ser utilizado para a produção de carvão ativado, um excelente composto empregado na adsorção de compostos inorgânicos e orgânicos. O carvão ativado é amplamente utilizado na extração de metais, purificação de água, na medicina, limpeza de gases e na indústria de alimentos (PEDROZA, 2011).

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

3.5 Bio-óleos: propriedades e características

Óleos e gorduras são compostos hidrofóbicos, pertencentes à classe química dos lipídios, de origem animal, vegetal ou microbiana. Apresentam-se no estado líquido (óleos) ou em estado semi-líquido, pastoso ou sólido (gorduras), em condições de temperatura ambiente. As gorduras de origem vegetal resultam de processos de hidrogenação de óleos vegetais, são insolúveis em água (hidrofóbicas) e menos densas que esta, porém, solúveis em diferentes

solventes orgânicos, tais como éter sulfúrico, éter de petróleo, benzol, clorofórmio, acetona e sulfeto de carbono (OLIVEIRA, 2012).

Além dos óleos vegetais e animais já conhecidos e utilizados na produção de energia e de biocombustível, outro tipo de óleo vem sendo estudado com o mesmo objetivo: o bio-óleo extraído do lodo de esgoto (FRITZ, *et al*, 2011). A utilização do lodo de esgoto como matéria-prima alternativa em determinados processos representa uma solução ambiental e economicamente viável para produção de energia alternativa (BOROWSKI, 2002).

O lodo de esgoto doméstico geralmente possui 18% de lipídios, destes 7% são triglicerídeos, também constituídos por ácidos carboxílicos de cadeia longa e hidrocarbonetos (SANTOS, 2003).

As gorduras e óleos podem ser pirolisados para a produção de combustíveis líquidos ricos em hidrocarbonetos e com potencial para substituir os derivados de petróleo. A Figura 3 apresenta um mecanismo provável da pirólise dos triglicerídeos (óleos e gorduras) (MOCELIN, 2007).

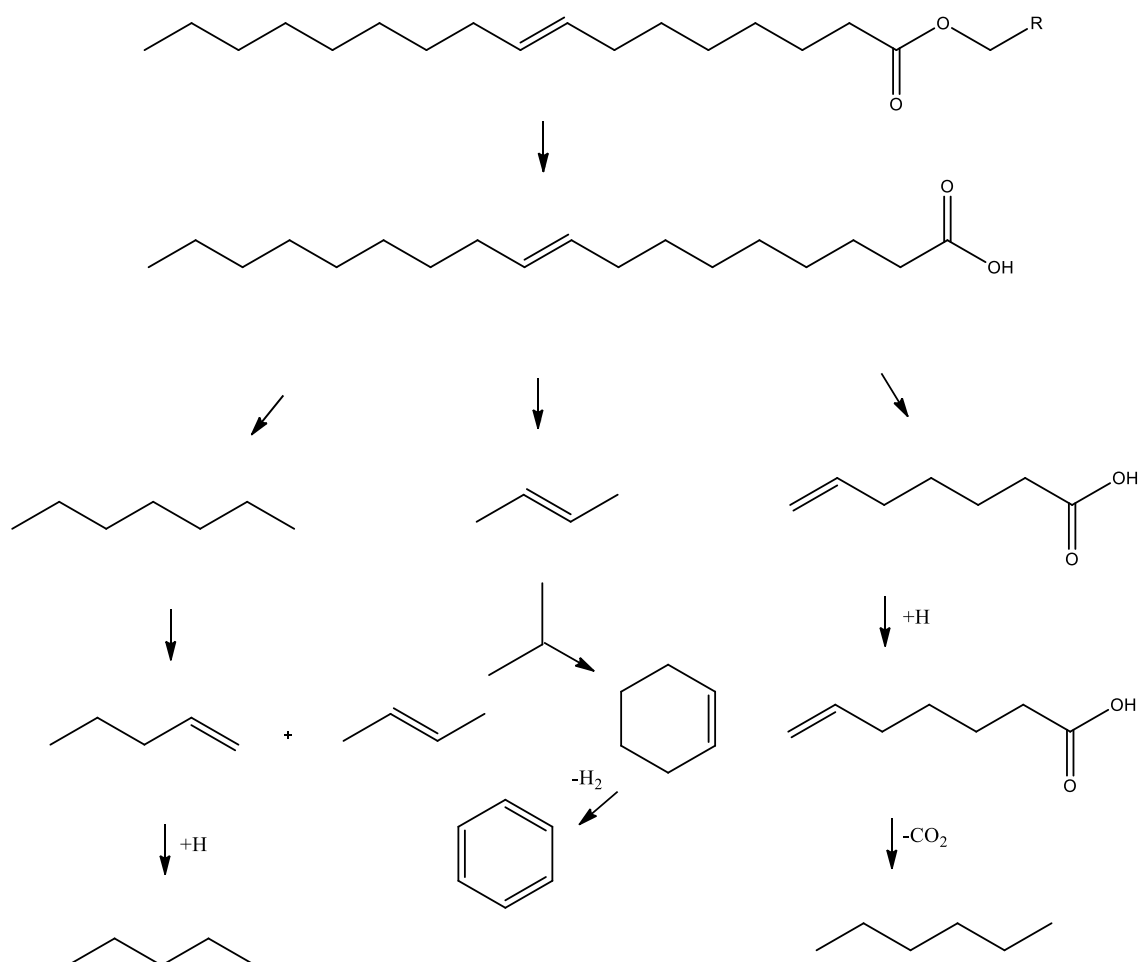


Figura 3: Mecanismo provável de reação da pirólise de triglicerídeos (Elaborado pelo autor).

O bio-óleo é também conhecido como óleo de pirólise, bio-óleo bruto, alcatrão pirolítico, alcatrão pirolenhoso, licor pirolenhoso, líquido de madeira, óleo de madeira, condensado da fumaça e destilado da madeira. É um líquido de coloração marrom- escura, quase negra, tem odor característico de fumaça e composição elementar próxima à da biomassa. É uma mistura complexa de compostos oxigenados com uma quantidade significativa de água, originada da umidade da biomassa e das reações, podendo conter ainda pequenas partículas de carvão e metais alcalinos dissolvidos oriundos das cinzas (FRITZ, *et al.*, 2011).

O bio-óleo é constituído de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, juntamente com mais de 200 compostos identificados e tem um alto valor energético (PEDROZA, 2011). A extração deste material pode ser feita através de diversos processos entre eles: pirólise, extração por Soxhlet, extração por solvente orgânico, entre outras.

Além disso, o bio-óleo extraído do lodo de esgoto possui um alto potencial energético. A energia liberada em um processo de combustão pode ser determinada pelo poder calorífico que é definido como a quantidade de calor desprendido pela combustão completa de uma unidade de volume ou massa do combustível e é uma das propriedades mais importantes de um combustível. Para um bom rendimento térmico na combustão, o combustível deve possuir elevada quantidade de carbono fixo e materiais voláteis, além de alto poder calorífico. Quanto maior o teor de carbono e hidrogênio, melhor será a eficiência de combustão na liberação de energia. (FRITZ, *et al.*, 2011).

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

3.5.1. Extração por solvente

A extração de óleo do biossólido pode ser feita através de solventes orgânicos. Tal método pode ser realizado adicionando diretamente o solvente na amostra ou através da extração por Soxhlet. A extração de óleo com solvente é um processo de transferência de constituintes solúveis (o óleo) de um material inerte (a matriz graxa) para um solvente com o qual a matriz se acha em contato. Os processos que ocorrem são meramente físicos, pois o óleo transferido para o solvente é recuperado sem nenhuma reação química (BRUM *et al.*, 2009).

A extração de lipídios é uma determinação importante em estudos bioquímicos, fisiológicos e nutricionais e, portanto, deve ser realizada com acurácia. Algumas amostras requerem cuidados especiais para a obtenção da fração lipídica, pois fatores como co-extração dos componentes não-lipídicos e a oxidação indesejada podem influenciar a qualidade final da fração lipídica (SMEDES, 1999).

A insolubilidade dos lipídios em água torna possível sua separação das proteínas, carboidratos e da água nos tecidos. Como os lipídios têm uma grande faixa de relativa hidrofobicidade, é praticamente inviável a utilização de um único solvente universal para a extração dos lipídios. Lipídios neutros estão ligados covalentemente e podem ser extraídos dos tecidos por solventes apolares, enquanto lipídios polares, os quais estão ligados por forças eletrostáticas e ligações de hidrogênio, requerem solventes polares capazes de quebrar tais ligações e liberá-los (BRUM *et al.*,2009).

O primeiro aparelho para extração dos lipídios em matrizes graxas foi desenvolvido por Franz von Soxhlet em 1879, que ressaltou a importância do grau de trituração da amostra quanto à duração e eficácia do processo. No processo de liberação extrativa, levam-se em conta três etapas principais: a penetração do solvente no tecido; a formação de uma miscela intracelular e, a difusão do extrato na miscela externa. Consiste no tratamento sucessivo e intermitente da amostra imersa em um solvente puro (éter de petróleo, éter dietílico ou n-hexano), graças à sifonagem e subsequente condensação do solvente aquecido dentro do balão que está na base do aparelho (BRUM *et al.*,2009).

As mais notáveis vantagens que o método de Soxhlet apresenta são a amostra está sempre em contato com o solvente, havendo sua constante renovação; a temperatura do sistema mantém-se relativamente alta, visto que o energia aplicado para o processo de evaporação é constante; é uma metodologia muito simples que não requer treinamento especializado e que possibilita a extração de uma quantidade maior de óleo em relação a outros métodos, sem a necessidade de filtração da miscela após o término da extração, pois a amostra esteve envolta no cartucho durante todo o procedimento (LUQUE DE CASTRO, *et al.*, 1998; BRUM *et al.*,2009).

3.6 Análise Multivariada

Os métodos de Reconhecimento de Padrões (RP) fazem uso de ferramentas matemáticas que permitem explorar os resultados obtidos por meio de análises químicas, buscando uma maneira de relacionar a identidade de uma amostra com suas características químicas. Essa área da quimiometria pode ser aplicada com diferentes finalidades, como a análise exploratória de dados, a classificação de amostras e a resolução de curvas, e tem sido muito explorada atualmente. Nos estudos de reconhecimento de padrões, o número de parâmetros analisados (variáveis) é elevado, e a representação gráfica de todo o conjunto de dados facilita a interpretação dos resultados. Esses gráficos são elaborados por algoritmos matemáticos, como a Análise Hierárquica por Agrupamento (AHA) e a Análise das Componentes Principais (ACP). O uso de AHA e ACP tem como objetivo, mais relevante, aumentar a compreensão do conjunto de dados, permitindo sua interpretação multivariada por meio de gráficos bi ou tridimensionais, sendo possível verificar quais das variáveis são as

principais responsáveis pela formação dos grupos de amostras (CORREIA E FERREIRA, 2007).

3.6.1 Análises das Componentes Principais

A Análise das Componentes Principais (ACP) é uma ferramenta quimiométrica que pode ser utilizada na visualização de propriedades de amostras. Comumente é empregada, para identificação de grupos distintos, na seleção de amostras e na construção de modelos para calibração multivariada. O objetivo da ACP é reduzir o número de variáveis envolvidas na modelagem, através de combinação linear estabelecida entre os dados (Ferreira et al., 1999).

A ACP é um método para decompor uma matriz de dados \mathbf{X} , como uma soma de matrizes de posto igual a um, como pode ser visto na equação.

$$\mathbf{X} = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2 + \mathbf{M}_3 + \dots + \mathbf{M}_h \quad (1)$$

Sendo o posto um número que expressa a verdadeira dimensão de uma matriz.

Assim essas novas matrizes de posto igual a 1, são produtos de vetores chamados escores \mathbf{t}_h e pesos \mathbf{p}_h . Os escores e os pesos podem ser calculados par a par por um processo iterativo, mostrado na equação:

$$\mathbf{X} = \mathbf{t}_1 \mathbf{p}_1 + \mathbf{t}_2 \mathbf{p}_2 + \dots + \mathbf{t}_h \mathbf{p}_h \quad (2)$$

Esta equação pode ser representada de uma maneira geral para expressar a somatória dos vetores em matrizes, como mostra a equação:

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}' \quad (3)$$

De uma forma mais clara, esta soma de vetores pode ser vista por uma representação gráfica de matrizes dos vetores. Como mostra a equação 1.

$$\mathbf{X} = \mathbf{t}_1 \mathbf{1} + \mathbf{t}_2 \mathbf{1} + \dots + \mathbf{t}_h \mathbf{1}$$

Equação 1: Representação matricial da somatória de produtos dos vetores escores e pesos.

Uma melhor exemplificação da ACP pode ser vista na figura 4, onde os vetores \mathbf{t}_h e \mathbf{p}'_h estão representados no plano de duas variáveis x_1 e x_2 . A figura 4A mostra uma componente principal que é a reta que aponta para a direção de maior variabilidade das amostras da figura 4B, aqui numeradas de 1a 6. Na figura 4A, estão representados os pesos (\mathbf{p}_1 e \mathbf{p}_2) que são os cossenos dos ângulos do vetor de direção, na figura 4B estão representados os escores (\mathbf{t}_1 e \mathbf{t}_2) que são as projeções das amostras na direção da componente principal.

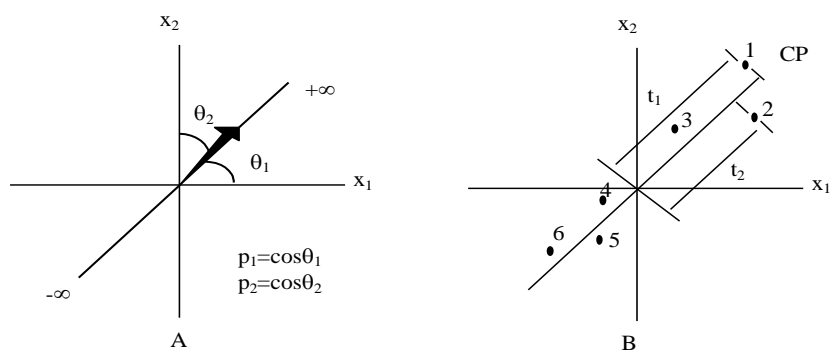


Figura 4. Representação de uma componente principal para as variáveis x_1 e x_2 : A) representação dos pesos (p_1 e p_2); B) representação dos escores (t_1 e t_2).

4 METODOLOGIA

4.1 Características físico-químicas do biossólido

As amostras do biossólido de esgoto foram coletadas em duas estações de tratamento de esgoto: em Serro - MG e em Montes Claros - MG. Em cada estação foram recolhidos diferentes tipos de amostra. Nas ETES, coletaram-se amostras da espuma de reator, espuma descartável, lodo descartável, lodo ativado, lodo úmido e lodo seco (Figura 5). Já na ETEMC, foram coletadas amostras de lodo descartável e lodo úmido.



Figura 5: Coleta de amostras na Estação de Tratamento de Esgoto do Serro.

- **Determinação do teor de umidade**

Para avaliar o teor de umidade, de acordo com o método ASTM D 3173-85, utilizou-se uma amostra de 1g do lodo em triplicata, em um cadinho de porcelana com peso constante já predeterminado. Em seguida foi feito o aquecimento da amostra em uma estufa a 110°C, durante 1 hora. Os cadinhos foram levados a um dessecador, para resfriamento e, então, foram pesados.

$$Umidade (\%) = \frac{(A - B)}{C} \times 100$$

Onde: A = peso do cadinho + amostra

B = peso do cadinho + amostra após aquecimento

C = peso da amostra

- **Determinação do teor de cinzas**

O teor de cinzas foi avaliado de acordo com o método ASTM D 2415-66, utilizando-se uma amostra de 4 g de lodo em triplicata, em cadinhos de porcelana com peso constante. Em

seguida foi feito o aquecimento da amostra em uma mufla a 900 °C, durante 1 hora, e por fim realizou-se o resfriamento em um dessecador, onde os cadinhos permaneceram em repouso por 15 minutos.

$$\text{Cinzas (\%)} = \frac{(A - B)}{C} \times 100$$

Onde: A = peso do cadinho + cinzas

B = peso do cadinho vazio

C = peso da amostra inicial

- **Determinação do material volátil**

A partir do mesmo método (ASTM D 2415-66) utilizou-se uma amostra de 1 g do lodo em triplicata, para análise do material volátil. As amostras foram armazenadas em cadinhos de porcelana com o peso constante. Em seguida foi feito o aquecimento da amostra em uma mufla a 550 °C, durante 1 hora, e para o resfriamento utilizou-se um dessecador, onde os cadinhos permaneceram em repouso por 15 minutos.

$$\text{Material Volátil (\%)} = \frac{(A - B)}{C} \times 100$$

Onde: A = peso do cadinho + amostra

B = peso do cadinho + amostra após o aquecimento a 550°C

C = peso da amostra

O teor de carbono fixo foi definido através dos teores de umidade, cinza e material volátil obtido.

4.2 Extração do bio-óleo nas amostras

Além das características físico-químicas do biossólido, também foi realizada a extração de óleos das amostras, com o objetivo de caracterizar os compostos orgânicos presentes nas amostras. Para tais extrações utilizaram-se as amostras úmidas do lodo de esgoto. Foram feitos dois tipos de extração, ambas utilizando o hexano como solvente. Para amostras líquidas, a extração foi feita diretamente a partir do hexano. Para tal, adicionou-se em um erlenmeyer 100 g do resíduo oleoso, 1,0 mL de ácido clorídrico concentrado e 100 mL de hexano, e com auxílio de um agitador magnético com controle de temperatura, a amostra foi mantida sob agitação e aquecimento (40°C) até sua total dissolução. Em seguida, a solução foi centrifugada para separar a fase orgânica da água e impurezas. A fase orgânica foi retirada com o auxílio de uma pipeta e transferida para um rota-evaporador a 70°C. Após verificar a total evaporação do hexano, coletou-se o bio-óleo extraído e o mesmo foi submetido à análise. Para amostras sólidas (pastosas), a extração foi feita por sohxlet, utilizando 50g de amostra e

100mL de hexano, mantido a temperatura de 70°C por 8 horas. Após a extração do bio-óleo, foi feita a rota-evaporação da amostra contendo a fase orgânica para total evaporação do hexano.

Em seguida, a composição química dos bio-óleos foi determinada por espectroscopia de infravermelho e cromatografia gasosa acoplada à espectroscopia de massas.

4.3 Análise elementar do lodo de esgoto

As amostras de lodo secas foram submetidas a um processo de análise do conteúdo de carbono, hidrogênio e nitrogênio, através de um Analisador Elementar CHNOS, Modelo EA 1110 CHNS-O, Marca CE Instruments.

4.4 Caracterização físico-química dos óleos comerciais

As determinações feitas na análise de óleos e gorduras, com o intuito caracterizá-las, são geralmente as dos chamados índices, que são expressões de suas propriedades físicas ou químicas dos mesmos e não as porcentagens dos seus constituintes. Assim, são determinados os índices de iodo e peróxidos, a acidez e as constantes físicas como o índice de refração. São estes índices que, juntamente com as reações características, servem para identificação e avaliação da maioria dos óleos e gorduras, sendo o resultado da análise baseado neste conjunto de dados.

Para a comparação com o bio-óleo extraído do bióssólido de esgoto – no sentido de saber se eles tem constituições parecidas – foram utilizados diferentes óleos: amendoim, canola, coco, girassol, macaúba, milho, misto e soja. A extração do óleo da macaúba foi feita através do éter de petróleo utilizando-se o extrator Goldfish (Montes Claros, MG). Os outros óleos foram adquiridos comercialmente. As principais características físico-químicas de todos os óleos foram determinadas a partir das Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz.

A composição dos óleos foi determinada por espectroscopia na região do infravermelho.

- **Determinação da acidez**

Para a determinação da acidez mediu-se 2 g da amostra em frasco Erlenmeyer de 125 mL, em triplicata. Em seguida, adicionou-se 25 mL de solução de éter-álcool (2:1) neutra e duas gotas do indicador fenolftaleína. Titulou-se com solução de hidróxido de sódio 0,01 mol L⁻¹ até o aparecimento da coloração rósea, a qual persistiu por 30 segundos. A acidez foi determinada pelo método 325/IV.

- **Determinação do índice de peróxido**

O índice de peróxido foi determinado medindo-se 5 (± 0,05) g da amostra, em triplicata, em um frasco Erlenmeyer de 250 mL. Adicionou-se, em seguida, 30 mL da solução ácido acético-clorofórmio 3:2 e agitou-se até a dissolução da amostra. Adicionou-se 0,5 mL da

solução saturada de KI e manteve-se em repouso ao abrigo da luz por um minuto. Acrescentou-se 30 mL de água e titulou com solução de tiosulfato de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, com constante agitação. Continuou-se a titulação até que a coloração amarela tenha quase desaparecida. Adicionou-se, então, 0,5 mL de solução de amido indicadora e continuou a titulação até o completo desaparecimento da coloração azul. Preparou-se uma prova em branco, nas mesmas condições e titulou-se. Este índice foi determinado através do método 326/IV.

- **Determinação do índice de refração**

O índice de refração dos óleos foi determinado a partir do Refratômetro de Abbé. As amostras encontravam-se no estado líquido. Para determinação, adicionaram-se algumas gotas dos óleos no prisma e realizou-se a leitura.

- **Determinação do índice de iodo**

O índice de iodo foi determinado a partir do reagente de Wijs. Para tal, mediu-se 0,5 g de gordura neutra, dissolveu-se com cerca de 10 mL de clorofórmio e, em seguida adicionou-se 25 mL do reagente de Wijs. Fechou-se o frasco e o mesmo foi colocado durante 60 minutos em lugar escuro e fresco. Após esse tempo, a coloração castanha da solução deve persistir após o tempo de incubação. Em seguida adicionou-se 10 mL de iodeto de potássio a 15% e 100 mL de água destilada. Titulou-se com tiosulfato de sódio, usando como indicador uma solução de amido 1%(m/V). Executou-se um teste em branco.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Características físico-químicas do biossólido

A caracterização físico-química do biossólido foi feita a partir de três amostras: o lodo úmido e seco da ETE do Serro, e o lodo úmido da ETE de Montes Claros. Estes resultados são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3: Teor de umidade, cinzas, material volátil e carbono fixo das amostras estudadas.

Amostra	Umidade (%)	Cinzas (%)	Material Volátil (%)	Carbono Fixo (%)
Lodo úmido (1) (Serro)	15,35	47,06	34,81	2,78
Desvio Padrão	0,46	1,98	0,19	1,34
Lodo seco (2) (Serro)	3,71	44,67	44,18	7,44
Desvio Padrão	0,50	0,24	0,73	0,42
Lodo úmido (3) (MoC)	26,51	44,87	24,35	4,27
Desvio Padrão	0,26	0,13	0,05	0,34

A determinação do teor de umidade em amostras de lodo usadas como matéria-prima para produção de energia e para a obtenção de bio-óleo combustível é extremamente importante pelo fato da umidade ter uma relação direta com a quantidade de energia a ser desprendida no processo de secagem da amostra, procedimento este de grande importância em processos termoquímicos e que tende a reduzir o saldo de energia ao final do processo (LEAL, 2010). A água exerce influência nos processos de queima das amostras, se presente em teores elevados, haverá maior consumo de energia, o que reduz o balanço energético (FRITZ *et. al.*, 2011).

Em ambas as ETEs, o lodo sai do reator UASB com um nível elevado de umidade, sendo depositado no leito de secagem ao ar livre, onde permanece por alguns meses. Depois de seco, este material é removido e armazenado em local apropriado.

As amostras 1 e 2 provenientes da ETE de Serro, se diferem pelo tempo de secagem no leito. A amostra 2, estava condicionada no leito por um período maior. Por isso, as amostras apresentam uma grande diferença no teor de umidade. Os resultados do teor de umidade das amostras 1 (15,35%) e 3 (26,51%) mostram que se faz necessário a secagem das amostras antes da sua utilização. De acordo com Oliveira *et.al.* (2014), os teores de umidade podem variar entre 35 e 80%. Os valores obtidos foram abaixo do encontrado na literatura. Essa variação entre os valores de umidade, pode ser explicada pelas diferentes condições de temperatura e tempo de secagem a que as mesmas foram submetidas no leito de secagem, além de algumas variáveis (clima, umidade do ar, vento) que exercem indiretamente influência sobre o processo de perda de umidade (LEAL, 2010).

O teor de cinzas é o resíduo da carbonização da parcela carbonizada. A determinação do teor de cinzas do lodo tem como objetivo quantificar a percentagem em massa de material inorgânico presente nas amostras e indiretamente o teor de matéria orgânica (FRITZ *et.al.*, 2011). Ele é uma variável de grande importância nos estudos de pirólise de lodo de esgoto, por relacionar-se ao rendimento dos produtos sólidos, gasosos e líquidos (bio-óleo) (FONTS *et.al.*, 2009). Em ambas as amostras mostradas na Tabela 3, o valor do teor de cinzas foi bem próximo. De acordo com Borges *et. al.* (2008) e Leal (2010), o teor de cinzas depende das características química do esgoto e das variações que o mesmo pode sofrer. Desta forma, não existe uma padronização dos valores exatos para o mesmo. A média obtida foi de 45% de teor de cinzas, o que mostra que as amostras analisadas contêm uma quantidade significativa de substâncias inorgânicas a 900°C. O teor de cinzas influencia diretamente no rendimento da fração líquida orgânica (bio-óleo). Isto pode ser devido ao craqueamento dos vapores condensáveis, formadores da fração oleosa, em gases não condensáveis. Materiais com teores de cinzas mais elevados possuem um menor rendimento do bio-óleo e aumentam sua viscosidade (LEAL, 2010).

Os sólidos voláteis representam a quantidade volátil de material sólido existente na amostra em estudo (FONTS *et.al.* 2009). A análise do teor de material volátil tem como objetivo determinar os compostos químicos que volatilizam a 550°C, compreendendo desta forma a matéria orgânica (FRITZ *et.al.*,2011). Comparando os valores encontrados para as amostras 1 (34,81%) e 2 (44,18%) observamos uma diferença que pode ser devido ao fato do tempo que a amostra ficou no leito de secagem. A mesma diferença é observada comparando-se as amostras 1 e 3. Isso significa que a quantidade de material sólido volátil nas amostras é basicamente a mesma. Comparando-se com a literatura, de acordo com FONTS *et.al.* (2009) e MENÉNDEZ *et.al.* (2004), a porcentagem do valor de material volátil deveria variar entre 38 e 55% para que obtivéssemos um alto rendimento do bio-óleo. Entretanto, de acordo com os valores obtidos para as amostras analisadas, apenas a amostra 2 está dentro dos valores esperados.

Um alto teor de material volátil proporciona um alto rendimento do bio-óleo, pois as substâncias orgânicas que constituem o bio-óleo sofrem um rearranjo químico, formando novos compostos que irão compor o líquido a ser condensado (VIEIRA, 2004; FONTS *et.al.*, 2009).

O teor de carbono fixo mede a quantidade de carbono inorgânico na forma de CaCO_3 presente em uma amostra, sendo calculado por diferença (SANTOS, 2003). Ele está relacionado com o rendimento da fração sólida do biossólido. Quanto maior este valor, maior o rendimento (FRITZ *et.al.*, 2011). Para um bom rendimento térmico na combustão, o combustível deve possuir elevada quantidade de carbono fixo e materiais voláteis. De acordo com a Tabela 3, podemos perceber que a amostra 2 foi a que obteve um maior valor do teor de carbono fixo (7,44%). A quantidade de carbono fixo varia de acordo com a composição do lodo de esgoto e

é dependente principalmente do teor de cinzas. De acordo com Leal (2010), um maior conteúdo de carbono fixo pode levar a um rendimento maior da fração sólida.

5.2 Análise Elementar do lodo de esgoto

A análise elementar foi realizada em três amostras: o lodo úmido e o lodo seco da ETE do Serro, e o lodo úmido da ETE de Montes Claros. A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 4: Análise Elementar do lodo de esgoto (CHN)

Amostras	Carbono(%)	Hidrogênio(%)	Nitrogênio(%)	MO(%)
Lodo Úmido (Serro)	6,76	4,14	2,54	11,56
Lodo Seco (Serro)	11,36	5,26	2,79	19,58
Lodo Úmido (Montes Claros)	14,96	4,43	2,40	25,79

Os valores de teor de carbono demonstrados na literatura, de acordo com Gascó *et.al.* (2007), podem variar de 26 a 35%. De acordo com esses dados, pode-se dizer que o valor obtidos nas análises se encontra abaixo do esperado. No geral, espera-se que o lodo de esgoto tenha alta concentração de carbono em sua composição, principalmente devido à matéria orgânica presente no esgoto (LEAL, 2010). Os valores abaixo do esperado podem ser explicados pelo baixo teor de material volátil detectado nas amostras, pois este está relacionado ao conteúdo de matéria orgânica, logo, espera-se consequentemente uma baixa percentagem de carbono.

A presença de nitrogênio no lodo está relacionada aos resíduos de proteínas e peptídeos dos micro-organismos que constituem o lodo de esgoto, além da ureia encontrada na urina (LEAL, 2011). Os valores obtidos para o teor de nitrogênio obtidos nas três amostras caracterizadas, são basicamente os mesmos, podendo-se assim afirmar que, a quantidade de proteínas e micro-organismos que os constituem é equivalente. De acordo com a literatura, espera-se encontrar percentagens que variam de 3,8 a 5%, logo, as amostras analisadas estão um pouco abaixo do valor esperado (FERNANDES,2010).

A percentagem de hidrogênio esperada em uma amostra de lodo de esgoto, pode variar de 5 – 7%. De acordo com a tabela 4, podemos observar que houve uma pequena variação com relação às amostras de lodo úmido, porém não muito significativa. Quanto maior o teor de carbono e hidrogênio, melhor será a eficiência de combustão na liberação de energia (LEAL, 2010; FRITZ *et.al.* 2011).

Os valores das Tabelas 3 e 4 foram utilizados para uma melhor comparação dos lodos. Assim, uma Análise das Componentes Principais (ACP) e Análise Hierárquica por Agrupamento (AHA) foram utilizadas para a comparação. A Figura 6, mostra a disposição das amostras denominadas escores nas Componentes Principais (CPs) 1 e 2, que juntas explicam 100% da variância total dos dados. Os dados originais foram auto escalonados e submetidos a

análise. Desta forma, podemos observar que em relação a CP1 há uma significativa diferença entre as amostras de lodo úmido e lodo seco. Com relação a CP2, houve uma separação do lodo úmido do Serro e Montes Claros, em que o lodo seco do Serro, praticamente não diferenciou tanto nesta componente.

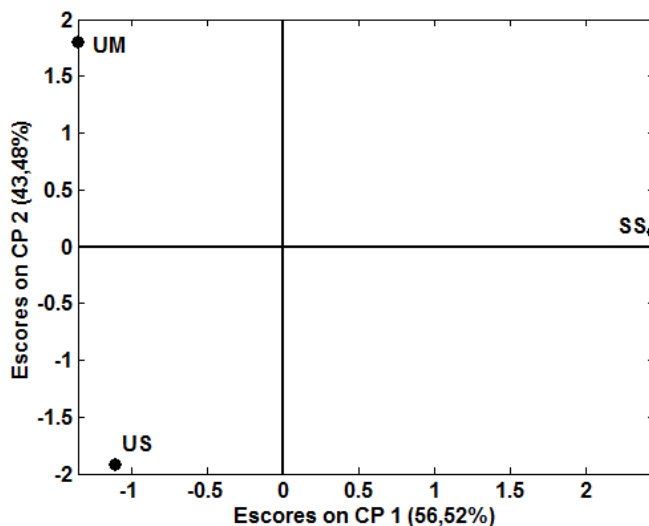


Figura 6: Escores das amostras de lodo úmido do Serro (US), lodo seco do Serro (SS) e lodo úmido de Montes Claros (UM).

As variáveis responsáveis pela separação das amostras estão na Figura 7, em que são denominadas pesos nas CPs. Neste caso podemos notar que a variável que mais se destaca com maior influência na disposição da amostra de Montes Claros é os teores de umidade. Esta amostra apresentou maior teor de umidade comparado as demais, ela também sofreu certa influência do teor de cinzas, sendo que, esta variável influenciou de forma mais efetiva a disposição da amostra úmida do Serro. Já as variáveis de teor de carbono fixo, hidrogênio, nitrogênio e material volátil tem maior influência na disposição da amostra de lodo seco do Serro, esta análise leva em conta a separação feita pela CP1. Já na CP2, a separação é feita considerando que as variáveis que tiveram maior influência no lodo úmido do Serro, foram os teores de cinzas, nitrogênio e material volátil. Já a influência no lodo úmido de Montes Claros e no lodo seco do Serro as variáveis que melhor influenciaram foram os teores de umidade, carbono, matéria orgânica, carbono fixo e hidrogênio.

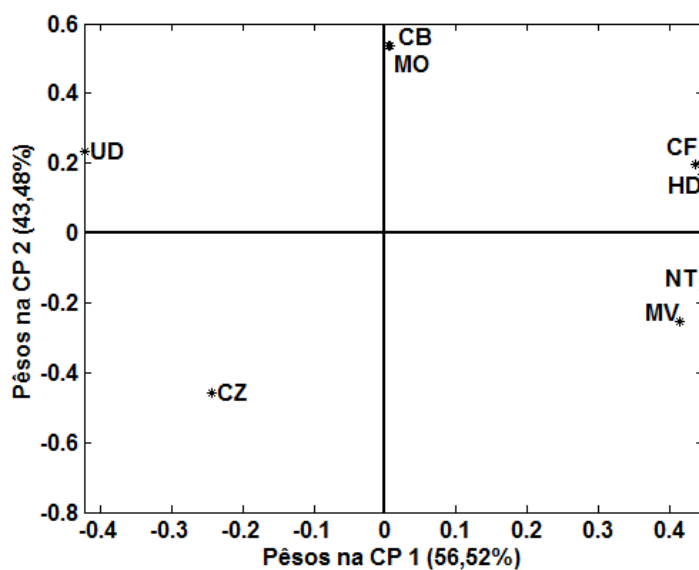


Figura 7: Pêso das variáveis denotando a influência na separação das amostras de lodo de esgoto, em que, temos teores de umidade (UD), cinzas (CZ), material volátil (MV), carbono fixo (CF), carbono (CB), hidrogênio (HD), nitrogênio (NT) e matéria orgânica (MO).

A influência dessas variáveis é também evidenciada na confirmação da separação e similaridade pelo dendograma da Figura 8, que mostra a baixa similaridade entre as amostras de lodo úmido do Serro e de Montes Claros e a não similaridade do lodo seco com os citados lodos úmidos.

Dendrograma Usando Autoscalonamento e Distância em 2 CPs

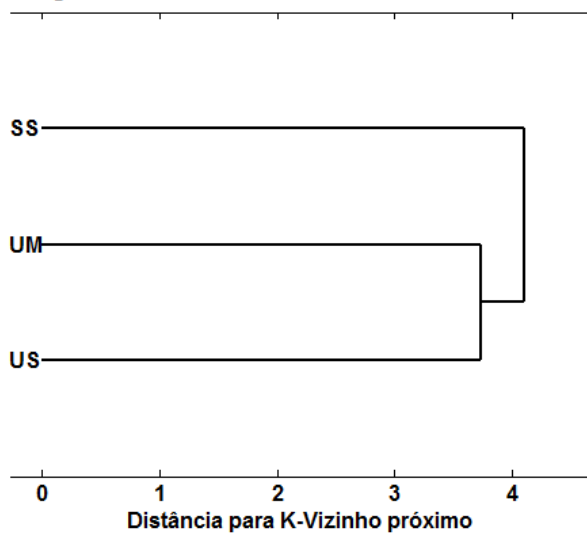


Figura 8: Dendrograma das amostras de lodo Úmido do Serro (US), lodo Seco do Serro (SS) e lodo Úmido de Montes Claros (UM).

5.3 Extração do bio-óleo nas amostras

A extração do bio-óleo nas amostras foi realizada por dois métodos: extração com hexano para amostras líquidas e extração por soxhlet para amostras sólidas. Para a extração foram utilizadas sete amostras diferentes, sendo seis delas da ETE de Serro e uma da ETE de Montes Claros. A amostra de lodo descartável de Montes Claros não obteve um rendimento significativo do bio-óleo e a amostra que obteve o melhor rendimento foi o lodo descartável (Serro), extraído-se 2 mL do bio-óleo a partir de 50g de amostra. A Figura 9 mostra ambas as extrações e a figura 10 mostra os óleos obtidos.

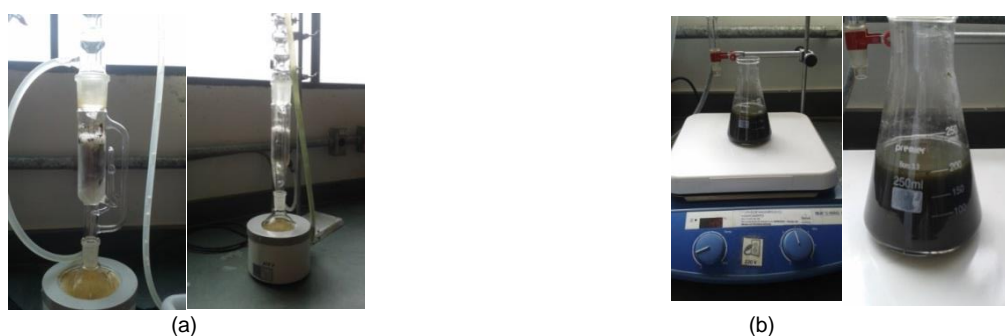


Figura 9: Extração das amostras sólidas por soxhlet (a) e extração com hexano (b).



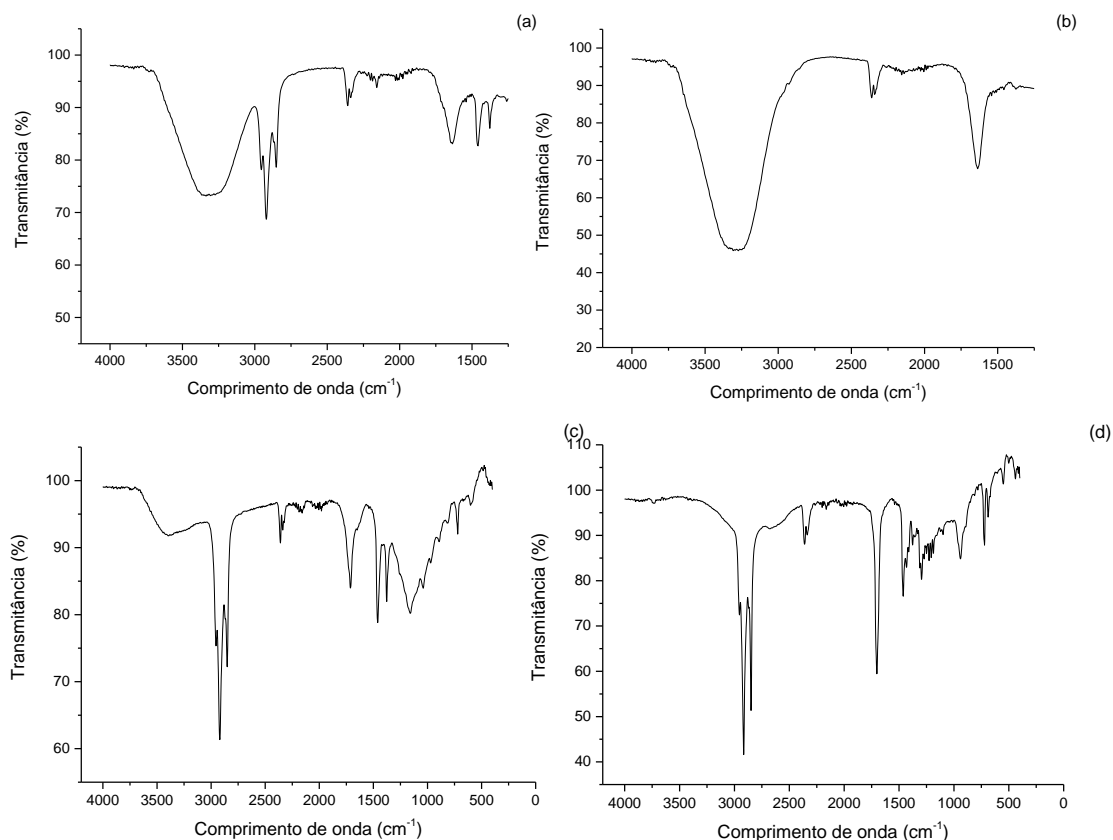
Figura 10: Bio-óleos extraídos das amostras de biossólido

Os bio-óleos extraídos tiveram diferentes consistências. Algumas amostras após extração ficaram mais sólidas que outras. Isso pode ser explicado pela diferença de composição entre os óleos extraídos. Os óleos extraídos das amostras da saída do reator e do lodo descartável de Montes Claros ficaram mais sólidas que as outras amostras, é as insaturações presentes nos óleos.

O bio-óleo extraído foi analisado por espectroscopia na região do infravermelho, com o intuito de identificar os grupos funcionais presentes no lodo de esgoto ou no bio-óleo. A Figura 11 mostra todos os espectros obtidos.

Podemos observar na Figura 11a, são observadas bandas de absorção entre 3300 e 2800 cm^{-1} , referente à deformação axial da ligação O-H de ácidos carboxílicos, que também pode ser observado na Figura 11b. Em seguida, observamos uma banda de absorção, com intensidade média, na região próxima a 2900 cm^{-1} correspondente a deformação axial da ligação C-H de alifáticos, dos grupos CH_3 e CH_2 . Observamos uma banda na região próxima a 2500 cm^{-1} correspondente a deformação axial da ligação S-H, também presente na Figura 11b. Podemos observar ainda duas bandas de absorção: uma na região entre 1750 e 1600 cm^{-1} correspondente à deformação axial da ligação C=O de ésteres, também observada na Figura 11b e uma última banda de absorção na região próxima a 1600 cm^{-1} correspondente a deformação axial da ligação C=C de aromáticos (LOPES *et.al*, 2004; LEAL, 2010).

As Figuras 11c – f, possuem basicamente a presença dos mesmos grupos funcionais. A primeira banda de absorção observada com intensidade média, na região próxima a 2900 cm^{-1} correspondente a deformação axial da ligação C-H alifáticos, dos grupos CH_3 e CH_2 . Assim como nos espectros a e b, observamos uma banda na região próxima a 2500 cm^{-1} correspondente a deformação axial da ligação S-H, além de uma banda de absorção na região entre 1750 e 1600 cm^{-1} correspondente à deformação axial da ligação C=O de ésteres. Na região próxima a 1200 cm^{-1} observamos uma banda uma pouco mais larga correspondente a deformação axial da ligação C-N de alifáticos e na região próxima a 700 cm^{-1} observamos algumas bandas correspondentes a deformação angular de cadeia do $(\text{CH}_2)_n$ (LOPES *et.al*, 2004; LEAL, 2010).



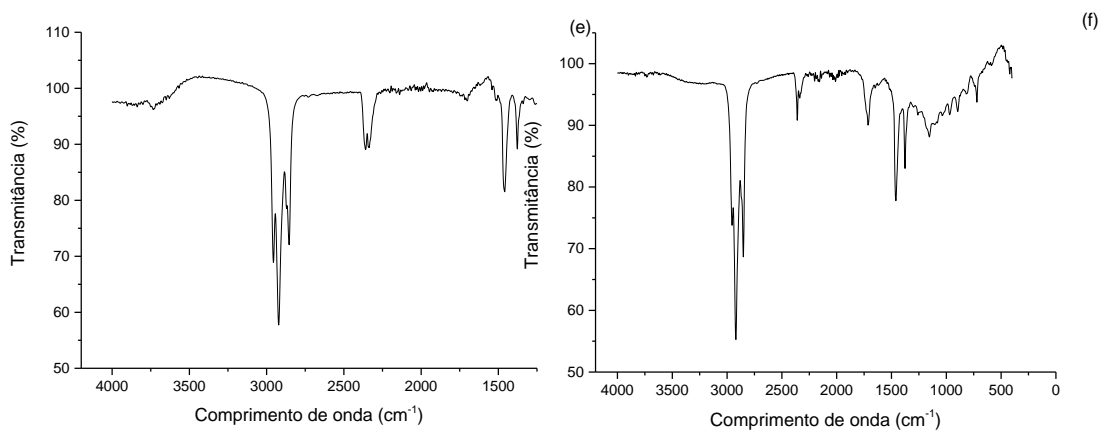


Figura 11: Espectros no infravermelho dos bio-óleos extraídos das respectivas amostras: lodo descartável (a), saída de reator (b), espuma descartável (c), espuma do reator (d), lodo úmido (e) e lodo descartável de Montes Claros (f).

A presença dos compostos identificados pode estar relacionada às características essenciais de um lodo gerado como resultado do tratamento de um esgoto essencialmente doméstico, composto principalmente de lipídeos, proteínas e carboidratos provenientes dos alimentos, além de fezes e urina. Somando-se a estes, há a contribuição dada pelo resíduo de bactérias anaeróbias formadoras do lodo, uma importante fonte de aminoácidos, que podem liberar aminas (LEAL, 2010; OLIVEIRA, 2012).

Os compostos aromáticos e os ésteres encontrados no lodo estão associados à presença de substâncias húmicas, resultado do processo de decomposição da matéria orgânica, sendo em geral divididas em: ácidos fúlvicos, formados por anéis aromáticos com um grande número de cadeias laterais, possuem oxigênio na forma de grupos funcionais (COOH, OH e C=O), ácidos húmicos, compostos químicos de alta massa molecular, que podem formar ligações de hidrogênio, contém oxigênio como componente estrutural, e humina (LEAL, 2010; OLIVEIRA, 2012)..

A presença de nitrogênio no óleo extraído pode ser derivada das proteínas presentes na amostra utilizada para extração, assim como os compostos presentes na urina, como, por exemplo, a ureia (LEAL, 2010; OLIVEIRA, 2012).

Os espectros também foram submetidos à análise multivariada de ACP e AHA, os mesmos foram normalizados usando um filtro de média móvel com polinômio de segunda ordem aplicando a primeira derivada. Uma semelhança entre algumas amostras foi observada de acordo com as cores apresentadas tanto na ACP, quanto na AHA das figuras 12 e 13. Desta forma, notou-se nestas figuras a formação de grupos, sendo eles Lodo Descartável (LD), Saída de Reator (SR) o primeiro grupo, seguido do grupo formado pelo Escuma Descartável (ED), Lodo Úmido (LU) e Lodo Descartável (LM) – Montes Claros e uma amostra isolada que

não se agrupou as demais, Escuma do Reator (ER). Os grupos formados assim são mostrados nas três CPs que explicam juntas 83,66% da variância dos dados.

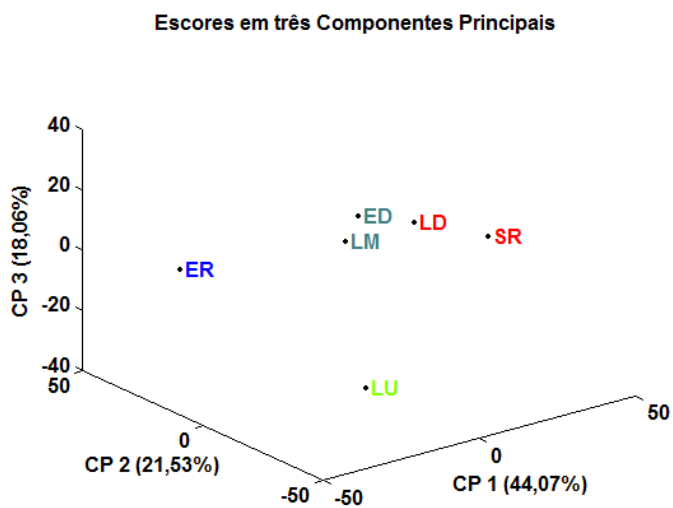


Figura 12: Escores dos bio-óleos extraídos das respectivas amostras: LD, SR, ED, ER, LU e LM – Montes Claros.

Dendrograma Usando Distância de Mahalanobis em 2 CPs

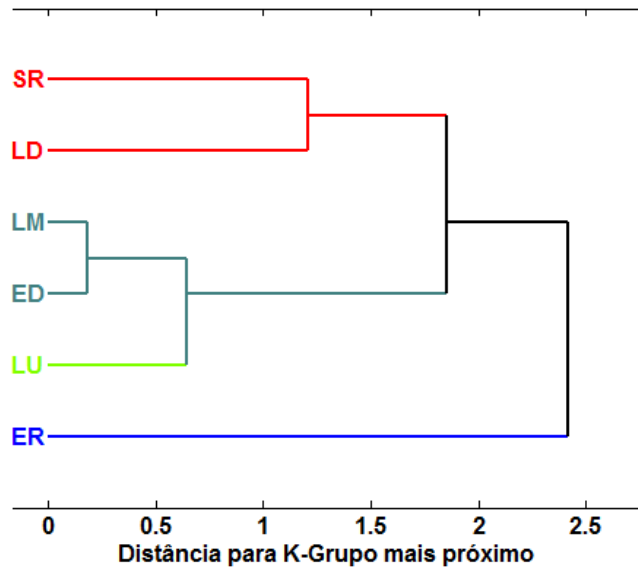


Figura 13 – Escores dos bio-óleos extraídos das respectivas amostras: LD, SR, ED, ER, LU e LM – Montes Claros.

5.4 Caracterização físico-química dos óleos comerciais

As características físico-químicas dos óleos vegetais comerciais foram avaliadas de acordo com o método ASTM. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Características físico-químicas dos óleos comerciais

	Repetição	Óleo de Amendoim	Óleo de Canola	Óleo de Coco	Óleo de Girassol	Óleo de Macaúba	Óleo de Milho	Óleo Misto	Óleo de Soja
Índice de peróxido (meq/1000g)	1	20,38	9,50	3,17	7,99	16,87	4,13	7,92	7,32
	2	21,64	9,85	4,07	8,61	17,99	3,82	8,53	7,58
	3	21,33	9,82	3,47	7,99	17,72	3,82	8,26	6,38
	Média	21,12	9,72	3,57	8,20	17,53	3,93	8,24	7,10
Desvio Padrão	0,65	0,19	0,46	0,35	0,59	0,18	0,30	0,63	
Acidez (%)	1	0,63	0,39	0,47	0,71	7,53	0,79	0,53	0,76
	2	0,64	0,52	0,62	0,71	7,64	0,63	0,53	0,76
	3	0,79	0,40	0,62	0,84	7,64	0,63	0,57	0,90
	Média	0,69	0,43	0,57	0,75	7,60	0,68	0,54	0,80
Desvio Padrão	0,09	0,07	0,08	0,07	0,06	0,09	0,03	0,08	
Índice de iodo (g I ₂ /100g)	1	98,07	114,57	15,08	123,07	56,08	109,09	110,10	125,67
	2	97,99	114,88	15,14	122,99	56,04	109,11	110,07	125,71
	3	98,04	114,39	15,09	123,04	56,05	109,11	109,99	125,70
	Média	98,03	114,61	15,10	123,04	56,06	109,10	110,05	125,70
Desvio Padrão	0,04	0,25	0,03	0,03	0,02	0,01	0,05	0,02	
Índice de Refração (nD%)	1,47	1,47	1,45	1,47	1,48	1,47	1,47	1,47	
Densidade (g/mL)	0,91	0,91	0,91	0,92	0,79	0,92	---	0,92	

O índice de peróxido de uma amostra está relacionado ao grau de oxidação dos óleos. Ele mede a quantidade de peróxidos (em miliequivalente por 1000g de amostra) que ocasionam a oxidação com iodeto de potássio em solução de ácido acético e clorofórmio. De acordo com a ANVISA, o valor deste índice deve ser de no máximo 10 meq/1000g. Podemos observar na Tabela 6 que os óleos de amendoim e macaúba obtiveram um índice de peróxido maior que o determinado pela Anvisa. Isso significa que os óleos estavam parcialmente degradados. A presença de elevados valores do índice de peróxido mostra que o óleo pode ter recebido um tratamento inadequado, favorecendo a oxidação de seus ácidos graxos. Alguns fatores podem influenciar na degradação dos óleos, com temperatura, luz, entre outros (MELO, 2010; ALMEIDA *et.al*, 2011).

Como relação ao índice de acidez, podemos dizer que corresponde à quantidade (em miligramas) de base (KOH ou NaOH) necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em 1g de gordura. Os óleos refinados podem ter acidez de até 3% de acordo com a ANVISA. Observamos então na Tabela 5, que o único óleo que não está dentro dos padrões foi o óleo de macaúba. Isso pode indicar um inicial estágio de decomposição do óleo, ou seja, ocorre um aumento da quantidade de ácidos graxos livres presentes na amostra. O índice de acidez pode ser influenciado pela luz, umidade, tempo de armazenamento, colaborando para o processo de decomposição dos óleos (MELO, 2010; ALMEIDA *et.al*, 2011).

O índice de iodo indica a quantidade de iodo (em gramas) necessária para saturar ácidos graxos poli-insaturados presentes em 100g de óleo. Quanto maior a quantidade de insaturações maior capacidade de absorção de iodo pelo óleo. De acordo com a Tabela 5, o óleo de coco é o óleo que possui menos insaturações, ou seja, é o óleo mais saturado. Isso pode ser comprovado pela sua textura à temperatura ambiente (pastoso). Todos os óleos obtiveram o índice de iodo de acordo com as especificações da ANVISA (LEAL, 2008).

Foram feitos espectros no infravermelho em todos os óleos com o intuito de se comparar as características dos mesmos com o bio-óleo extraído do biossólido de esgoto. A Figura 14 mostra os resultados obtidos

Observamos na Figura 14, que todos os óleos são compostos pelos mesmos grupos funcionais. O primeiro pico observado está na região entre 2900 e 2800 cm^{-1} correspondente a deformação axial da ligação C-H de alifático (CH_2 e CH_3). Na região entre 1750 e 1600 cm^{-1} uma banda de absorção correspondente à deformação axial da ligação C=O de ésteres. Confirma-se o grupo funcional dos ésteres pela absorção intensa em 1180 cm^{-1} e na região próxima a 700 cm^{-1} observamos algumas bandas correspondentes a deformação angular de cadeia do $(\text{CH}_2)_n$ (LOPES, 2004).

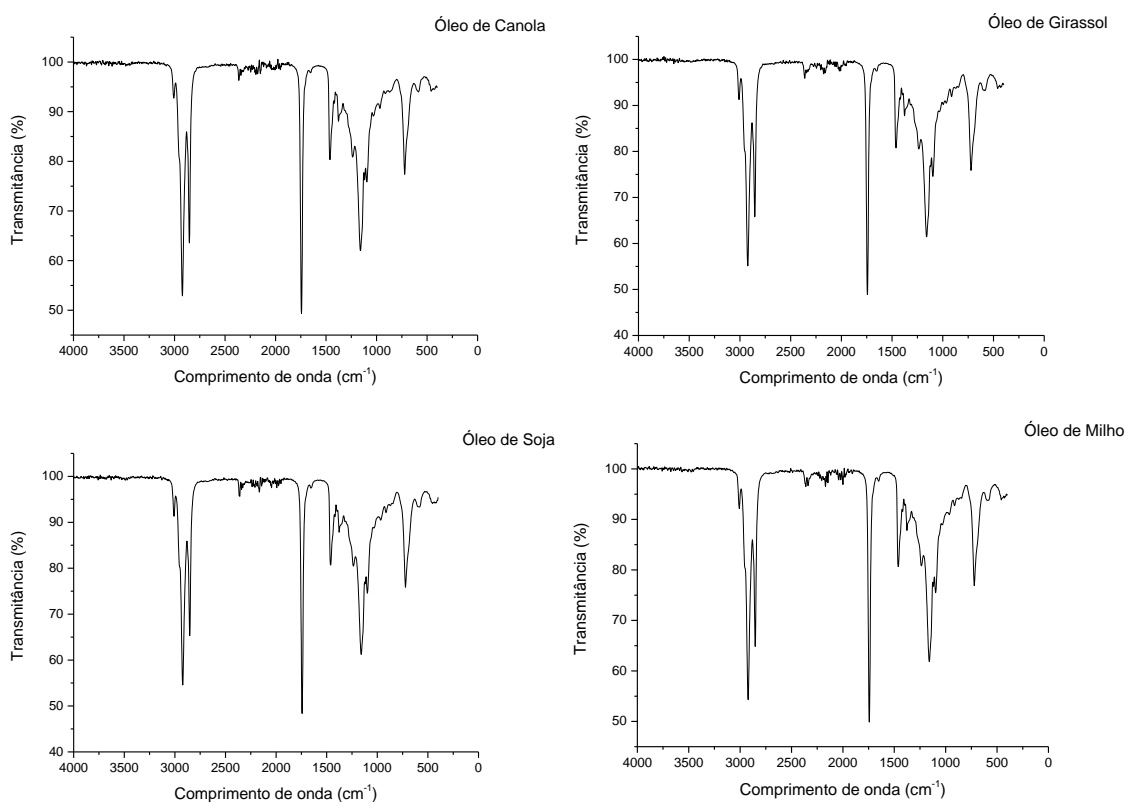


Figura 14: Espectros na região do infravermelho dos óleos comerciais

Comparando-se os espectros da Figura 11 e da Figura 14, podemos perceber que somente a Figura 11d apresenta algumas bandas semelhantes. Dessa forma, podemos afirmar que a composição química do bio-óleo extraído e dos óleos comerciais em nada se assemelha. Isso é comprovado pelas Figuras 15 e 16.

Os espectros também foram comparados usando análise multivariada, ACP e AHA. Na ACP com três componentes principais acumulou cerca de 95,52% da variância total, o que significa dizer que a maioria da informação que o sistema tem para classificar as amostras estão acumulados nestas componentes. Desta forma é nítida a formação de dois grupos distintos, entre as amostras de óleos comerciais e as amostras de óleos extraídos dos lodos, tanto de Serro quanto de Montes Claros.

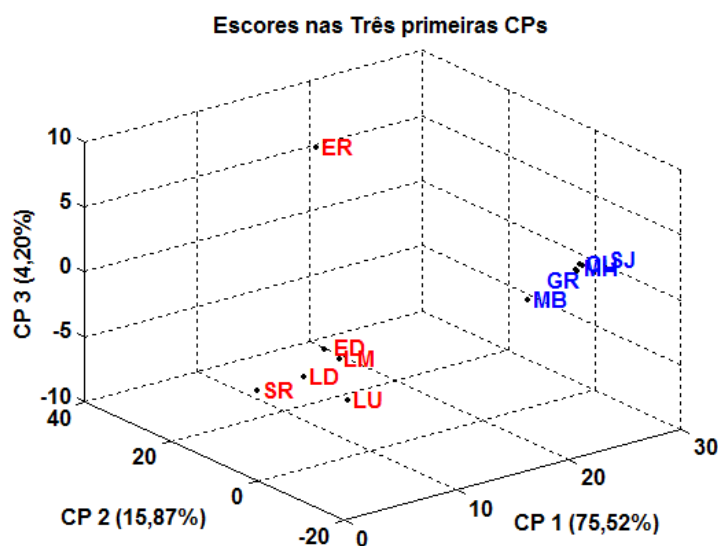


Figura 15: Escores dos bio-óleos extraídos das respectivas amostras: Lodo Descartável (LD), Saída de Reator (SR), Escuma Descartável (ED), Escuma do Reator (ER), Lodo Úmido (LU) e Lodo Descartável (LM) – Montes Claros e Óleo de Girassol (GR), Óleo de Soja (SJ), Óleo de Milho (MH) e Óleo de Canola (CL).

O dendograma mostrado na Figura 16, mostra a confirmação dos grupos formados, diferenciando as amostras de óleo comercial e óleo extraído do lodo de esgoto.

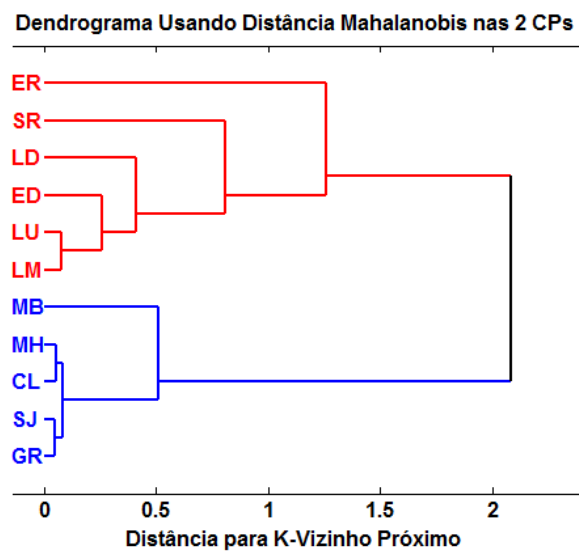


Figura 16: Dendrograma de agrupamento dos bio-óleos extraídos das respectivas amostras: Lodo Descartável (LD), Saída de Reator (SR), Escuma Descartável (ED), Escuma do Reator (ER), Lodo Úmido (LU) e Lodo Descartável (LM) – Montes Claros e Óleo de Girassol (GR), Óleo de Soja (SJ), Óleo de Milho (MH) e Óleo de Canola (CL).

6 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos, pode-se afirmar que as amostras de biossólido podem ser utilizadas como fontes de energia, pois todos os materiais que a compõem (material sólido, líquido ou gasoso) são úteis de alguma forma no uso como fontes alternativas de energia. De maneira geral, as características físico-químicas das amostras de biossólido comprovam seu potencial energético para geração alternativa de energia.

Os espectros na região do infravermelho mostraram os principais grupos que compõem os ácidos graxos extraídos das amostras de biossólido. De forma geral, observa-se que a composição básica dos bio-óleos extraídos não pode ser comparada aos óleos comerciais, pois, as bandas observadas nos espectros de infravermelho não se assemelham. Os bio-óleos são formados principalmente por carbonos alifáticos, carbonila proveniente de éster e grupos S-H. Esses grupos são devidos às características essenciais de cada lodo, ao tratamento feito em cada amostra e, principalmente, pela constituição específica de cada amostra de acordo com o local onde foram coletadas. Isso reflete na diferença notada pela análise multivariada tanto na aplicação de ACP e AHA, sendo devido a alguns compostos que podem existir na constituição principalmente nos óleos extraídos do lodo de esgoto. Essa diferença foi notada com a formação de dois grupos distintos.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAM, C., KLEY, G., SIMON, F.G. Thermal treatment of municipal sewage sludge aiming at marketable P-fertilisers. **Mater. Trans.** 48 (12), 3056-3061. 2007.

ALMEIDA, J. K. P.; NUNES, G. P.; TEIXEIRA, C. C. M.; RODRIGUES, D. P.; MELO, J. R. Caracterizações físico-químicas de óleos vegetais utilizados para produção de biodiesel com metodologias alternativas simples. ENEGEP, Belo Horizonte. 2011.

ANDERSON, M. Encouraging prospects for recycling incinerated sewage sludge ash (ISSA) into clay-based building products. **J. Chem. Technol. Biotechnol.** 77, 352–360. 2002.

ANDREOLI, C. V.; PEGORINI, E. S. Proposta de roteiro para elaboração de Planos de Distribuição de Lodo. In: SEMINÁRIO SOBRE GERENCIAMENTO DE BÍOSSÓLIDOS DO MERCOSUL, 1998. Anais... Curitiba, 1998.

APPELS, L. *et al.* Peracetic acid oxidation as an alternative pre-treatment for the anaerobic digestion of waste activated sludge. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 4124-4130, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. NBR 10004: 2004. 71 p.

ASTM D 1762-64. American Society for Testing and Materials. (Reapproved 1977).

ASTM D 2415-66. Standard Test Method for ash Determination. 1986.

ASTM D 3173-85. Standard Test of Humidity. 1985.

ASTM D 3286-66. Standard Test Method for the Gross Calorific Power Value by Bomb Calorimeter. 1986.

BERMAN, N.A. Brick: an innovative sludge solidification process. **Master on Science Project**, Mary land University (USA). 1982.

BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. Impacto ambiental do uso do lodo de esgoto. Jaguariuna, SP: Embrapa Meio Ambiente, 2000. 312p.

BIAŁOWIEC, A., JANCZUKOWICZ, W., KRZEMIENIEWSKI, M. Possibilities of management of waste fly ashes from sewage sludge thermal treatment in the aspect of legal regulations (Możliwości zarządzania popiołami po termicznym unieszkodliwianiu osadów ściekowych w aspekcie regulacji prawnych). **Ann. Set Environ. Prot.** 11, 959-971 (in Polish). 2009.

BITTENCOURT, S.; SERRAT, B. M.; AISSE, M. M.; GOMES, D. Sewage sludge usage in agriculture: a case study of its destination in the Curitiba metropolitan region, Paraná, Brazil. **Water Air Soil Pollut.** 225:2074. 2014.

BITTON, G. **Wastewater microbiology**. New York: Ed. Wiley, 2001.

BOROWSKI, H. C. et al. Análise de um modelo de cogeração a partir de resíduos sólidos urbanos. *Revista de Tecnologia*, v. 23, n. 1, p. 26-27, 2002.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. 2006. Resolução CONAMA nº 375, de 29 de agosto de 2006. Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário. www.mma.gov.br/port/conama/res/res06/res37506.pdf. Acessado 17 Mai 2015.

CAO, Y.; PAWLOWSKI, A. Sewage sludge-to-energy approaches based on anaerobic digestion and pyrolysis: Brief overview and energy efficiency assessment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 16, 1657– 1665. 2012.

CASSINI, S. T. **Digestão de resíduos orgânicos e aproveitamento do biogás**. Rio de Janeiro: ABES, 2003

CHEN, Y., CHENG, J.J., CREAMER, K.S. Inhibition of anaerobic digestion process: a review. **Bioresour. Technol.** 99, 4044–4064. 2008.

CLARA, M.; STRENN, B.; GUNS, O.; MATINEZ, E.; KREUZINGER, N.; KROISS, H. **Water Res.** 2005, 39, 4797.

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

DAMARTZIS, T.; ZABANIOTOU, A. Thermo chemical conversion of biomass to second generation biofuels through integrated process design — A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. 2010.

DEVANT, M.; CUSIDÓ, J. A.; SORIANO, C. Custom formulation of red ceramics with clay, sewage sludge and forest waste. **Applied Clay Science**, 53, 669–675. 2011.

DONATELLO, S., CHEESEMAN, C.R. Recycling and recovery routes for incinerated sewage sludge ash (ISSA): a review. **Waste Manag.** 33 (11), 2328-2340. 2013.

EI-HAMOURI, B. HANDOUF, A.; MEKRANE, M.; TOUZANI, M. Use of wastewater for crop production under arid and saline conditions: yield and hygienic quality of the crop and soil contaminations. **Water Science and Technology**, Oxford, v.33, n.10-11, p.327-34, 1996.

FANG, P.; TANG, ZJ.; HUANG, JH.; CEN, CP.; TANG, ZX; CHEN, XB. Using sewage sludge as a denitration agent and secondary fuel in a cement plant: A case study. **Fuel Processing Technology**, 137, 1–7. 2015.

FAVARETTO, N.. Efeito do lodo de esgoto na fertilidade do solo e no crescimento e produtividade do milho (*Zea mays* L.). **Brazilian Archives of Biology and Technology**, 40(4), 836–847. 1997.

FERNANDES, J. O. Estudos de melhorias do processo de aproveitamento de resíduos do tratamento de esgotos sanitários para geração de biocombustíveis. Monografia (Bacharel em Engenharia Química). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 2010.

FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S.; VOLPE, P. L. O. Quimiometria I: Calibração Multivariada, um Tutorial. **Química Nova**, v. 22, n.5, p. 724-731, 1999.

FONTES, I.; AZUARA, M.; GEA, G.; MURILLO, M. B. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**. 184–191. 2009.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA L. T.; DURÁN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química nova**, 23(4). 2000.

FRITZ, A. G. N. C., VIEIRA. G. E. G., JÚNIOR. R. K. S. Reaproveitamento e caracterização do lodo de esgoto para produção de energia renovável. **Biomassa & Energia**, v. 4, n. 2, p. 121-130, 2011.

FYTILI D., ZABANIOTOU A. Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods – a review. **Renew Sust Energ Rev**;12:116–40. 2008.

GASCÓ, G; CUETO, M. J; MÉNDEZ, A. **J. Anal. Appl. Pyrolysis** 80 (2007) 496–501.
GASPAR, P. M. F. Pós-tratamento de efluentes de reator UASB em sistema de lodos ativados visando remoção biológica de nitrogênio associada à remoção físico-químico de fósforo. 2003. 239 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

GEYER, A. L. B. Contribuição ao estudo da disposição final e aproveitamento das cinzas de lodo das estações de tratamento de esgotos sanitários como adição ao concreto. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2001.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. v. 1: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos, 3. ed. São Paulo: IMESP, 1985.

JINDAROM, C., MEEYOO, V., KITIYANAN, B., RIRKSOMBOON, T. & RANGSUNVIGIT, P. "Surface characterization and dye adsorptive capacities of char obtained from pyrolysis/gasification of sewage sludge". **Chem. Eng. Journal** 133, p. 239-246. 2007.

JOSHUA, W. D.; MICHALK, D. L.; CURTIS, I. H.; SALT, M.; OSBORNE, G. J. The potential for contamination of soil and surface waters from sewage sludge (biosolids) in a sheep grazing study, Australia. **Geoderma**; 1998.

KHIARI, B.; MARIAS, F.; ZAGROUBA, F.; VAXELAIRE, J. Analytical study of pyrolysis process in wastewater treatment pilot station. **Desalination**, p.167, 39-47, 2004.

LEAL, E. R. M. Aplicação do processo de pirólise lenta ao lodo de esgoto adicionado de óxido de cálcio e ferro para obtenção de bioóleo combustível. Dissertação de Mestrado. Universidade federal do tocantins. Palmas, 2010.

LEAL, R. V. P. Avaliação metrológica de métodos para determinação do índice de iodo em biodiesel B100. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2008.

LEUNG, D. Y. C.; WU X., LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**. 2009.

LIU, Z.; RUAN, Z.; XIAO, Y. TANG, Y. J.; LIAO, W.; LIU, Y. Integration of sewage sludge digestion with advanced biofuel synthesis. **Bioresource Technology** 132. 166–170. 2013

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Quim. Nova**, Vol. 27, No. 4, 670-673, 2004

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

LUQUE DE CASTRO, M. D.; GARCÍA-AYUSO, L. E.; **Anal. Chim. Acta**, 1998, 369, 1.

MANARA, P.; ZABANIOTOU, A. Towards sewage sludge based biofuels via thermochemical conversion – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 16, 2566– 2582. 2012.

MARA. D., CAIRNCROSS. S. Guidelines for the safe use of wastewater and excreta in agriculture and aquaculture: Measures for public health protection. **Geneva: World Health Organization**, 187 p.1989.

MELO, M. A. M. F. Avaliação das Propriedades de Óleos Vegetais visando a Produção de Biodiesel. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa. 2010.

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

MENENDEZ J. A.; INGUANZO M.; PIS J. J. Microwave-induced pyrolysis of sewage sludge. **Water Res**;36:3261–4. 2002.

METCALF E EDDY, INC. Wastewater engineering: Treatment, disposal and reuse, Ed. McGraw-Hill, New York, 1334 p. 2002.

MOCELIN, C. Pirólise de lodo de esgoto sanitário: produção de adsorvente e óleos combustíveis. Dissertação (Engenharia Mecânica e de Materiais). Universidade Tecnológica Federal Do Paraná, Curitiba, 2007.

MOHAMED, B.; FRÉDÉRIC, G.; LAURENCE; A-S., MOHAMMED, B.; LOTFI, A.; BADR, A-S. Sewage sludge application in a plantation: Effects on trace metal transfer in soil-plant-snail continuum. **Science of the Total Environment** 502; p. 309–314. 2015.

MOSQUERA-LOSADA, M. R.; LOPEZ-DIAZ, L.; RIGUEIRO-RODRIGUEZ, A. Sewage sludge fertilisation of a silvopastoral system with pines in northwestern Spain. **Agrofor Syst**; 2001.

OLIVEIRA, J. P. Estudo da geração de biodiesel a partir de resíduos oleosos do saneamento ambiental. Dissertação (Mestrado em Engenharia ambiental). Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.

OZÇIMEN, D.; ERSOY-MERIÇBOYU, A. Characterization of biochar and bio-oil samples obtained from carbonization of various biomass materials. **Renewable Energy**. 1319–1324. Istanbul. 2010.

PANSWAD, T.; ANAN, C.; *Wat. Res.* 1999, 33, 1165.

PAULINO, R. C.; CASTRO, E. A.; THOMAZ-SOCCOL, V. Tratamento anaeróbio de esgoto e sua eficiência na redução da viabilidade de ovos de helmintos. **Rev. Soc. Bras. Med. Trop.** vol.34. Uberaba, 2001.

PEDROZA, M. M. Balanço energético da pirólise de lodo de esgoto: uma abordagem das propriedades termodinâmicas do processo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 18, 2010, Foz do Iguaçu. Anais... Foz do Iguaçu, 2010.

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

PEDROZA, M. M.; VIEIRA, G. E. G.; SOUSA, J. F. Características químicas de lodos de esgotos produzidos no Brasil. **Revista Aidis de Ingeniería y Ciencias Ambientales: Investigación, desarrollo y práctica**. Vol. 4, No. 2, 35 – 47. 2 de Diciembre de 2011.

PEDROZA, M.M.; VIEIRA, G.E.G.; SOUZA, J.F.; PICKER, A.C.; LEAL, E.R.M.; MILHOMEM, C.C. Produção e tratamento de lodo de esgoto – uma revisão. **Revista Liberato**, Novo Hamburgo, v.11, n.16, p. 89-188, 2010.

PEREIRA, K. L. A. Estabilização de um solo com cimento e cinza de lodo para uso em pavimentos. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia Civil). UFRN. Natal, 2012.
Pighinelli, A. L. M. T. ; Boateng, A. A.; Mullen, C. A.; Elkasabi, Y. Evaluation of Brazilian biomasses as feedstocks for fuel production via fast pyrolysis. **Energy for Sustainable Development**. 42–50. 2014.

SANTOS, A. D. Estudo das possibilidades de reciclagem dos resíduos de tratamento de esgoto da região metropolitana de São Paulo. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Construção Civil). São Paulo. 2003.

SENA, R. F. Avaliação da biomassa obtida pela otimização da flotação de efluentes da indústria de carnes para geração de energia. 2005. 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2005.

SHEN, L.; ZHANG, D. K. An experimental study of oil recovery from sewage sludge by low-temperature pyrolysis in a fluidized-bed. **Fuel**. 82:465–72. 2003.

SILVA, J. E.; RESCK, D. V. S.; SHARMA, R. D. Alternativa agrônômica para o biossólido da CAESB: I. Efeito na produção de milho e na adição de metais pesados em Latossolo de cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 26(2), 487–495. 2002.

SMEDES, F.; **The Analyst**, 1999, 36, 1711.

SMOL, M.; KULCZYCKA, J.; HENCLIK, A.; GORAZDA, K.; WZOREK, Z. The possible use of sewage sludge ash (SSA) in the construction industry as a way towards a circular economy. **Journal of Cleaner Production**, 95, 45-54. 2015.

TALEBIAN-KIAKALAEH, A.; AMIN, N. A. S.; MAZAHERI, H. A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. **Applied Energy**. 2012.

THOMAZ-SOCCOL, V. Indicadores de Poluição/Métodos convencionais e moleculares de detecção. in: I Seminário Nacional de Microbiologia Aplicada ao Saneamento. Vitória, 1:34-39, 2000.

THOMAZ-SOCCOL, V.; PAULINO, R.C. Riscos de contaminação do agrossistema com parasitos pelo uso do lodo de esgoto. In: Bettioli, Camargo (eds) Impacto ambiental do uso

agrícola do lodo de esgoto, 1ª edição, Empresa Brasileira de Pesquisa-Meio Ambiente, Jaguariúna, p. 245-258, 2000.

VAN HAANDEL, A. C.; ALEM SOBRINHO, P. Produção, composição e constituição de esgoto. In: **Biossólidos – Alternativas de Uso de Resíduos de Saneamento**. Rio de Janeiro: ABES, 2006. 417p.

VAN HAANDEL, A.; CAVALCANTI, P. F. F. Geração e Composição de Lodo em Sistemas de Tratamento de Esgotos Sanitários. In: ANDREOLI, C. V (Coord). Resíduos sólidos do saneamento: processamento, reciclagem e disposição final. Rio de Janeiro: RiMa, ABES, 2001, cap 1. p. 282. Projeto Prosab.

VAN HAANDEL, A.C. "Improved performance and increased applicability of waste stabilization ponds by pretreatment in UASB reactor". **Water Sci. Technol.** 33(7), p. 147–156, 1996.

VIEIRA, G. E. G. Fontes alternativas de energia: processo aperfeiçoado de conversão térmica. 2004. 181 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, 2004.

VIEIRA, G. E. G., PEDROZA, M. M., SOUSA, J. F., PEDROZA, C. M. O Processo de Pirólise como Alternativa para o Aproveitamento do Potencial Energético de Lodo de Esgoto – Uma Revisão, **Revista Liberato**, 12, 81-95. 2011.

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. **Revista Liberato**, Novo Hamburgo, v. 15, n. 23, p. 01-104, jan./jun. 2014.

VOGEL, C., ADAM, C. Heavy metal removal from sewage sludge ash by thermochemical treatment with gaseous hydrochloric acid. **Environ. Sci. Technol.** 45 (17), 7445-7450. 2011.

VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. Volume I. 3ª edição. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia de Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Geral. 2005.

VON SPERLING, M.; ANDREOLLI, C. V.; FERNANDES, F. Lodo de esgoto: tratamento e disposição final. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG/ Companhia de Saneamento do Paraná. Belo Horizonte, 2001. 484 p.

WILSON, G. J.; KHODADOUST, A. P.; SUIDAN, M. T.; BRENNER, R. C.; ACHESON, C. M.; **Wat. Sci. Tech.** 1998, 38, 9.

ZHENG, G.; KOZIN´SKI, J. A. Thermal events occurring during the combustion of biomass residue. **Fuel**, v. 79, n. 2 , p. 181-192, 2000.