



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS QUÍMICAS
E BIOLÓGICAS**

**PROPOSTA DE GERENCIAMENTO DE LODOS DE ESGOTOS POR
PROCESSO TERMOQUÍMICO**

Lyvia Nara Barroso Menezes

Orientador: Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez

Brasilia- DF, abril de 2022

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS QUÍMICAS E
BIOLÓGICAS

PROPOSTA DE GERENCIAMENTO DE LODOS DE ESGOTOS POR
PROCESSO TERMOQUÍMICO

Lyvia Nara Barroso Menezes

Orientador: Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez

Brasilia- DF, abril de 2022

Dedico este trabalho aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a minha família: meus queridos pais, que durante esse processo me acolheram e me ensinaram tanto! A minhas irmãs pela preocupação e amor infinito, ao meu irmão e meu cunhado querido. A meus sobrinhos pela leveza e alegria.

Ao Professor Paulo Suarez pela parceria de longa data, por ter aberto as portas de seu laboratório e ter me concedido o melhor que o Instituto de Química poderia me oferecer; à professora Grace por sua contribuição no fim dessa jornada.

A todos os meus colegas de UNB, LMC, EngBIOCAT e LITMO em especial à Kelly, que se tornou uma amiga pra vida, me ensinando que, mesmo num ambiente tão competitivo, como o mundo acadêmico, ainda existe carinho e generosidade. Um obrigado especial a Helena Augusta, Fernandinho, DVD, Otávio, Gabriela e João Vitor, meu aluno de Iniciação Científica.

A meus amigos queridos Erica, Robson, William, Gecilene, Aline, Suzana, Deborah, Nadya, Poliana, Raphael, Marise, Rodrigo por enxergarem algo que eu mesma não conseguia ver. Obrigada pelo apoio incondicional e pelo incentivo na caminhada.

À Caesb, em especial, à gerência e superintendência da POE e à Escola Corporativa, por acreditarem na importância deste trabalho. A meus colegas de trabalho pela amizade e parceria.

Ao professor Konstantinos Moustakas, pelo aprendizado e acolhimento na escola de verão de resíduos sólidos.

Aos queridos Murilo, Suzane, Catarina e Julia.

A meu amigo Romino (*in memoriam*), entusiasta da vida e do saneamento.

À CAPES, CNPQ e FAP-DF pelo suporte e financiamento à pesquisa.

*Ah, eu quero te dizer
Que o instante de te ver
Custou tanto penar
Não vou me arrepender*

*Só vim te convencer
Que eu vim pra não morrer
De tanto te esperar*

*Eu quero te contar
Das chuvas que apanhei
Das noites que varei
No escuro a te buscar*

*Eu quero te mostrar
As marcas que ganhei
Nas lutas contra o rei
Nas discussões com Deus*

*E agora que cheguei
Eu quero a recompensa
Eu quero a prenda imensa
Dos carinhos teus.*

Sem fantasia, Chico Buarque.

RESUMO

Lodos de Esgotos têm se tornado um grande desafio ambiental pois são produzidos em grande escala e ainda possuem destinação final incerta. Neste trabalho, o lodo primário (PS), secundário (SS) e terciário (TS) foram pirolisado a 450°C. SS e TS apresentam similaridades nos teores de matéria volátil (73,44/72,8 %), carbono fixo (9,31/ 7,19%), cinzas (17,25/19,95%), poder calorífico (18,70/18,48 MJ.kg⁻¹), razão de combustibilidade (0,13 / 0,10) e fração O/C (0,49/ 0,50). PS possui elevado teor de cinzas tanto no lodo bruto quanto no biochar (35,26% e 59,96%). Dados de XRF/EDX revelam a ausência de metais potencialmente tóxicos em todas as amostras. PS, apresenta maior concentração de metais alcalinos e alcalinos terrosos (K=2,78 mg.kg⁻¹, Ca e Mg= 3,34 e 2,68 mg.kg⁻¹, respectivamente), ferroaluminossilicatos (Fe= 5,56 mg.kg⁻¹, Al= 4,95 mg.kg⁻¹, Si=6,70 mg.kg⁻¹) e fósforo (P=6,54 mg.kg⁻¹). Os perfis de combustão demonstram que o estágio de devolatilização dos lodos brutos ocorreu entre 148–391°C e dos biochars entre 215–416 °C, devido à combustão de matéria volátil, detritos orgânicos e bactérias. A taxa de conversão de PS, SS e TS foi de 6,76, 6,00 e 5,85 %.min⁻¹, respectivamente ao passo que o rendimento sólido de PSB, SSB e TSB apresentou menor perda, 4,53, 6,09 e 7,96% respectivamente. Há maior reatividade dos lodos brutos (SS>TS>PS) que dos biochars (PSB>TSB>SSB). Os biochars possuem desempenho de ignição, eficiência de burnout e índice de combustibilidade inferior a lodos brutos, porém são mais estáveis durante a combustão e possuem propriedades similares ao carvão. O teor de óleos e gorduras do PS é 4%, do SS 2,5%. Espectroscopia de Infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear de ¹³C e ¹H de todos os bio-óleos e óleos indicam a presença de carbono sp³, sp², e grupos carbonílicos referentes a ácidos carboxílicos. O trabalho mostrou que a extração de DNA dos lodos *in natura* exige sucessivas etapas de purificação e bastante cuidado no manuseio do material, pois a degradação do DNA ocorre de maneira rápida. Análises dos lodos das Unidades de Gerenciamento da Caesb demonstraram degradação da matéria-prima volátil ao longo dos anos. Lodos das Estações Norte, Gama e Melchior tem potencial para trabalhos futuros em função do teor de carbono e hidrogênio.

Palavras-chave: Lodos de esgotos; Pirólise; Biocombustíveis;

ABSTRACT

Sewage sludge has become a major environmental challenge because it is produced on a large scale and still has uncertain final destination. In this work, the primary (PS), secondary (SS) and tertiary (TS) sludge were pyrolyzed at 450°C. SS and TS show similarities in volatile matter (73.44/72.8%), fixed carbon (9.31/7.19%), ash (17.25/19.95%), calorific value (18.70/18.48 MJ.kg⁻¹), combustibility ratio (0.13 / 0.10) and O/C fraction (0.49/ 0.50). PS has a high ash content both in the raw sludge and in the biochar (35.26% and 59.96%). XRF/EDX data reveal the absence of potentially toxic metals in all samples. PS, has a higher concentration of alkali and alkaline earth metals (K=2.78 mg.kg⁻¹, Ca and Mg= 3.34 and 2.68 mg.kg⁻¹, respectively), ferroalumino-silicates (Fe= 5.56 mg.kg⁻¹, Al=4.95 mg.kg⁻¹, Si=6.70 mg.kg⁻¹) and phosphorus (P=6.54 mg.kg⁻¹). The combustion profiles demonstrate that the devolatilization stage of the raw sludge occurred between 148–391°C and that of the biochars between 215–416 °C, due to the combustion of volatile matter, organic debris and bacteria. The conversion rate of PS, SS and TS was 6.76, 6.00 and 5.85 %.min⁻¹, respectively, while the solid yield of PSB, SSB and TSB showed the lowest loss, 4.53, 6.09 and 7.96% respectively. There is greater reactivity of raw sludge (SS>TS>PS) than of biochars (PSB>TSB>SSB). Biochars have lower ignition performance, burnout efficiency and combustibility index than raw sludge, but are more stable during combustion and have properties similar to coal. The oil and fat content of PS is 4%, of SS 2.5%. Infrared Spectroscopy and Nuclear Magnetic Resonance of ¹³C and ¹H of all bio-oils and oils indicate the presence of carbon sp³, sp², and carbonyl groups referring to carboxylic acids. The work showed that the extraction of DNA from the sludge in natura requires successive purification steps and great care in handling the material, as DNA degradation occurs quickly. Analysis of the sludge from Caesb's Management Units showed degradation of the volatile raw material over the years. Sludges from the Norte, Gama and Melchior stations have potential for future work in terms of carbon and hydrogen content.

Keywords: Sewage sludge; Pyrolysis Biofuel.

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas
ADF- Adensador por Flotação
ADG- Adensador por Gravidade
ASTM - American Standard Testing Methods
ATR- Attenuated Total Reflectance
Caesb- Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal
CDCl₃ - Clorofórmio Deuterado
CDR - Combustível Derivado de Resíduos
CF- Carbono Fixo
Df- Índice de Burnout
Di- Índice de Ignição
DTG - Termogravimetria Derivada
ETE - Estação de Tratamento de Esgotos
ETEB - Norte- Estação de Tratamento de Esgotos Brasília Norte.
EVTE – Estudo de Viabilidade Técnico-Econômica
FA- Fator de Aprimoramento
FRX/EDX- Fluorescência de Raios X Por Energia Dispersiva
FTIR- Fourier Transformed Infrared Spectroscopy
ISO- International Organization for Standardization
MEV- Microscópio Eletrônico de Varredura
Mf- Massa Final Do Biochar
Mi- Massa Inicial
MV- Matéria Volátil
NBR - Norma Brasileira
NOVACAP - Companhia Urbanizadora da Nova Capital do Brasil
OAP - Organismos Acumuladores de Fosfato
ODS- Objetivos do Desenvolvimento Sustentável
OG- Óleos e Gorduras
OGR- Óleos e Gorduras Residuais.
PC- Poder Calorífico
PCR - Polymerase Chain Reaction

PS- Primary sludge- Lodo Primário
PSB- Primary Sludge Biochar- Biochar de Lodo Primário Do PSB
R A- Rendimento aprimorado
RDO- Resíduos Domiciliares
RE- Rendimento Energético
RM- Rendimento de Massa
RMN- Ressonância Magnética Nuclear
RSU- Resíduos Sólidos Urbanos
S- Índice de combustibilidade
SLU- Serviço de Limpeza Urbana
SNIS- Sistema Nacional de Informações sobre o Saneamento
SS- Secondary Sludge- Lodo secundário
SSB- Secondary Sludge Biochar- Biochar de lodo secundário
t- Tempo
Tf- Temperatura de Burnout
tf- Tempo de Burnout
TG- Análise Termogravimétrica
Ti- Temperatura de Ignição
ti- Tempo de Ignição
Tmáx- Temperatura Máxima
TMS- Tetrametisilano
TS- Tertiary Sludge- Lodo terciário
TSB- Tertiary Sludge Biochar- Biochar de lodo terciário
T-Temperatura
WTE - Waste to Energy

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados sobre a geração de lodos nas ETEs do DF referente ao ano de 2015.....	26
Tabela 2 - Análises de Lodo Primário e Secundário	32
Tabela 3 - Faixas de perda de massa a partir da análise de TG/DTA.	33
Tabela 4 - Análise elementar e imediata de lodos primários e secundários	34
Tabela 5 - Análise elementar e imediata de lodos finais	35
Tabela 6 - As análises de parâmetros brutos, finais e de energia para as lodos brutos PS, SS e TS.	44
Tabela 7 - Características de combustível do PSB, SSB e TSB pirolisados a 450°C.	46
Tabela 8 - Parâmetros característicos de combustão de matéria-prima e biochar ...	52
Tabela 9 - Deslocamentos químicos em espectros de RMN de ¹³ C e ¹ H	57
Tabela 10 - EDX UGL 2017,2018,2019	60
Tabela 11 - EDX Melchior, Norte, Gama	62
Tabela 12 - Concentração de DNA em lodos em ng/μL.....	64

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Vista aérea do Aterro Sanitário de Brasília, Aterro Sanitário de Samambaia, ETE Melchior/Samambaia e Unidade de Gerenciamento de Lodos. Fonte: Google maps ³⁶	19
Figura 2 - Vista aérea da estação de tratamento de esgotos Brasília Norte.	20
Figura 3 - Fluxogram do processo geral de tratamento de esgoto	21
Figura 4 - Esquematização de como ocorre o tratamento primário de esgoto. (a) Esquema de um decantador/adensador por gravidade onde as setas vermelhas indicam o sentido da água. Fotos dos decantadores primários da ETE-Norte (b, c e d). Em d) mostra detalhadamente	22
Figura 5 - Reator Biológico a) zona anaeróbia; b) zona anóxica (seta); c) zona aeróbia	22
Figura 6 - a) Decantador Secundário; b) Diversos decantadores secundários presente na ETE-Norte; c) Adensador por flotação, evidenciando como as pás removem o lodo; d) Adensador por flotação.	24
Figura 7 - a) Câmaras de flotação; b) Tanques de Sulfato de alumínio; c) Vertedouro do efluente final.	25
Figura 8 - Estimativa de geração de lodos no distrito Federal no período entre 2017 e 2037	27
Figura 9 - UGL- Unidade de Gerenciamento de Resíduos.....	27
Figura 10 - Esquema da reação global de pirólise de lodos.....	29
Figura 11 - Rendimento de sólido, líquido e gás na reação de pirólise em função da temperatura e taxa de aquecimento.....	31
Figura 12 - Perfil de PCR em gel DGGE. Fonte: (Wan et al., 2011).....	37
Figura 13 - a) Composição final, (b) diagrama de Van Krevelen, (c) SY, EYe HHV, para produtos brutos (SS, PS e TS) e biochar (PSB, SSB e TSB).....	47
Figura 14 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com zoom de 400 e 1000x de a) PS, b) PSB, c) SS, d) SSB, e) TS e f) TSB,	49
Figura 15 - Difractograma de lodos e bio-carvões (de cima para baixo): PS, SS, TS, PSB, SSB e TSB,	50
Figura 16 - Análise termogravimétrica-TG de lodos brutos PS, SS e TS (a) e de bio-carvões PSB, SSB, TSB (b). Análise de Termogravimetria derivada -DTG de lodos brutos DTG PS, SS, TS (c) e bio-carvões PSB, SSB, TSB (d).....	51

Figura 17 - TG/DTG PSO	55
Figura 18 - TG/DTG SSO	56
Figura 19 - FTIR de PSO, SSO, PSBO, SSBO	57
Figura 20 - TG/DTG UGL 2017	59
Figura 21 - TG/DTG UGL 2018	59
Figura 22 - TG/DTG UGL 2019	60
Figura 23 - TG Gama, Melchior, Norte	61
Figura 24 - DTG Gama, Melchior, Norte.....	62
Figura 25 - DRX Norte, Melchior e Gama.....	63
Figura 26 - Gel de agarose das amostras de lodo (da esq para a direita): PS, SS, TS, lodo digerido.....	64
Figura 27 - Gel de agarose após a reação de PCR, Ao centro, os traços brancos representam o marcador de 1kb,Na primeira fileira, foram colocadas as amostras de DNA de lodos com diferentes concentrações (20,30 e 50ng/L) com o par de primer 27F/1492R e na segunda file	65
Figura 28 - 1H NMR espectro do PSO	78
Figura 29 - 1H NMR espectro do SSO	78
Figura 30 - 1H NMR espectro do PSB.....	79
Figura 31 - 1H NMR espectro do SSB.....	79
Figura 32 - 13C NMR espectro do PSO	80
Figura 33 - 13C NMR espectro do SSO	80
Figura 34 - 13C NMR espectro do PSB.....	81
Figura 35 - 13C NMR espectro do SSB.....	81

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVO	16
2.1 OBJETIVO GERAL	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
3 REVISÃO DA LITERATURA	17
3.1 REGULAMENTAÇÃO DE SANEAMENTO E GESTÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS.....	17
3.2 TRATAMENTO DE ESGOTO NO DISTRITO FEDERAL E FORMAÇÃO DE LODOS.....	20
3.3 MANEJO E DESTINAÇÃO DE LODOS DE ETE NO DF	25
3.4 PIRÓLISE APLICADA A LODOS DE ESGOTO	28
3.5 CARACTERIZAÇÃO DE MICRORGANISMOS EM LODOS UTILIZANDO FERRAMENTAS BIOMOLECULARES.....	36
4 MATERIAIS E MÉTODOS	38
4.1 MATÉRIA-PRIMA.....	38
4.2 REAÇÃO DE PIRÓLISE	38
4.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO LODO E BIOCHAR	39
4.4 CARACTERIZAÇÃO ENERGÉTICA DO LODO E BIOCHAR.....	39
4.5 PERFORMANCE DE COMBUSTÃO.....	40
4.6 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO E DO BIO-ÓLEO.....	41
4.7 CARACTERIZAÇÃO LODOS UGL E OUTRAS ETE'S	41
4.8 ANÁLISES DE BIOLOGIA MOLECULAR PARA IDENTIFICAÇÃO DOS MICRORGANISMOS PRESENTES NOS LODOS.....	41
4.9 QUANTIFICAÇÃO DE ÁCIDOS NUCLEICOS COM SPECTRADROP	42
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS LODOS BRUTOS	44
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO BIOCHAR.....	45
5.3 PERFIS DE COMBUSTÃO.....	50
5.4 PERFORMANCE GLOBAL DE COMBUSTÃO	54
5.5 ANÁLISE DE ÓLEOS BIO-ÓLEOS.....	54
5.6 UGL E LODOS DE OUTRAS ETES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	58
5.7 IDENTIFICAÇÃO DOS MICRORGANISMOS PRESENTES NOS LODOS.....	64
6 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	66
7 REFERÊNCIAS	68
ANEXO A	78

1 INTRODUÇÃO

A produção e o uso de biocombustíveis, a universalização do saneamento e o gerenciamento dos resíduos sólidos urbanos são questões ambientais¹ que vêm ganhando cada vez mais relevância pois são frutos de urbanização desenfreada e ensejaram problemas de impacto global como o aquecimento, a poluição dos corpos hídricos por lançamento de esgoto bruto² e o aumento da produção de resíduos sólidos³.

A pandemia de COVID-19 mostrou que há enorme desigualdade em índices de saneamento.⁴ Embora o impacto da emissão de CO₂ tenha diminuído parcialmente durante os anos de 2020 e 2021 em função da diminuição de circulação de pessoas e serviços,⁵ a produção per capita de resíduos cresceu⁶ e a emissão de gases estufa segue bastante elevada⁷ o que requer novas soluções ambientais baseadas numa economia circular, que integre o gerenciamento de resíduos e a produção de energias verdes.⁷

O tratamento do esgoto ocorre por meio de processos físicos (e.g decantação, flotação), químicos (coagulação/floculação) e biológicos⁸ que tem como contrapartida a inevitável produção de lodos de esgoto. O modelo atual de gerenciamento prevê a disposição em aterros sanitários misturado ao lixo comum⁹, o uso controlado em áreas degradadas para recuperação do solo¹⁰ e seu emprego como fertilizante agrícola¹¹ mas novos processos de reuso e aproveitamento energético a partir de resíduos vem se aprimorando.¹²

Atualmente, o custo de gestão de lodos pode representar até 50% do custo total do tratamento do efluente¹³ e sua produção cresce a cada ano.¹⁴ Na China, por exemplo, cerca de 29,6 milhões de toneladas são produzidas ao ano, nos Estados Unidos, cerca de 65 milhões de toneladas¹⁵ e no Brasil, 0,372 milhões toneladas.¹⁶

Esse valor é muito inferior ao dos demais países em função dos lamentáveis índices de saneamento no país. Segundo dados do Sistema Nacional de Informações sobre o Saneamento, SNIS¹⁷, em 2020, 55% da população tem o esgoto coletado e somente metade é tratado(50,8%). Entretanto, ainda que pareça pouco, é importante repensar a destinação do lodo e de toda a cadeia de resíduos sólidos no Brasil devido a maneira como vem sendo gerenciados.¹⁸

A capital do Brasil, Brasília, destaca-se nacionalmente pelo seu padrão de

universalização do saneamento. A Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal (CAESB), empresa pública de economia mista, atende uma população de cerca de 3 milhões, fornecendo água potável para 99% e coleta e de esgoto de 90,9%, dos quais 100% são tratados, segundo o Painel de Saneamento do Brasil, 2020¹⁹. Segundo o Plano Distrital de Saneamento Básico cerca de 124 mil m³/ano de lodo de esgoto são produzidos anualmente, e segundo a CAESB, o custo de gerenciamento em 2021 foi de R\$ 86/tonelada. Estima-se que esse número chegue a 175 a 185 mil m³/ano em 2037.

A empresa vem enfrentando desafios quanto à disposição adequada desse resíduo e possui uma Unidade de Gerenciamento de Lodo, local de armazenamento e higienação de lodos para posterior emprego em recuperação ambiental de áreas degradadas e disposição em solos agrícolas.

Porém é necessário repensar a reciclagem de recursos através da agregação de valor e reutilização dos subprodutos formados por processos sanitários. O Saneamento Sustentável, baseado no conceito de Saneamento Ecológico (EcoSan) que integra novas diretrizes ecológicas e ambientais e requer processos economicamente viáveis, socialmente aceitáveis, institucionalmente apropriados e tecnicamente flexíveis, preservando os recursos naturais para esta e as futuras gerações.²⁰ O emprego de tecnologias mais avançadas para o gerenciamento de subprodutos de sistemas de saneamento é urgente, uma vez que os problemas ligados à disposição em aterros, incineração e compostagem são bastante conhecidos tais como a liberação de gases estufa e maus odores.²¹ Nesse contexto, tratamentos termoquímicos como a pirólise são considerados promissores por produzir energia limpa e agregar valor a esse rejeito.²²

A reação da pirólise apresenta diversas vantagens em comparação com a incineração²³ como a destruição de patógenos, a fixação de metais, a redução da produção de Gases de Efeito Estufa (GEE) e a recuperação de energia.²⁴ A pirólise é considerada promissora pois converte esse resíduo em energia limpa e em potenciais produtos químicos de alto valor agregado. Este trabalho estudou a reação de pirólise aplicada a lodos de esgoto da Estação de Tratamento de Esgotos Norte (ETE-Norte), em Brasília-DF, que pertence à CAESB, com foco na produção de energia.

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi propor o uso da pirólise como uma alternativa tecnológica para o gerenciamento de lodos de esgoto no DF avaliando os produtos formados após o processo termoquímico.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar os lodos primário, secundário, terciário provenientes da ETE Norte.
- Caracterizar óleos e gorduras extraídos dos lodos brutos secos.
- Definir as condições reacionais e avaliar o rendimento dos produtos obtidos a partir da reação de pirólise convencional.
- Caracterizar o biochar e compará-lo à caracterização dos lodos brutos.
- Caracterizar o bio-óleo e compará-lo com óleos e gorduras extraídos dos lodos brutos secos.
- Estimar o potencial energético de combustão dos lodos brutos e biochar por meio de ensaio termogravimétrico.
- Identificar a comunidade microbiana presente nos lodos por meio de ferramentas de Biologia Molecular.
- Caracterizar os lodos de esgoto armazenados na Unidades de Gerenciamento de lodos da CAESB dos anos 2017, 2018 e 2019.
- Caracterizar lodos desidratados das ETE-Norte, Gama e Melchior como proposta para trabalhos futuros.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 REGULAMENTAÇÃO DE SANEAMENTO E GESTÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS

Os problemas relacionados à gestão dos resíduos sólidos e a universalização do saneamento é uma questão histórica e tem gerado danos à saúde pública e ao meio ambiente. Diversas conferências das Nações Unidas versam sobre temas de Meio Ambiente e recentemente, o Acordo do Clima de Paris trouxe à tona a Agenda 2030, com metas mais rigorosas,²⁵ para o cumprimento dos 17 Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (ODS). Especificamente, ODS 7- sobre Energia limpa e acessível- propõe iniciativas globais que visem garantir acesso à energia barata,²⁶ confiável, sustentável e renovável para todos e o ODS 6 – sobre Água Potável e Saneamento- impõe um maior empenho global²⁷ para garantir a disponibilidade e manejo sustentável da água e saneamento para todos.

O Brasil avança a passos lentos nestes temas e uma política pública voltada para o saneamento básico emergiu somente em 2007 com a promulgação da Lei Federal nº 11.445/07²⁸ estabelecendo as diretrizes da Política Nacional do Saneamento Básico e em 2020, a Lei nº 14026²⁹ aprovou um novo marco do saneamento, com metas mais rígidas para a universalização desse serviço no Brasil³⁰ mas recebida com bastante descrédito por uma parcela da população³¹ visto que o serviço pouco evoluiu ao longo dos anos^{32,33} e ainda é bastante precários nas regiões Norte e Nordeste.

No que se refere aos resíduos sólidos, a Lei Federal nº 12.305 foi sancionada em 2010, e instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS)³⁴ e segue as seguintes diretrizes:

- Proteção da saúde pública e da qualidade ambiental;
- Coleta e manejo seletivos de resíduos sólidos;
- Estímulo a posturas de não geração, redução, reutilização, reciclagem e tratamento dos resíduos sólidos, bem como disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos;
- Estímulo à adoção de padrões sustentáveis de produção e consumo de bens e serviços;
- Recuperação de áreas degradadas ou contaminadas em decorrência da

disposição inadequada de resíduos sólidos;

Os desafios quanto a gestão de resíduos sólidos domiciliares no Distrito Federal são consideráveis, haja visto que esse já abrigou o Aterro Sanitário do Jóquei, considerado o maior “lixão” da América Latina, que teve suas atividades encerradas oficialmente em 2018, pois se tratava de um local cujas configurações eram inadequadas para deposição de resíduos e rejeitos. Quando em funcionamento, o Aterro do Jóquei causou grandes impactos na esfera ambiental como o risco de contaminação da nascente do Parque Nacional de Brasília em função da percolação de chumbo pelo solo.

A criação do Aterro Sanitário de Brasília (ASB) foi uma alternativa como solução de parte do problema, que foi viabilizada pelo Governo do Distrito Federal, por meio do SLU (Serviço de Limpeza Urbana). A área destinada ao ASB é de aproximadamente 760.000 m²³⁵. O local fica na região de Samambaia-DF e fica nas cercanias da Estação de Tratamentos de Esgotos Melchior e da Unidade de Gerenciamento de Lodos, ambos pertencentes à Caesb.

Segundo o Plano Distrital de Gestão integrada de resíduos sólidos, em todo o DF, a geração per capita de resíduos domiciliares (RDO) é de 0,88 kg.hab⁻¹.dia⁻¹ e o balanço de massa do fluxo de RDO no Distrito Federal oferece uma eficiência global de valorização de 8,50 % em relação ao total de resíduos coletados, sendo deste total 4,3% materiais recicláveis efetivamente destinados ao mercado e 4,2% de composto orgânico.³⁵

O início das operações do Aterro Sanitário de Brasília representou (Figura 1) um importante passo para o início da reversão das condições de disposição inadequada dos resíduos sólidos coletados pelos serviços públicos. Entretanto, medidas complementares ainda são necessárias para uma maior valorização dos resíduos gerados por meio da ampliação e modernização das práticas de coleta seletiva, triagem, compostagem e aproveitamento energético e disposição final de rejeitos.



Figura 1 - Vista aérea do Aterro Sanitário de Brasília, ETE Melchior/Samambaia e Unidade de Gerenciamento de Lodos. Fonte: Google maps³⁶

Um estudo de viabilidade técnico-econômica (EVTE) dos resíduos sólidos domiciliares já está em andamento³⁵ mas não inclui resíduos de saneamento como lodos de esgotos. Novas rotas tecnológicas para a valorização energética de resíduos sólidos urbanos (RSU) foram levantadas pelos órgãos ambientais, mas lamentavelmente não incluem a pirólise térmica, processo promissor para conversão de resíduos em energia, em inglês, *Waste to Energy (WTE)*. No Plano Distrital de Gestão Integrada de resíduos sólidos são reportadas as seguintes possibilidades para o futuro:

- Conversão de rejeitos para CDR - Combustível Derivado de Resíduos;
- Geração de energia pela biodigestão; e
- Utilização de biogás do Aterro Sanitário de Brasília e Aterro do Jóquei.

A conversão de rejeitos em CDR está prevista para ocorrer após 2023, considerando-se uma fração de 5% do total de rejeitos gerados³⁵.

A destinação final dos rejeitos deverá ser a comercialização com empresas que disponham de sistemas de queima de CDR, devidamente licenciados, cuja receita está prevista no EVTE. Já a geração de energia pela biodigestão dependerá da reforma e ampliação das Unidades de Tratamento Mecânico e Biológico e a identificação dos mecanismos de utilização dos gases de digestão da fração orgânica.

A projeção prevê uma conversão de 538.499 toneladas em CDR no período de 20 anos. Nesse cenário, a proposta deste trabalho de pirolisar lodos de esgotos significaria uma alternativa tecnológica inovadora para a valorização de lodos que

sequer foram contemplados no estudo do órgão ambiental. A formação dos lodos, especificamente na ETE que foi usada como estudo de caso para este trabalho, será descrito brevemente a seguir.

3.2 TRATAMENTO DE ESGOTO NO DISTRITO FEDERAL E FORMAÇÃO DE LODOS

O lançamento de esgoto bruto diretamente nos corpos hídricos pode causar um desequilíbrio no ecossistema aquático³⁷ por inserir uma alta carga de nutrientes, afetando suas características físicas, químicas e biológicas, causando a eutrofização³⁸. Sendo assim, um dos principais objetivos do tratamento das águas residuárias é remover a matéria orgânica presente, para então liberá-la nos corpos hídricos, minimizando os impactos ao meio ambiente.

Na margem norte do Lago Paranoá, em Brasília, está localizada a Estação de Tratamento de Esgotos Brasília Norte (ETE Norte) (Figura 2) , que possui vazão média de 550 L/s (47.520 m³/dia) e atende a uma população equivalente de cerca de 260.000 habitantes³⁹ e recebe o efluente gerado pela população da Asa Norte, Lago Norte e Noroeste e Vila Planalto.

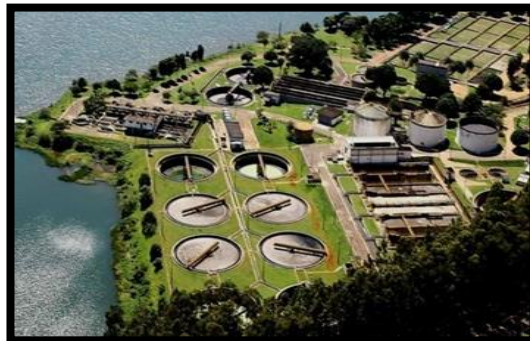


Figura 2 - Vista aérea da estação de tratamento de esgotos Brasília Norte.

Fonte: CAESB

O processo de tratamento compreende 5 etapas, (Figura 3):

- tratamento preliminar,
- tratamento primário,
- tratamento secundário,
- tratamento terciário

- estabilização e desagramento de lodos.

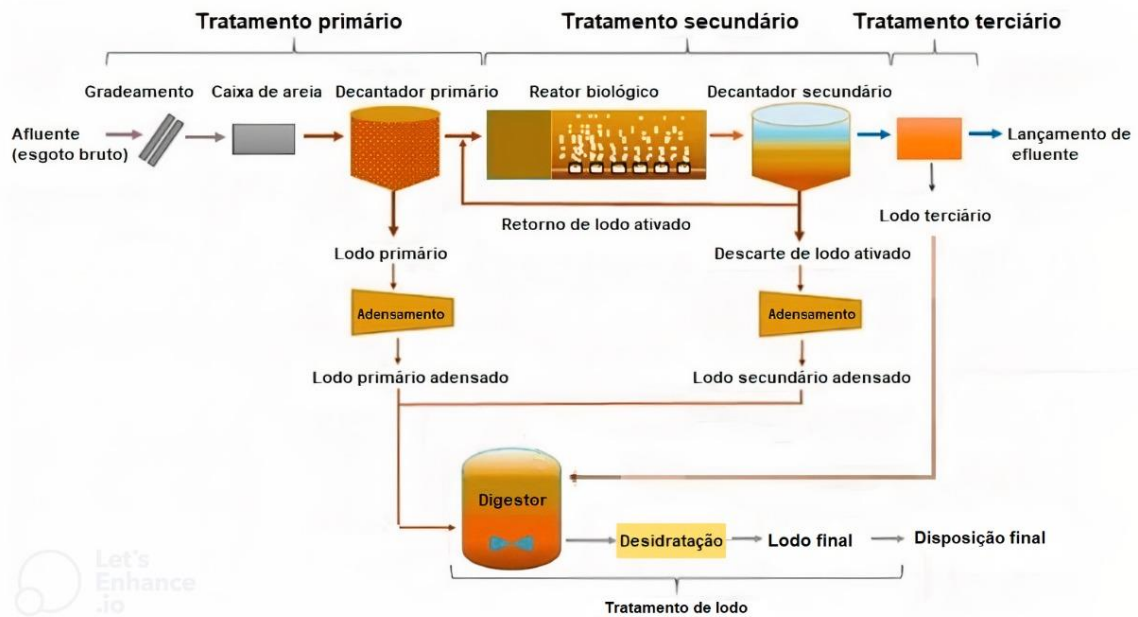


Figura 3 - Fluxogram do processo geral de tratamento de esgoto (Adaptado de ¹⁶)

O tratamento preliminar consiste em remover resíduos sólidos alheios ao sistema como plásticos, preservativos, e quaisquer outros objetos estranhos à fase líquida através de peneiras. A remoção de areia advinda de lavagem de pisos, infiltrações nas redes ou por ligações clandestinas ocorre por meio de dois desarenadores.

Na etapa seguinte, chamada de tratamento primário, o esgoto é direcionado a dois tanques circulares, com fundo cônico chamados de Decantadores Primários (DP), mostrados na **Erro! Fonte de referência não encontrada.4**. Ocorre uma separação sólido/líquido reduzindo cerca de 25% da demanda bioquímica de oxigênio (DBO), 30% da demanda química de oxigênio (DQO) e 45% do teor de Sólidos Suspensos do líquido³⁸. O formato dos tanques favorece a precipitação de partículas sólidas que são arrastadas por raspadores de fundo até o centro da unidade, onde ocorre a remoção do sólido decantado por bombeamento ³⁹. Também ocorre a flotação de espuma, gordura adsorvida às partículas sólidas, e ambos compõem o Lodo primário, que será chamado de PS, *Primary Sludge*, em inglês. Recentemente, o tempo de detenção hidráulica do líquido nos decantadores foi aumentado de forma que este tanque funcione como um adensador por gravidade ³⁹

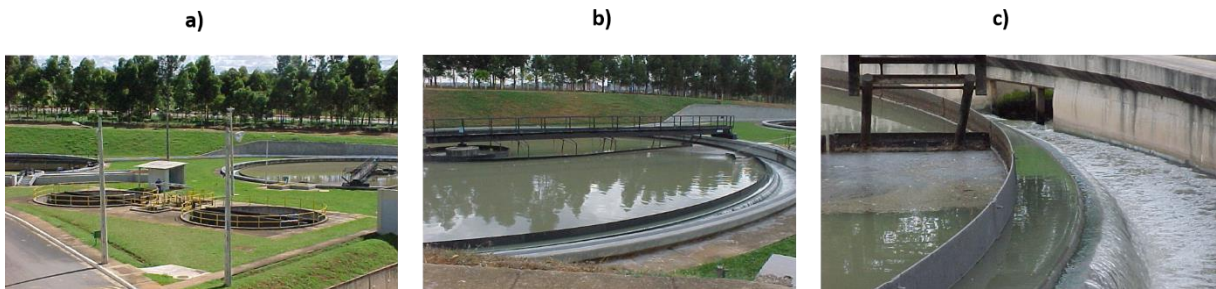


Figura 4 - Esquematização de como ocorre o tratamento primário de esgoto. Fotos dos decantadores primários da ETE-Norte (a, b e c). Fotos: CAESB

O tratamento secundário é mais importante, pois promove remoção de carga orgânica e nutrientes de forma expressiva, por meio de processo biológico ⁴⁰ A ETE-Norte dispõe de 4 reatores chamados *Phoredox* em 3 estágios ou sistema A²/O (do inglês *Anaerobic/Anoxic/Oxic*,) pois é dividido em zona anaeróbia, zona anóxica e zona aeróbia, conforme Figura 5.

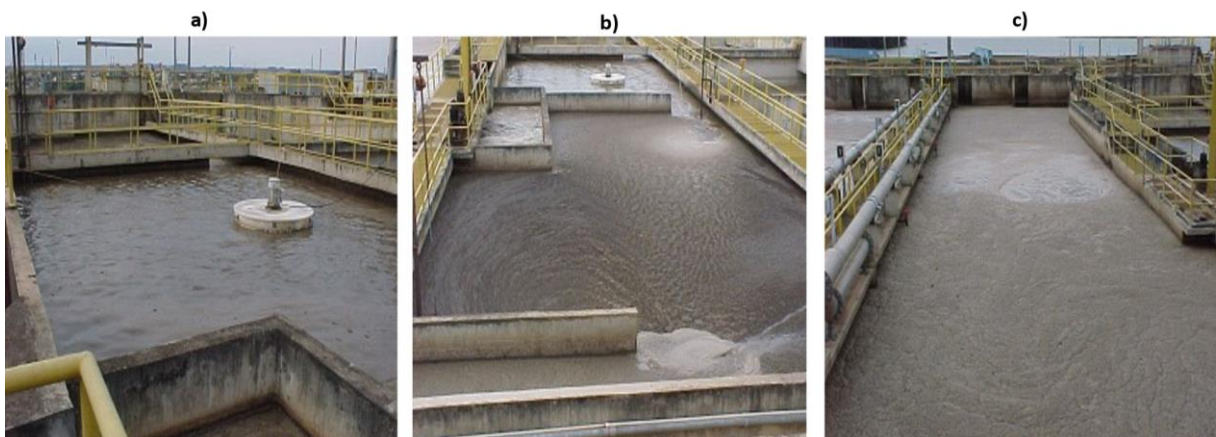
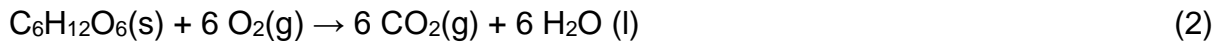
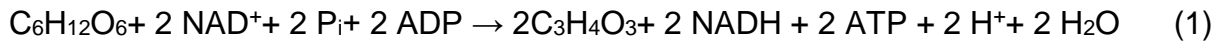


Figura 5 - Reator Biológico a) zona anaeróbia; b) zona anóxica (seta); c) zona aeróbia. Fotos: CAESB

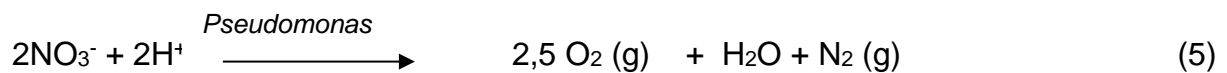
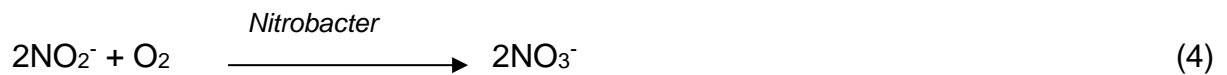
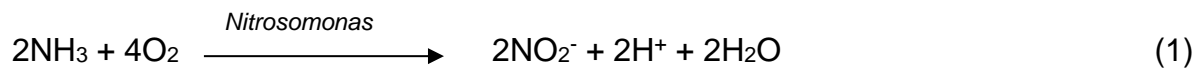
As remoções de carbono orgânico iniciam-se na zona anaeróbia, onde o esgoto entra no sistema. O carbono é reduzido a piruvato pela via glicolítica (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**) dos microrganismos. A degradação de carboidratos pode ocorrer diretamente na zona aeróbia, sendo formado CO₂, conforme descrito na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**⁴¹ Na zona anaeróbia ocorre a oxidação do nitrogênio amoniacal a nitrito e nitrato (1 e **Erro! Fonte de referência não encontrada.**) e, na zona anóxica, a desnitrificação dessas formas e formação de N₂ gasoso (**Erro! Fonte de referência**

não encontrada.).⁴²

Mecanismo de remoção de carbono orgânico:



Mecanismo de remoção de nitrogênio



Outro processo bioquímico importante diz respeito à remoção de fósforo por Organismos Acumuladores de Fosfato (OAP), comumente *beta-proteo-bacterias*, *gamma-proteo-bacterias* e *acinetobacter*^{43,44}. Na zona anaeróbia, OAP's são submetidos a uma condição de estresse, levando a liberação de fósforo.³⁸ Quando os OAPs chegam à zona aeróbia ocorre uma assimilação de fosfato superior às suas necessidades metabólicas que são precipitadas no lodo.

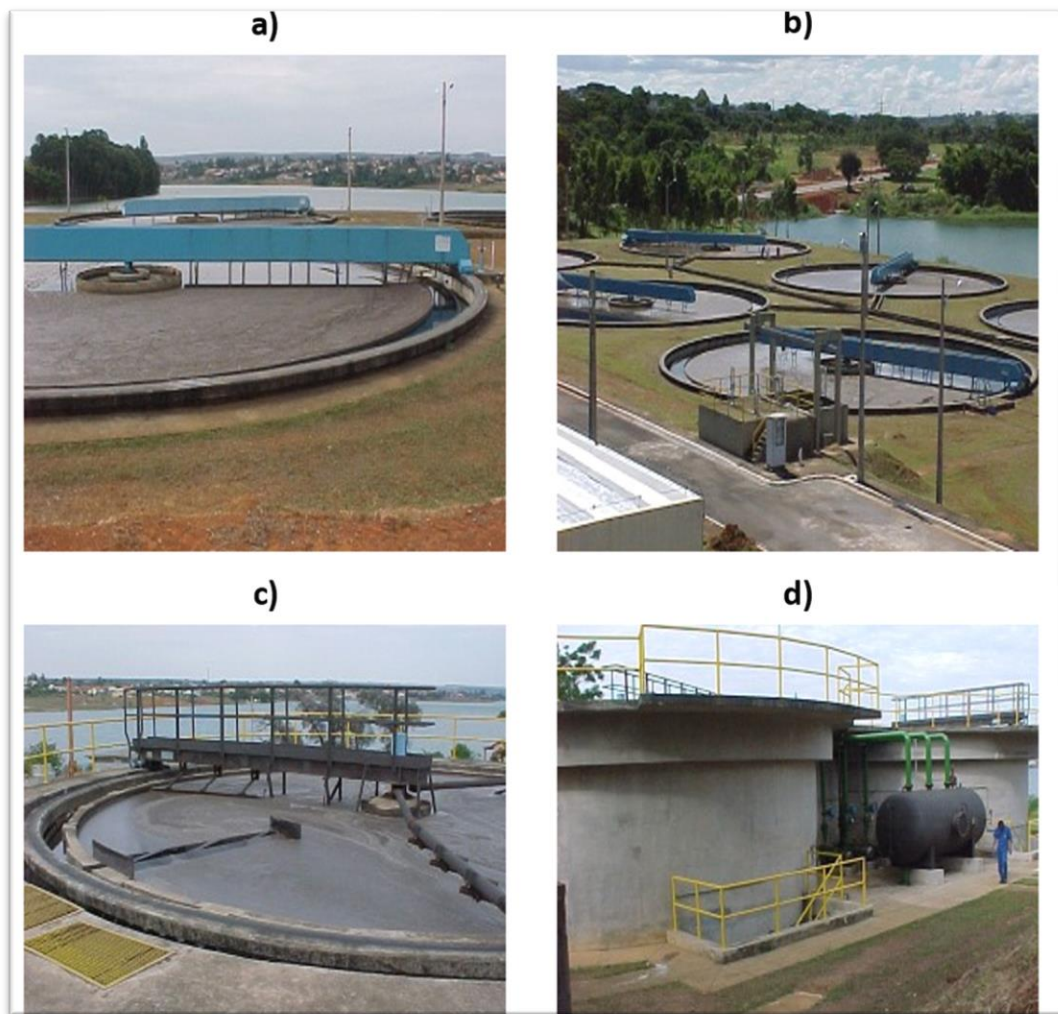


Figura 6 - a) Decantador Secundário; b) Diversos decantadores secundários presente na ETE-Norte; c) Adensador por flotação, evidenciando como as pás removem o lodo; d) Adensador por flotação.
Fotos: CAESB

Na etapa seguinte, a biomassa de microrganismos é separada do esgoto clarificado em um decantador secundário mostrado na **Erro! Fonte de referência não encontrada..** O lodo decantado é direcionado para o adensador por flotação (ADF)⁸, que adensa o lodo cerca de 10 vezes³⁹. O lodo flotado adensado (ou lodo secundário, em inglês, *Secondary Sludge (SS)*), é então bombeado para os digestores primários e foi utilizado neste trabalho. Atualmente são gerados cerca de 250m³ de lodo secundário por dia.

O tratamento terciário, também chamado de polimento final, remove sólidos suspensos e fósforo que não tenham sido removidos por eventuais desequilíbrios do tratamento biológico⁴². Ocorre a adição de sulfato de alumínio, armazenados em tanques mostrados na Figura 7, precipitando o fósforo na forma de aluminofosfato e

formando o chamado lodo químico, ou lodo terciário, em inglês *Tertiary Sludge, TS* (Erro! Fonte de referência não encontrada. e Erro! Fonte de referência não encontrada.)³⁷. Esse lodo tem o mesmo destino dos demais, que é a estabilização nos digestores primários. Atualmente são gerados entre 50 e 100m³ de lodo terciário por dia³⁹.

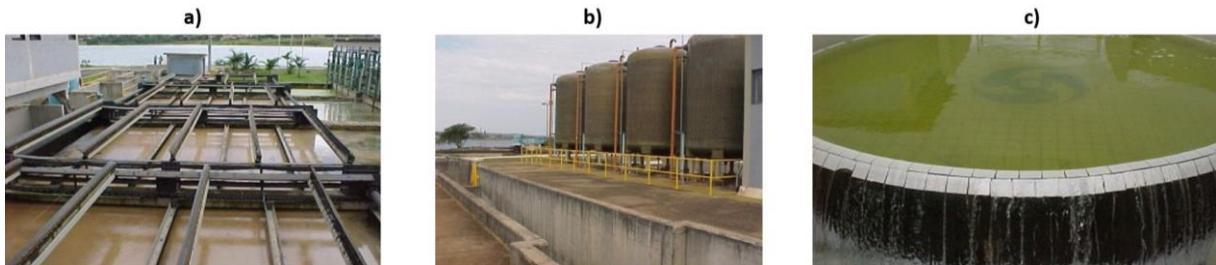
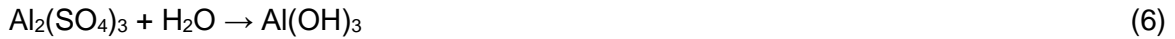


Figura 7 - a) Câmaras de flotação; b) Tanques de Sulfato de alumínio; c) Vertedouro do efluente final.
Fotos: CAESB

O processo de estabilização de lodos brutos da ETE Norte é feito em dois digestores primários (DGP) e um digestor secundário (DGS), que funciona como caixa de passagem. Os DGPs recebem os lodos produzidos ao longo do processo de forma contínua e promovem a redução do volume total de lodo e da carga orgânica por meio da digestão anaeróbia. Após esse processo, o lodo é desidratado e transportado para a Unidade de Gerenciamento de lodo da Caesb, destinação final dos lodos produzidos por todas as ETEs do DF.

3.3 MANEJO E DESTINAÇÃO DE LODOS DE ETE NO DF

O Distrito Federal possui 15 Estações de Tratamento de Efluentes espalhados por diversas regiões do DF, conforme figura abaixo. Segundo a CAESB, o volume de lodo produzido no ano de 2015 foi de 123.638 m³, o que representa aproximadamente de 10.500 m³ por mês, para uma vazão total de esgoto tratado de 3.603 l/s, ou um índice *per capita* de geração de lodo de 0,047 ton.hab⁻¹.ano⁻¹. A quantidade de lodo gerado por cada ETE do Distrito Federal está descrita na Tabela 1.

Tabela 1 - Dados sobre a geração de lodos nas ETEs do DF referente ao ano de 2015. Fonte: CAESB/DF, 2015³⁹.

ETE	% lodo gerado
ETE Sul	45,40%
ETE Norte	24,16%
ETE Melchior	13,77%
ETE Recanto das Emas	6,75%
ETE Gama	6,47%
ETE Sobradinho	2,04%
ETE Riacho Fundo	0,59%
ETE Paranoá	0,40%
ETE São Sebastião	0,23%
ETE Alagado	0,16%
ETE Águas Lindas	0,02%
Total	100%

Considerando a quantidade total de lodo gerada em ETEs e a população do Distrito Federal, obteve-se através da projeção de crescimento populacional para o Distrito Federal estima-se que a produção de lodos chegue a 200 mil toneladas até 2037 (Figura 8).

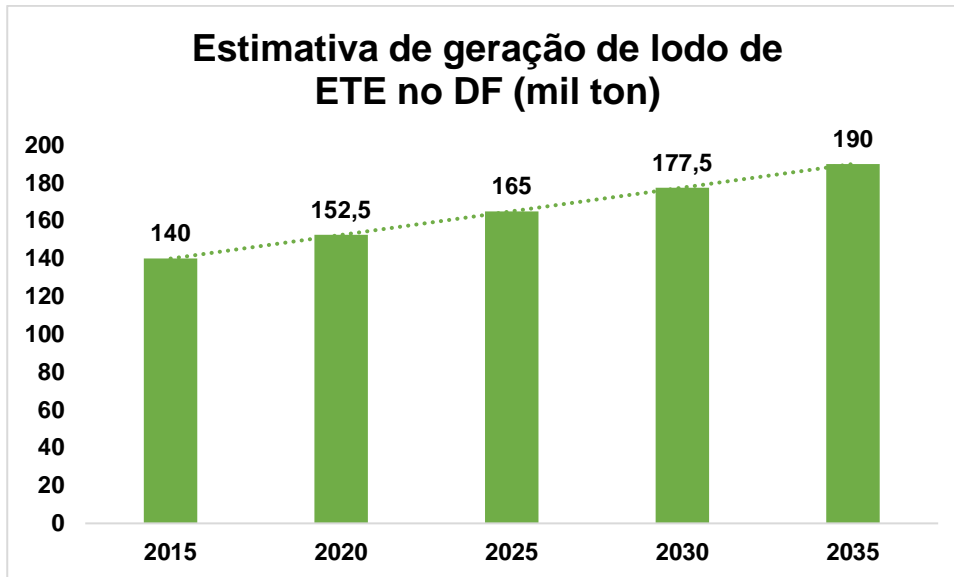


Figura 8 - Estimativa de geração de lodos no distrito Federal no período entre 2017 e 2037. Adaptado do Plano Distrital de gestão integrada de Resíduos Sólidos, 2018.

Os lodos gerados nas ETEs ficam armazenados na Unidade de Gerenciamento de Lodo (UGL) localizada nas cercanias da ETE Melchior aguardando destinação adequada, como autorizações especiais para recuperação de áreas degradadas em cascalheiras. A UGL possui baias impermeabilizadas para a secagem natural do lodo, realizando a coleta do líquido drenado e da chuva retornando o líquido para o tratamento (**Erro! Fonte de referência não encontrada.9**).

Os dados de lodos processados na Unidade de Gestão de lodos – UGL apontam que o manejo por meio da solarização, que é a secagem ao sol no período de maio a setembro (período de seca), além de reduzir em até 4 vezes o volume recebido das ETEs, também tem potencial para produzir lodo classe A, em razão de seu estoque em pilhas por período maior de tempo produzir um efeito de compostagem, que reduz o número de patógenos a valores aceitáveis para uso na agricultura, por exemplo, pela legislação vigente.⁴⁵



Figura 9 - UGL- Unidade de Gerenciamento de Resíduos. Fotos: CAESB

Entretanto, com o manejo atual nos períodos chuvosos, as alternativas para disposição do lodo são significativamente limitadas, levando a grandes volumes de lodos de esgotos estocados em estruturas das próprias ETEs. Dessa forma, recomenda-se a continuidade dos estudos para comprovação dos efeitos da solarização no processamento de lodo empregado e para o delineamento de alternativas que possibilitem a continuidade das atividades durante a estação das chuvas, como por exemplo, o uso de estufas agrícolas.

Durante a primeira década dos anos 2000, a Companhia distribuía lodos gratuitamente à população para serem utilizados como fertilizante agrícola. Apesar da proibição expressa do uso em hortaliças, devido ao alto teor de patógenos como parasitas intestinais, vírus e bactérias, há relatos de diversos episódios relacionados ao uso indevido. A distribuição foi interrompida de forma definitiva com a promulgação da Resolução CONAMA nº375⁴⁶, que restringiu o uso de lodos de esgotos na agricultura e dificultou muito seu aproveitamento em geral. Após diversas discussões técnicas, foi publicada uma nova norma em 2020, a resolução CONAMA nº 498⁴⁷ embasada em normas internacionais, que ampliam as possibilidades de reuso desse material.

Um estudo sobre a compostagem utilizando lodo de esgoto da ETE Brasília Norte, demonstrou a eficiência de inativação de ovos de helmintos variando de 93 a 100%,⁴⁸ onde o lodo foi misturado ao resíduo de poda de árvores e serragem, fornecidos pela NOVACAP (Companhia Urbanizadora da Nova Capital do Brasil).

Ainda que haja exemplos de aplicação de lodos de esgotos, não existe grande segurança microbiológica no seu manuseio e nenhum dos processos empregados envolve uma rota tecnológica, com valorização energética e a possibilidade de conversão deste resíduo em CDR- Combustível Derivado de Resíduos. Deste modo, as soluções alternativas e mais avançadas como a pirólise térmica são necessárias para contrapor o atual modelo de gerenciamento e destinação final de lodos da companhia. Em função de estudos anteriores, a Estação de Tratamento de Esgotos Brasília Norte, que produz cerca de 12,74% de lodo e foi usada como estudo de caso nesta tese.

3.4 PIRÓLISE APLICADA A LODOS DE ESGOTO

A Pirólise (Figura 10) é um tratamento termoquímico realizado sem ou com reduzido teor de oxigênio limitado, que produz ao final um sólido chamado de biochar e um produto líquido conhecido como bio-óleo.⁴⁹ A pirólise ocorre na faixa de temperatura entre 300-700 °C, na ausência parcial ou total de um agente oxidante, ou mesmo num ambiente com uma concentração de oxigênio capaz de impedir a gaseificação intensiva do material orgânico,^{50,51} diferente da gaseificação e da carbonização. A gaseificação é onde a matéria orgânica é transformada em gás combustível ou gás de síntese, utilizando entre 20% e 40% de oxigênio necessário na combustão, na faixa de temperatura de 800-900 °C⁵¹. Já a combustão se diferencia dos dois processos anteriores por ocorrer em uma atmosfera com oxigênio não limitante, visando converter a energia química em calor, como fonte de energia térmica⁵¹. As principais reações envolvidas no processo de pirólise são descritas nas **Erro! Fonte de referência não encontrada.** a **Erro! Fonte de referência não encontrada.**⁵²

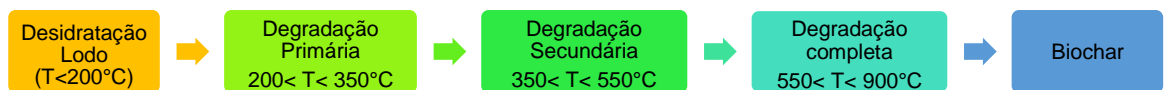


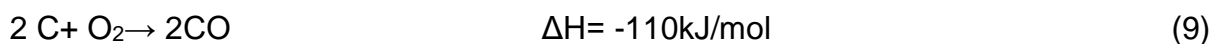
Figura 10- Esquema da reação global de pirólise de lodos. Adaptado de Syed-Hassan e colaboradores, 2017.

Reação Global de pirólise

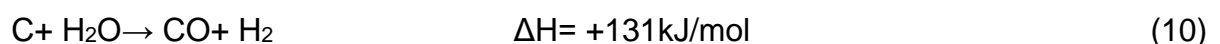


Reações de degradação do biochar:

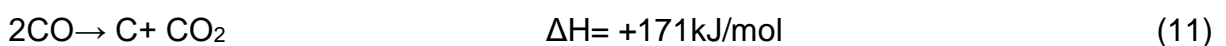
- Oxidação parcial



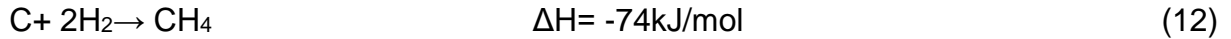
- Reação gás c/ água



- Reação de *Boudouard*



- Hidrogasificação



Reações de decomposição do bio-óleo (ou alcatrão)

Reação Global da pirólise do alcatrão



- Gasificação a vapor do alcatrão



- Reação de gases leves:

- Metanação



- Reação com vapor d'água



A reação inicia-se com a formação de vapores de componentes voláteis, então ocorre a desintegração primária da substância não volátil para produzir carvão, bio-óleo e gases. Com o aumento da temperatura, ocorre a decomposição secundária e a produção de hidrocarbonetos e compostos aromáticos na fase volátil. Há formação de hidrogênio devido reações de desidrogenação e a descarbonização de hidrocarbonetos oxigenados, podendo ocorrer polimerização e policondensação das cadeias ao invés do craqueamento das cadeias alquílicas.⁵³

As condições reacionais, as características da matéria-prima, taxa de aquecimento e tempo de residência determinam as propriedades físico-químicas tanto do biochar formado quanto do bio-óleo como, por exemplo, composição, distribuição de tamanho de partículas, regularidade da estrutura interna de micro, meso e macroporos.⁵⁴

Dependendo das condições operacionais, a pirólise pode ter como principal produto um carvão, líquido ou gás (Figura 111).

Segundo Syed Hassan, a reação pode ser classificada em pirólise rápida, flash e lenta.⁵¹ A pirólise rápida é quando a reação de pirólise é realizada com uma alta taxa de aquecimento (10-200 °C/segundo), temperaturas moderadas (500 °C), com

tempos de residência de gás curtos (<2 segundos) e a extinção rápida dos vapores, onde o foco de produção é um líquido.⁵¹ Já a pirólise lenta, onde ocorre a carbonização, é realizada com uma taxa de aquecimento baixa, com um tempo de residência longo, por horas e até dias, onde o foco do produto é o biochars⁵¹. A pirólise flash ocorre com uma taxa de aquecimento entre 103-104 °C/segundo e com tempo de residência entre 0,5–10 segundos.⁵¹ A pirólise convencional está entre a flash e a lenta devido a condições reacionais brandas.

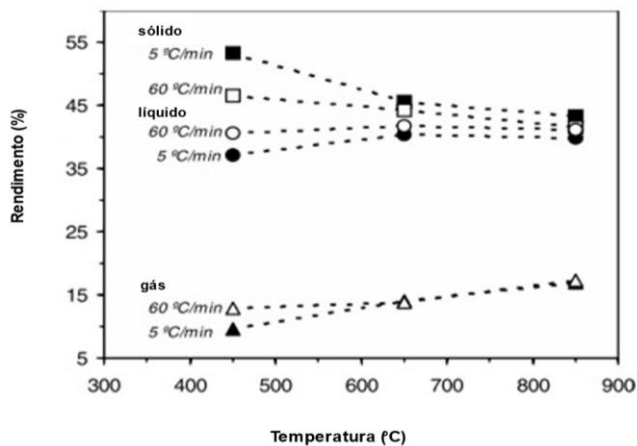


Figura 11 - Rendimento de sólido, líquido e gás na reação de pirólise em função da temperatura e taxa de aquecimento. Adaptado de Lu e colaboradores, 2012

O biochar obtido no processo de pirólise pode ser ativado física ou quimicamente, aumentando sua porosidade e seu potencial de adsorção de poluentes gasosos e líquidos num processo conhecido como biossorção.⁵⁵

Atualmente, diversos trabalhos vêm sendo relatados sobre a aplicação da pirólise para produção de biochar e bio-óleos a partir de lodos de esgoto, como uma alternativa de valorização desse resíduo do tratamento de esgoto, que em muitos países ainda não tem uma destinação adequada.⁵⁶ Os lodos provenientes do tratamento de esgoto possuem um alto teor de umidade (80-98% em peso), sendo uma mistura complexa formada por água, matéria orgânica, matéria inorgânica e outros componentes como microrganismos.^{50,56}

Os efluentes domésticos em geral, possuem grande quantidade de óleos e gorduras (OG) que são de difícil tratamento para o sistema e em geral ficam absorvidos nas partículas dos diferentes tipos de lodo gerados ao longo do processo.³⁸ A estrutura de óleos e gorduras é formada por ésteres de ácidos graxos com glicerol que podem ser hidrolisados com facilidade em esgotos domésticos por estarem em

Poder							
Calorífico (MJ.kg ⁻¹)	23–29	23–29	n.a	19-23	19-23	n.a	n.a
(*) Fonte ⁵⁸⁻⁶¹							
n.a- Não aplicável							

Usando a técnica termogravimétrica (TG/DTA), Fontes e colaboradores sugerem que a degradação do lodo de esgoto pode acontecer em três estágios.⁶²

- 1) Temperatura entre 200 e 300 °C, onde a matéria orgânica biodegradável e microrganismos mortos são decompostos;
- 2) Temperatura entre 300 e 450 °C, onde são decompostos os polímeros orgânicos e polímeros naturais originados da estabilização do lodo;
- 3) Temperatura acima de 450 °C, onde são degradados termicamente componentes de maior dificuldade de biodegradação, como materiais celulósicos.

Entretanto, esse mecanismo ainda não é completamente elucidado. Na tabela a seguir, os autores apresentam três faixas de perda de massa a partir da análise de TG/DTA. Para Alvarez e colaboradores,⁶³, a faixa entre 100-200 °C ocorre a degradação de carboidratos; na faixa de 300 °C ocorre a degradação de lipídeos enquanto a transição entre 360-525 °C está relacionada com a decomposição de proteínas.⁶⁴

Tabela 3 - Faixas de perda de massa a partir da análise de TG/DTA, onde E representa o estágio da pirólise.

Temperatura (°C)	Faixas de perda de massa (°C)			Referência
	E,1*	E,2*	E,3*	
50-900	50-200	200-400	400-900	65
25-800	25-200	200-500	>500	66
25-1000	25-200	200-550	>650	67
100-1000	>200	200-600	>600	68

(*)- E,1, E,2, E,3- Estágios de perda de massa 1, 2 e 3, respectivamente.

Nas tabelas a seguir, estão descritos diversos resultados de análise elementar e análise imediata para lodos primários e secundários e também de lodo final de algumas ETEs pelo mundo.

Tabela 4 - Análise elementar e imediata de lodos primários e secundários

Parâmetro	Lodo Primário		Lodo Secundário	
	Espanha	Inglaterra	Espanha	China
Análise Imediata (mg.kg⁻¹)				
Matéria Volátil	77,5	68,56	73,6	64,27
Cinzas	20,9	27,54	13,7	35,03
Carbono Fixo	1,6	3,9	12,7	0,7
Análise Elementar (mg.kg⁻¹)				
C	43	36,63	41,5	47,01
H	6,1	5,79	6	6,25
N	4,2	5,29	6,8	1,21
O	25,2	52,3	31,3	10,5
S	0,6	n.a	0,7	2,68
O/C	0,59	1,43	0,75	0,22
H/C	0,14	0,16	0,14	0,13
N/C	0,1	0,14	0,16	0,03

n.a- Não aplicável

Fonte: ⁶⁹⁷⁰⁷¹

As análises Elementar e Imediatas são importantes principalmente para avaliar o comportamento de conversão termoquímica de combustíveis. A análise imediata fornece uma estimativa das proporções relativas de matéria volátil (VM), carbono fixo (FC) e cinzas, enquanto a análise elementar avalia o conteúdo relativo de elementos, tais como C, H, O, N e S.⁷² Em geral, o lodo de esgoto tem uma porcentagem maior de nitrogênio devido a fragmentos de proteína do que encontrado em biomassa lignocelulósica.⁷³ As cinzas de lodos em geral contém minerais como quartzo e calcita, e também Fe, Ca, Mg e K. Certos metais potencialmente tóxicos como Cr, Ni, Co, Hg, Cd, Pb podem estar presentes.⁷⁴ Em geral, são analisados qualitativamente por difração de raios-x⁷⁵ e fluorescência de raios-x por energia dispersiva.^{76,77} Na Tabela 5 a seguir estão exemplificados os resultados de análises elementar de diferentes ETEs pelo mundo.

Tabela 5 - Análise elementar e imediata de lodos finais.

	MV (mg.kg ⁻¹)	CF (mg.kg ⁻¹)	Cinzas (mg.kg ⁻¹)	C*	H*	N*	S*	O*
ETE Pequim ⁷⁸	58,1	9,9	27,4	36,6	5,6	5,8	0,8	19,1
ETE Tulln ⁷⁹	-	-	-	37,5	1,1	5,7	0,7	-
ETE Leopoldov ⁷⁹	-	-	-	57,2	2,1	8,8	2,5	
ETE Tangxunhu ⁷²	43,1	6,3	50,6	49,9	8,4	9,1	1,3	31,2
ETE Shahu ⁷²	51,9	10,0	37,9	32,1	4,4	5,6	1,4	56,3
ETE Wangzui ⁷²	21,7	1,8	76,5	48,9	8,1	6,3	1,0	35,
ETE Baltimore ⁸⁰	82,3	6,	10,9	55,1	8,6	6,6	0,6	29,1
ETE Ako Hyogo ⁸¹	60,1	21,1	28,7	50,7	7,7	8,6	1,	31,3
ETE Espanha ⁸²	50,2	5,7	44,1	57,4	7,5	8,1	1,7	25,2
ETE Tailândia ⁸³	44,3	21,8	33,9	69,2	4,5	2,2	1,	22,3
ETE Nanjing ⁸⁴	36,8	3,9	54,5	20,3	3,4	8,6	0,6	12,9
ETE Xuzhou ⁸⁵	40,1	3,10	56,8	47,5	7,9	8,2	1,3	35,1

MV- Matéria Volátil

CF- Carbono Fixo

(*)- Análise Elementar expressa em mg.kg⁻¹

O bio-óleo é um líquido orgânico marrom escuro que pode ser utilizado em diversas aplicações.⁸⁶ Porém, sua alta composição de compostos oxigenados, entre 35 a 60% em massa na forma de ácidos, cetonas, éteres e álcoois, pode resultar num

produto de baixo poder calorífico. Entretanto, ele também pode ser utilizado como matéria-prima para novas moléculas em biorrefinarias⁸⁷ para a produção de várias substâncias químicas.⁸⁸

3.5 CARACTERIZAÇÃO DE MICRORGANISMOS EM LODOS UTILIZANDO FERRAMENTAS BIOMOLECULARES

Microorganismos possuem um papel importante no tratamento de esgoto. São responsáveis pela digestão aeróbia e anaeróbia do esgoto nos biodigestores, contribuindo para a remoção de nitrogênio e assimilação de fósforo.⁸⁹ A identificação desses microrganismos vem sendo utilizada há décadas para elucidar comunidades presentes em esgotos domésticos, avaliando o papel deles no processo.⁸⁹

Com o desenvolvimento de tecnologias mais avançadas, como a ascensão da “era ômica”, houve grande mudança no estudo da diversidade filogenética e funcional. Estudos recentes de metagenômica, metatranscriptômica, metabolômica e metaproteômica ainda que descrevam com cada vez mais clareza os genes, transcritos, metabólitos e proteínas envolvidos na remoção de nutrientes, possuem limitações como, por exemplo, não conseguem cultivar o microrganismo de forma isolada, fora do complexo ambiente de reatores biológicos.⁹⁰

Dentre os grupos de microrganismos, *Proteobacteria*, *Bacteroidetes*, *Firmicutes*, *Actinobacterias* são filos comumente encontrados em amostras de esgotos domésticos. Em função da grande diversidade da fauna microbiana, ainda não é possível identificar profundamente os microrganismos presentes mas somente os filos mais abundantes descritos após o sequenciamento do DNA ou RNA das amostras.⁹¹

Clostridium, *Micrococcus* e *Staphylococcus* são gêneros produtores de lipases para degradação de lipídeos a ácidos graxos e estão entre os gêneros de bactérias de destaque no processo de digestão anaeróbia. *Bacteroides*, *Butyvirio*, *Clostridium*, *Fusobacterium*, *Selenomonas*, *Streptococcus*, *Proteus*, *Peptococcus* e *Bacillus* destacam-se pela produção de proteases, responsáveis pela degradação de proteínas. Já *Clostridium*, *Staphylococcus*, *Acetivirio*, *Eubacterium* são gêneros conhecidos pela produção de amilases envolvidas na degradação de polissacarídeos.⁹²

Dentre as técnicas para identificação da comunidade microbiana temos a Metagenômica, que permite, a partir do sequenciamento do DNA de uma amostra complexa, identificar os microrganismos ou grupos funcionais e genes envolvidos no processo de biodegradação.⁹³ Outra técnica bastante empregada é o perfil de PCR em eletroforese de gel de gradiente desnaturante -DGGE, que baseia-se na análise do perfil de amplificação do gene 16S do RNA ribossomal, onde cada banda corresponde a um microrganismo, a partir do qual é possível identificar filogeneticamente os microrganismos presentes na amostra, exemplificado na Figura 12⁹⁴.

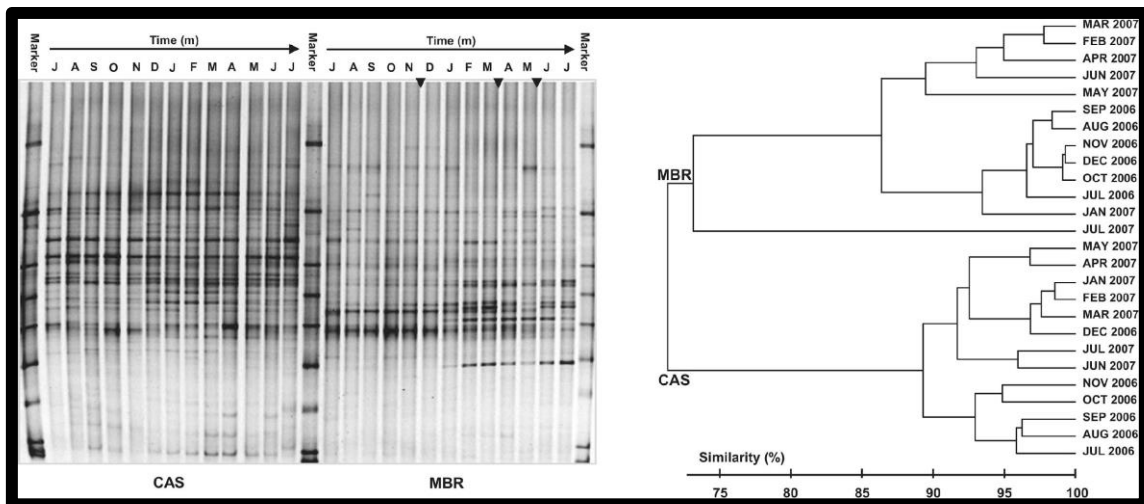


Figura 12 - Perfil de PCR em gel DGGE. Fonte: (Wan et al., 2011)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATÉRIA-PRIMA

Foram coletados de 5 a 20 kg de lodo primário, secundário e terciário na Estação de Tratamento de Esgotos Brasília Norte. A matéria-prima foi seca a 105 °C em estufa por 24 horas. Em seguida foi triturada em almofariz e passada em peneira de 50 *mesh* para análises e reações posteriores.

O teor de sólidos totais foi determinado pelo método 2540.⁹⁵ A extração de OG foi feita com n-hexano segundo o método AOCS Ae 3-52 (AOCS, 2017a) utilizando uma vidraria Soxhlet. A mistura de solvente com o material lipídico foi então submetida a filtração, rota-evaporação e secagem em bomba de vácuo para então definir o percentual de óleos e gorduras.

4.2 REAÇÃO DE PIRÓLISE

De acordo com Fonts et al. 2012, a maior parte da decomposição térmica do lodo de esgoto ocorre entre 300 e 450 °C, condições que foram observadas neste trabalho. A reação de pirólise foi feita com 10g de lodo seco em cadinho de alumina, num forno tubular da marca EDG, de aço inox, alocado na usina de biodiesel anexo ao IQ, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, tempo de residência de 90 min e temperatura alvo de 450 °C em atmosfera inerte (N₂ gasoso, grau industrial 99%, White Martins). Um condensador foi colocado na saída do forno de modo a condensar o bio-óleo formado durante a reação. A mistura foi solubilizada em diclorometano (VETEC), evaporada a 40 °C e seca em bomba de vácuo.

A matéria-prima de lodo seco e os biochars foram separados em sacos selados para análises posteriores. O rendimento de massa – RM - (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**) foi determinado pela razão entre a massa final (*m_f*) e a massa inicial (*m_i*) da amostra, conforme descrito por Edgar A. Silveira e colaboradores.^{96,97}

$$RM = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (17)$$

4.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO LODO E BIOCHAR

As alterações na morfologia superficial da matéria-prima de lodo seco e seus biochars foram analisadas através da Microscopia eletrônica de varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (MEV-EDX) em um microscópio TM-4000Plus de Hitachi, Japão. As imagens da amostra foram capturadas usando uma tensão de 15kV e ampliação de 400X e 1000X.⁹⁸ Os espectros de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (FRX/EDX) foram obtidos utilizando-se um Espectrômetro de fluorescência Shimadzu EDX 720HS, que analisa a gama de elementos de sódio¹¹ Na a urânio⁹² U com um tubo de Raios-X de ródio (Rh).

Também foi utilizado um microscópio Jeol 840^a com filamento capilar de tungstênio (W) e diferença de potencial de 0,2 a 40 kV com com ângulo de take off de 49,574° e voltagem de aceleração de 15.000k.

A análise elementar foi realizada utilizando o equipamento Perkin Elmer EA 2400 .Series II, com detector de condutividade térmica para Carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N). O teor de oxigênio foi obtido por diferença. A análise imediata do lodo bruto e do biochar foi realizada com base na norma ISO 18122:2015 para cinzas⁹⁹ e ISO 18123:2015 para matéria volátil (MV).¹⁰⁰

A análise de difração de Raios-X (DRX) foi feita em um equipamento RIGAKU modelo ULTIMA-IV, operando com tubo de cobre CuK α e filtro de níquel, sob voltagem de 35 kv e 15 mA e velocidade de varredura de 0, 05°.min⁻¹, com ângulo 2 de 2 a 80°.

4.4 CARACTERIZAÇÃO ENERGÉTICA DO LODO E BIOCHAR

O Poder Calorífico (PC) foi calculado por meio da **Erro! Fonte de referência não encontrada.** descrita por *Channiwala e Parikh*¹⁰¹ a partir dos valores obtidos pela análise elementar (C, H, N, O, S e teor de cinzas).¹⁰² O fator de aprimoramento (FA), **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, é a correlação do poder calorífico do biochar e do lodo bruto. O rendimento energético (RE), **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, é definido em função do produto do fator de aprimoramento (FA) e do rendimento de massa (RM).¹⁰³

$$PC = (0,349 \times C) + (1,1783 \times H) + (0,1005 \times S) - (0,1034 \times O) - (0,0015 \times N) - (0,0211 \times \text{teor de cinzas}) \quad (18)$$

$$FA = \frac{PC_{biochar}}{PC_{lodo\ bruto}} \quad (19)$$

$$RE = RM \times FA \quad (20)$$

4.5 PERFORMANCE DE COMBUSTÃO

A análise termogravimétrica foi realizada em um equipamento Shimadzu DT-60 TGA para avaliar o desempenho de combustão do lodo bruto (PS, SS, TS) e bio-carvão (PSB, SSB, TSB). Os experimentos foram realizados em duplicata sob atmosfera oxidante com taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹, de 25-1000 °C (Evaristo et al., 2022). Três índices ilustram a performance de combustão: índice de combustão característico *S* (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**), índice de ignição *D_i* (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**) e índice *D_f* de burnout (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**).

$$S = \frac{DTG_{max} \times DTG_{médio}}{T_i^2 \times T_f} \quad (21)$$

Sendo *DTG_{max}* o valor máximo da termogravimetria derivada (DTG); *DTG_{médio}* é atribuída à taxa de combustão média; *T_i*(°C) é a temperatura de ignição, ou seja, temperatura em que o combustível começou a queimar, obtida pelo cálculo da tangente TG/DTG; a temperatura de *burnout* ou temperatura final de combustão *T_f*(°C) é o ponto em que a taxa de conversão (DTG) < 2%.¹⁰⁴

Na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** e na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, *t_i*, *t_{max}* e *t_f* são definidos como o tempo em que ocorreu a ignição, o pico máximo de combustibilidade e burnout, respectivamente.

$$D_i = \frac{DTG_{max}}{t_{max} \times t_i} \quad (22)$$

$$D_f = \frac{DTG_{max}}{\Delta t_{1/2} \times t_{max} \times t_f} \quad (23)$$

A temperatura correspondente ao pico do DTG_{max} é a temperatura máxima de combustão T_{max} (°C). O tempo $\Delta t_{1/2}$ em que a razão $\frac{DTG}{DTG_{max}} = 0,5^{105}$. Os parâmetros descritos podem ser obtidos a partir da análise das curvas TG e DTG, detalhadas em Paniagua Bermejo *et al* e LI *et al*.^{104,106}

4.6 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO E DO BIO-ÓLEO

Os espectros de infravermelho (FTIR) foram realizados em espectrômetro Shimadzu IR Prestige 21, equipado com um detector DTGS, em célula de ATR-reflectância total atenuada (em inglês, *attenuated total reflectance*). Os espectros foram adquiridos com resolução de 4 cm^{-1} , após o acúmulo de 32 interferogramas, abrangendo a região de 400 a 4000 cm^{-1} .

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) foram obtidos em um espectrômetro Mercury Plus de 7,05 T (300 MHz para ^1H e ^{13}C), utilizando sonda de 5 mm de diâmetro. Os espectros foram obtidos com 20mg de amostra e 0,5 mL de clorofórmio deuterado (CDCl_3) como solvente e TMS (tetrametilsilano) como padrão interno.

O índice de acidez dos óleos e bio-óleos foi realizado de acordo com o método AOCS Cd 3d-63,¹⁰⁷ através da titulação com hidróxido de potássio em solução metanólica ($0,10 \text{ mol.L}^{-1}$) previamente padronizado com biftalato de potássio. O indicador utilizado foi fenolftaleína 1% em isopropanol e, a fim de homogeneizar melhor os produtos que foram solubilizados em 10 g de solução 1:1 de tolueno e isopropanol.

4.7 CARACTERIZAÇÃO LODOS UGL E OUTRAS ETE'S

As análises de DRX e XRF/EDX foram feitas conforme o descrito para lodos e bio-chars. A análise Termogravimétrica foi realizada em um equipamento Shimadzu DT-60 TGA em duplicata, em atmosfera de N_2 , vazão de 50 mL.min^{-1} e taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$, de 25 - $650 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.8 ANÁLISES DE BIOLOGIA MOLECULAR PARA IDENTIFICAÇÃO DOS MICRORGANISMOS PRESENTES NOS LODOS

A extração de DNA dos lodos foi realizada de acordo com o protocolo descrito por Michiels e colaboradores.¹⁰⁸ As amostras foram maceradas com nitrogênio líquido em cadinhos de porcelana e então transferidos para tubos de centrífuga de 50 mL. Às amostras foram adicionados 15 mL de Tampão de Extração (Tris 100 mM, pH 8,0; NaCl 1,4 M; EDTA 20 mM, pH 8,0; β -mercaptoetanol 0,2 % (p/v); Polivinilpirimidina 2% (p/v) e CTAB 2% (p/v)) pré aquecido em então incubadas a 60 °C por 60 minutos. Após a incubação, foram adicionados 15 mL de clorofórmio: álcool isoamílico na proporção 24 para 1. As amostras foram então agitadas em vórtex e centrifugadas por 5 minutos a 3000 xg. A fase aquosa foi transferida para um tubo novo e a extração com clorofórmio: álcool isoamílico foi repetida mais duas vezes. Após a extração, o DNA foi então precipitado overnight com álcool isopropílico na proporção 2/3 a -20 °C. No dia seguinte, foi feita nova centrifugação por mais 15 min a 4500xg 4°C , seguida de lavagem com solução de lavagem (acetato de amônio 10mM e etanol 70%), incubada por 15 minutos em temperatura ambiente. As amostras foram então centrifugadas a 20 °C e 3000xg. A lavagem foi repetida mais uma vez, então o pellet foi ressuspenso em 1mL de Tampão TE (Tris 10mM, pH 8,0 e EDTA 1mM).

As amostras de DNA foram então tratadas com RNase, por 30 minutos a 37 °C. Então foi realizada nova extração com 1 mL de Fenol, centrifugando em seguida por 5 minutos a 12000 xg. A fase aquosa foi coletada e a extração foi repetida, primeiro utilizando Fenol: Clorofórmio: álcool isoamílico (25:24:1) e depois com clorofórmio: álcool isoamílico (24:1). A fase aquosa foi novamente coletada para um tubo de micro centrífuga novo e o DNA foi então precipitado com Acetato de Amônia 2,5 M (concentração final), pH 7,7 e Etanol gelado, incubado em gelo por 5 minutos. Em seguida foram centrifugadas a 4500 xg por 5 minutos a 4 °C. O pellet foi então lavado com etanol 70%, e ressuspenso em água ultrapura. A integridade do DNA foi verificada por meio de eletroforese em gel de agarose 1% ao qual foi aplicado uma corrente de 80V, corado com brometo de etídio 50ug/mL.

4.9 QUANTIFICAÇÃO DE ÁCIDOS NUCLEICOS COM SPECTRADROP

A quantificação do DNA foi feita no equipamento Nanodrop One Thermo Scientific e os valores calculados foram convertidos para ng/ μ L. A quantificação por espectrofotometria é determinada medindo-se a absorbância a 260 nm, considerando-se 1 DO = 50 ng/ μ L de DNA ou obtendo-se uma curva de regressão ajustada aos valores de absorbância de amostras de DNA de concentrações conhecidas. A determinação do grau de pureza, por sua vez, é obtida pela razão entre as leituras A260/A280 e deve estar próximo de 1,8.

Para o procedimento de PCR (do inglês Polymerase Chain Reaction) utilizou-se os seguintes Primers sintetizados pela IDT- Integrated DNATechnologies:

- 27 F (5'-AGAGTTTGATCMTGGCT-3') e 1492R (5' GTTTACACGACTT-3') com temperatura de anelamento de 48,9°C e 49,4°C, respectivamente. Universal para bactérias.
- 8 F (5'-AGAGTTTGATGGCTCAG-3') e 1541R (5' AAGGAGGTCATC CAGCC-3') com temperatura de anelamento de 54,3°C e 54,1°C, respectivamente. Universal para bactérias.

A reação de PCR consistiu em tampão para Taq (Cellco) 1X; MgCl₂ 1,5mM; 0,2 mM de dNTP; 25 pmol de cada primer; 1 U de Taq polimerase (Cellco) e 50 ng de DNA; para um volume final de 25 μ L. As reações de PCR foram submetidas ao termociclador da Bioer onde as condições foram desnaturação inicial por 5 min a 94 ° C seguido por 32 ciclos iguais de 30 segundos de desnaturação a 94 ° C, 40 segundos de anelamento a 57 ° C e 40 segundos de extensão a 72 ° C, com extensão final a 72 ° C por 2 minutos. A amplificação dos fragmentos foi verificada por gel de agarose a 1%.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS LODOS BRUTOS

A caracterização dos lodos PS, SS e TS são mostradas na Tabela 6. O lodo SS apresentou maior teor de matéria volátil (MV), 73,44%, seguida pelo TS com 72,86% e PS com 62,98%.

Tabela 6 - As análises de parâmetros brutos, finais e de energia para os lodos brutos PS, SS e TS.

Matéria-prima	PS	SS	TS	109	110
Análise imediata (mg.kg⁻¹)					
Matéria volátil	62,98	73,44	72,87	60,89	56,39
Cinzas	35,26	17,25	19,95	34,27	36,49
Carbono fixo	1,76	9,31	7,19	5,04	7,12
Análise elementar (mg.kg⁻¹)					
C	35,97	40,31	40,97	29,63	34,9
H	5,49	6,40	6,18	5,30	5,04
N	2,86	7,64	4,33	5,11	4,28
O ^{a*}	17,48	26,83	9,50	24,41	16,76
S	1,65	1,98	1,41	1,29	2,53
O/C	0,39	0,49	0,50	0,62	0,36
H/C	1,83	1,91	1,81	2,15	1,73
N/C	0,09	0,22	0,12	0,20	0,14
FRX/EDX (mg.kg⁻¹)					
K	2,78	1,34	1,77	-	-
Mg	3,34	0,58	1,04	-	-
Ca	2,68	1,32	2,03	-	-
Al	4,95	3,01	3,59	-	-
Fe	5,56	2,88	3,04	-	-
Si	6,70	1,74	3,55	-	-
P	6,54	4,75	5,01	-	-
Propriedades Energéticas					
PC (MJ.kg ⁻¹)	16,49	18,70	18,48	12,52	15,01
Relação de combustibilidade	0,03	0,13	0,10	0,08	0,13

PS - Lodo primário, SS - Lodo secundário, TS- Lodo Terciário

PC- Poder calorífico

^b calculado por diferença $O=100-(C+H+N+S+cinzas)$

(*) - mg.kg⁻¹

Fonte: Elaboração Própria

O teor de cinzas de todas as amostras apresentou valores mais elevados do que os encontrados em outros resíduos, como os de biomassa¹¹¹, variando entre 17,25–35,26%. Já o teor de carbono fixo do SS e do TS (9,31 e 7,19% respectivamente) foi superior aos relatados em trabalhos recentes publicados, enquanto que o valor encontrado no PS, de 1,76% foi inferior^{109,110}.

O teor de carbono, nitrogênio, hidrogênio, oxigênio e enxofre de cada amostra de lodo também estão representados na Tabela 6. O teor de enxofre de todas elas está dentro de limites já reportados anteriormente^{109,110}. Os lodos apresentaram proporção H/C de 1,83; 1,91 e 1,81 para PS, SS e TS, respectivamente. A proporção de O/C foi de 0,39, 0,49 e 0,50 para PS, SS e TS, respectivamente. Quanto à proporção de N/C do SS foi 0,22 maior que TS (0,12) e PS (0,09) devido à remoção de nitrogênio do efluente líquido.

Os dados do XRF/EDX revelam a ausência de metais potencialmente tóxicos em todas as amostras. O lodo primário, PS, apresenta uma maior concentração de metais alcalinos e alcalinos terrosos (K=2,78 mg.kg⁻¹, Ca e Mg= 3,34 e 2,68 mg.kg⁻¹, respectivamente) e também maior concentração de metais de transição que compõem ferroaluminossilicatos (Fe= 5,56 mg.kg⁻¹, Al= 4,95 mg.kg⁻¹, Si=6,70 mg.kg⁻¹). PS também apresenta maior teor de fósforo (P=6,54 mg.kg⁻¹) que é naturalmente degradado ao longo do processo de tratamento.

Em relação às propriedades energéticas dos lodos brutos, o poder calorífico dos lodos secundário e terciário são similares entre si, em torno de 18 MJ.kg⁻¹, e maiores que do lodo primário 16,49 MJ.kg⁻¹. A razão de combustibilidade, (CF/MV), dos lodos SS e TS foi de 0,13-0,10, respectivamente dentro dos valores reportados^{109,110} ao passo que o de PS ficou bastante abaixo, 0,03.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO BIOCHAR

A caracterização dos biocarvões (ou biochars) lodos PS, SS e TS são mostradas na Tabela 7. O rendimento de biochars pós reação é um dos parâmetros essenciais para avaliar a eficiência do processo¹¹² e os resultados obtido nesse trabalho apresentam rendimento de 51,90%, 57,90% e 52,10% para os lodos PS, SS e TS, respectivamente.

Tabela 7 - Características de combustível do PSB, SSB e TSB pirolisados a 450°C.

Matéria Prima	PSB	SSB	TSB	¹⁰⁹
Rendimentos produtos (%)				
Biochar	51,88	57,90	52,08	53,29
Bio-óleo	9,81	9,59	5,02	16,87
Py-gas	38,31	32,51	42,90	29,84
Análise imediata (mg.kg⁻¹)				
Matéria volátil	29,31	29,58	39,53	27,62
Cinza	59,96	45,07	48,31	60,49
Carbono Fixo	10,73	25,35	12,16	11,89
Análise elementar (mg.kg⁻¹)				
C	32,70	36,67	28,31	21,49
H	2,83	2,27	3,12	1,36
N	3,85	6,43	4,33	2,77
O ^b	10,34	9,28	15,52	13,26
S	0,32	0,28	0,41	0,63
O/C	0,22	0,19	0,41	0,46
H/C	0,94	0,74	1,32	0,76
N/C	0,13	0,21	0,18	0,15
XRF/EDX (mg.kg⁻¹)				
K	3,31	3,28	2,81	-
Mg	4,17	2,10	3,07	-
Ca	3,34	2,27	2,98	-
Al	8,42	8,32	9,28	-
Fe	9,49	9,19	8,45	-
Si	8,38	9,41	9,52	-
P	3,84	1,57	1,41	-
Propriedades energéticas				
PC(MJ.kg ⁻¹) ^c	12, 44	13, 58	10, 97	8,22
FA	39,13	42,04	30, 91	35
Relação combustibilidade	0,37	0,86	0,31	0,43

PSB - biochar de lodo primário, SSB - biochar de lodo secundário, TSB- biochar de lodo terciário.

FA- Fator de aprimoramento

¹biochar de lodo de esgoto (450 °C).

^bpor diferença $O=100-(C+H+N+S+Ash)$

^ccalculado

Fonte: Elaboração Própria

Segundo a Tabela 7, o rendimento do bio-óleo do PS foi maior (9,81%) que o SS (9,59%) e TS (5,02%). Por outro lado, o rendimento gasoso dos gases formados na pirólise (Py-gas) foi maior para TS, com 42,9%, seguido por PS e SS, com 38,3% e 32,5%, respectivamente. Os resultados obtidos estão coerentes com outros lodos brutos pirolisados entre 400 e 500 °C cujos rendimentos de biochar, bio-óleo e gás de

pirólise variaram entre 51,50-54,67%; 16,30-17,53%, e 29,03-30,87%, respectivamente¹⁰⁹.

Entretanto, a Tabela 7 demonstrou que o processo térmico diminuiu o teor de H nos biochars em 48,44; 64,55 e 49,54% para PSB, SSB e TSB, respectivamente, e o teor de oxigênio foi reduzido em 44,93; 64,88 e 42,95% para PSB, SSB, TSB, respectivamente, um indicativo da diminuição da polaridade (O/C) e aromaticidade (H/C), transformando-os em combustíveis similares ao carvão.¹¹³ A carbonização de PS, SS e TS e os mecanismos reacionais também são discutidos na Figura 13 e as propriedades dos materiais análogos a derivados de petróleo foram avaliadas por meio do diagrama de Van Krevelen, (Figura 13 (a)).

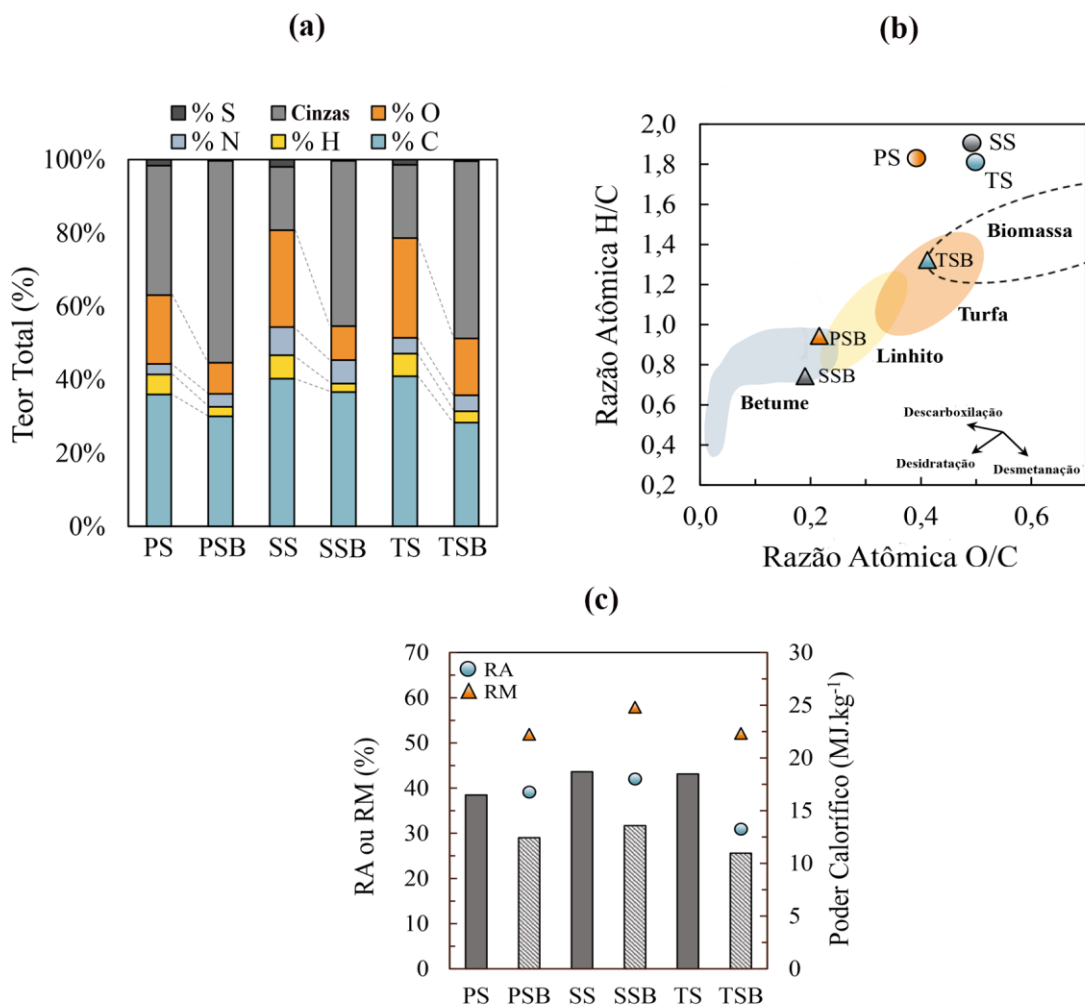


Figura 13 - a) Análise Elementar, (b) diagrama de Van Krevelen, (c) RA (rendimento aprimorado), RM (rendimento de massa) e Poder Calorífico para produtos brutos (SS, PS e TS) e biochar (PSB, SSB e TSB)

A descarboxilação e desidratação foram observadas, com a redução de H/C de 1,83; 1,91 e 1,81 para 0,94; 0,74 e 1,32 nos lodos PS, SS e TS, respectivamente. A razão O/C reduziu de 0,39, 0,49, e 0,50 para 0,22; 0,19 e 0,41, nos lodos PS, SS e TS respectivamente. Os biochars obtidos se encaixam em regiões específicas de derivados de petróleo pois as amostras PSB e SSB encontram-se na região de carvão betuminoso e do TSB na região de turfa, (Figura 13 (b)).

Estudos anteriores relataram redução de teor de nitrogênio entre 12,8 e 76% em condições pirólise de lodo de esgoto entre 300 e 500 °C. No entanto, este comportamento é diferente para os três lodos. Para o PSB, o N aumentou 44,93%, porém, no SSB diminuiu 15,90% e no TSB manteve aproximadamente o valor (1% de diferença), (Figura 13 (c)). Como já discutido, o menor teor de N é mais desejável para a utilização do biochar como combustível para evitar a formação de NOx¹¹⁴.

Uma grande vantagem de lodos de esgoto não estabilizados frente a lodos digeridos é a fração de matéria orgânica, notadamente Carbono e Hidrogênio. As relações atômicas de O/C e H/C estão intimamente relacionadas ao Poder calorífico (PC)⁹⁸. Os valores de PC obtidos nos lodos primários, secundário e terciário (16,49; 18,70 e 18,48 MJ.kg⁻¹, respectivamente) são iguais ou maiores que o do linhito (16,3 MJ.Kg⁻¹) e superiores a valores apresentados em estudos de lodo brutos ou estabilizados já publicados anteriormente, que estão na faixa de 12,52 a 15,01 MJ.kg¹.

109,115,116

Comparando os rendimentos de massa entre lodos crus e biochars (Figura 13 (c)), a pirólise formou um produto sólido com menor teor de matéria volátil (redução de 53,47, 59,72 e 45,74% pra PSB, SSB e TSB respectivamente) e maior teor de cinzas, mostrando um aumento de 70%, 161% e 142%, respectivamente. Esses resultados divergem com a redução do teor de C, H e O em função da descarboxilação e desidratação e conseqüente redução do Poder Calorífico.

A alteração das propriedades do combustível sólido após pirólise térmica visa obter um biochar com maior fator de aprimoramento, ainda que em menor quantidade.^{98,117} No entanto, conforme relatado por Chen et al, 2021; J, Zhang et al (2015)^{109,118}, o tratamento térmico reduziu o PC dos biochars PSB, SSB e TSB em 24,60; 27,39 e 40,67%, respectivamente, isto é, valores do Poder Calorífico de 12,44; 13,58 e 10,97 MJ.kg⁻¹ para PSB, SSB e TSB, respectivamente. Esses resultados estão relacionados com o aumento do teor de cinzas e com a decomposição de matéria orgânica em PS, SS e TS⁹² durante a reação. Entretanto, além da redução do

PC, também foi observado o aumento da razão de combustibilidade (relação entre carbono fixo e matéria volátil), comprovando que a pirólise estabilizou os lodos brutos conferindo a eles propriedades desejáveis para a biocombustíveis.⁹²

As análises de FRX/EDX no biochar (Tabela 7) demonstrou um perfil semelhante ao dos lodos crus. Por outro lado, o teor de ferro, alumínio, e silício aumentou em relação à matéria-prima. Porém, a concentração de fósforo diminuiu, conforme já relatado em estudos anteriores que demonstram que alguns compostos fosforosos são voláteis.¹¹⁹

A análise das imagens geradas pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV), Figura 14 indica que os lodos não-estabilizados possuem estruturas irregulares e assimétricas e superfície granulosa, coerente com resultados já publicados.¹²⁰ Porém, o processo térmico no impacta positivamente os biochars em função da aumento da regularidade da estrutura.^{112,120}

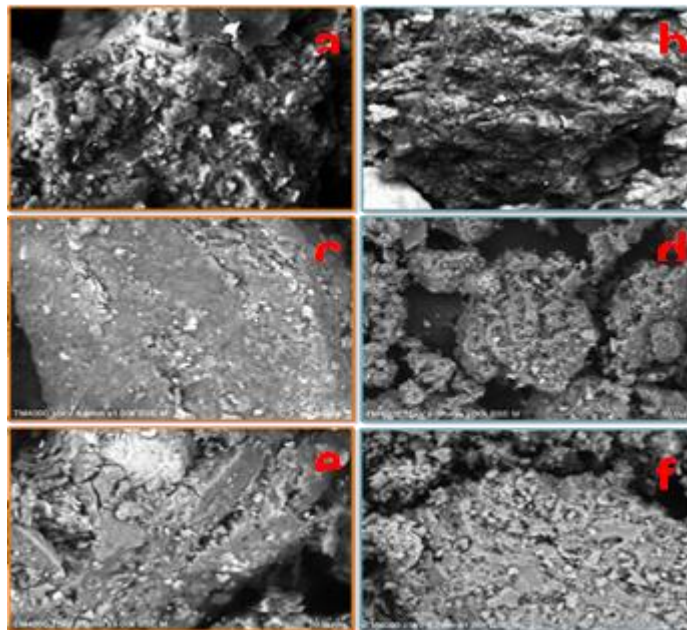


Figura 14 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com zoom de 400 e 1000x de a) PS, b) PSB c) SS, d) SSB, e) TS e f) TSB,

Segundo as análises de DRX, Figura 15, as amostras do PS, tanto o lodo bruto quanto o biochar, possuem maior cristalinidade e maior diversidade nas estruturas que SS e TS. No difratograma do PS, o pico intenso em $26,6^\circ$ é relativo ao plano cristalográfico do SiO_2 na forma de quartzo, o pico em 35° é relativo à calcita (CaCO_3), em 21° (mais largo) a caulinita- $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Nas amostras de lodo bruto de SS e

TS (Figura 15), também há uma sinal menos intenso de SiO₂ na forma de quartzo em torno 26° e há uma banda larga em 21°, relativo a compostos orgânicos (como oxalatos) que se associam a metais e formam um halo amorfo¹²¹, decompostos em altas temperaturas e que não estão presentes nos biochars SSB e TSB. Os demais picos assinalados em todas as amostras, lodos brutos e biocarvões, são relativos a formas variadas de silicatos livres ou associados a ferro e alumínio, frequentemente encontrados neste tipo de material.¹²¹

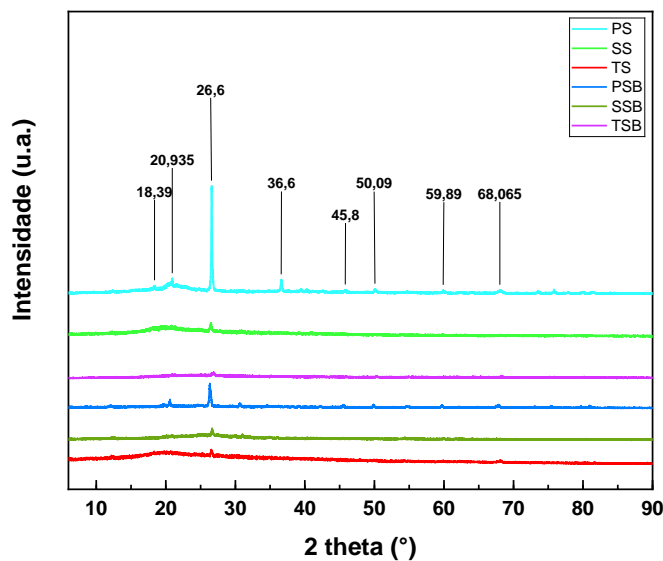


Figura 15 - Difratograma de lodos e bio-carvões (de cima para baixo): PS, SS, TS, PSB, SSB e PSB,

5.3 PERFIS DE COMBUSTÃO

As análises termo-gravimétricas TG e DTG permitiram a avaliação do perfil de combustão dos materiais antes e depois da pirólise (Figura 16). As temperaturas características (T_i , T_{max} , T_f), o índice de ignição (D_i), índice de burnout (D_f) e o índice de combustibilidade (S) obtidos a partir da análise das curvas de TG e DTG foram listados na Tabela 8, e estabelecem uma comparação quantitativa entre PSB, SSB e TSB.²

A curva de TG pode ser dividida em três etapas com base nos picos mais elevados do DTG, que correspondem à desidratação (Estágio I), devolatilização (Estágio II), combustão de char (Estágio III) e combustão residual (Estágio IV). Os três estágios característicos de decomposição se alinham com valores típicos de lodos

brutos e de esgotos pirolisados entre 400- 500 °C.¹⁰⁹ O processo de desidratação (Estágio I) ocorre entre temperatura ambiente(25 °C) e ~ 150 °C e é visualizado como o primeiro pico no DTG. A Tabela 8 indica que as ocorre maior reatividade em função do menor valor de T_i , da matéria-prima (SS>TS>PS) do que o biochar (PSB>TSB>SSB). O maior grau de perda de massa definido pela conversão do sólido em py-gas e bio-óleo está relacionada ao maior teor de matéria volátil e ao teor de umidade, em consonância com outros trabalhos.¹⁰²

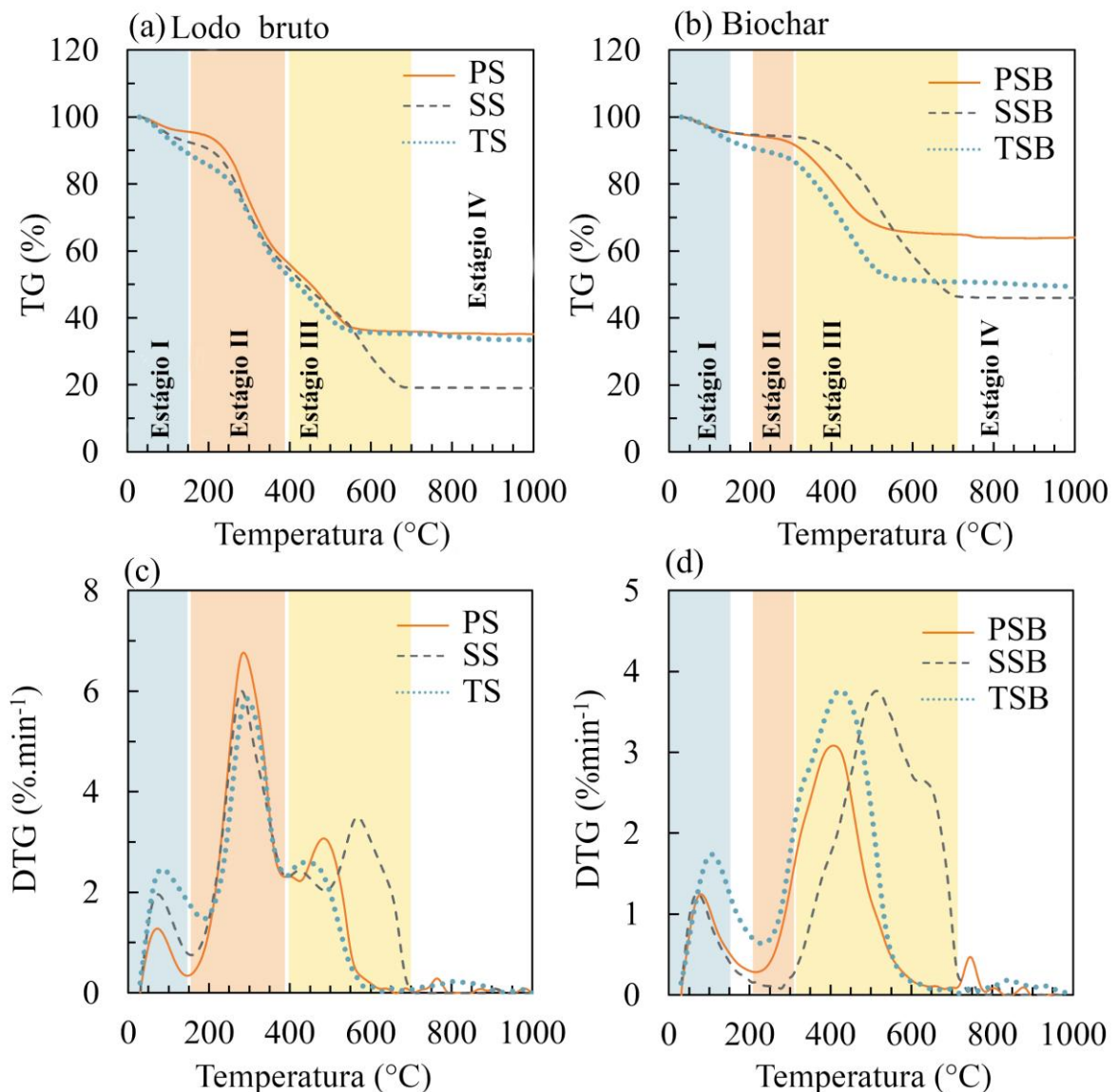


Figura 16 - Análise termogravimétrica-TG de lodos brutos PS, SS e TS (a) e de bio-carvões PSB, SSB, TSB (b). Análise de Termogravimetria derivada -DTG de lodos brutos DTG PS, SS, TS (c) e bio-carvões PSB, SSB, TSB (d).

O estágio de devolatilização (Estágio II) ocorreu entre 148–391°C para matéria-prima e 215–416 °C para biochar (apresentando um período de estabilidade térmica) e é atribuído à liberação e combustão de matéria volátil, detritos orgânicos e bactérias¹⁰⁹. Na Fase II, a perda de massa dos lodos brutos diminuiu 38,33, 36,92 e 33,02% para PS, SS e TS, respectivamente (Figura 16 (a)). Comparando o comportamento de lodos brutos no Estágio II, o PS apresentou maior estabilidade térmica e taxa de conversão do que SS, seguida pelo TS. A taxa máxima de conversão (segundo pico de DTG) para PS, SS e SS foi alcançada neste estágio, com 6,76, 6,00 e 5,85 %. min^{-1} , respectivamente (Figura 16 (b)). Considerando os produtos sólidos da pirólise, a amostra SSB apresentou maior estabilidade térmica e TSB maior reatividade no Estágio II (Figura 16 (b)). O rendimento sólido do biochar apresentou menor queda do que a matéria-prima, com 4,53, 6,09 e 7,96% para PS, SSB e TSB, respectivamente (Figura 16 (d)).

Tabela 8 - Parâmetros característicos de combustão de matéria-prima e biochar

	E,1 (°C)	E,2 (°C)	E,3 (°C)	T_i (°C)	T_{max} (°C)	T_f (°C)	D_i	D_f	S
Cru									
PS	~148	148- 387	387- 654	245,39	285,57	654,15	54,56	184,51	4,90
SS	~156	156- 391	391- 703	223,12	280,21	703,60	52,55	152,35	6,06
TS	~150	187- 389	389- 617	231,00	293,44	574,59	48,56	172,27	5,63
Lodo ¹⁰⁹	~150	150- 380	380- 610	242,77	266,09	527,0	-	-	-
Biochar (450 °C)									
PSB	~150	215- 330	330- 640	317,71	407,14	823,44	12,80	31,03	0,54
SSB	~150	250- 416	416- 736	442,30	521,36	764,06	8,02	24,03	0,59

TSB	~150	231- 348	348- 645	348,97	423,67	716,33	13,64	46,63	0,95
Biochar ¹⁰⁹	~150	220- 380	380- 630	356,51	428,24	505,13	-	-	-

$D_i(10^3 \%, \text{min}^{-3})$, $D_f(10^4 \%, \text{min}^{-4})$, $S(10^6 \%, \text{min}^{-2}, ^\circ\text{C}^{-3})$

E,1 (Estágio de desidratação), E,2 (estágio de devolatilização), E,3 (estágio de combustão),

Fonte: Elaboração Própria

O estágio de combustão (Estágio III) ocorreu em 387-703 °C para matéria-prima e 330-736 °C para biochars (Tabela 8). Considerando as curvas da matéria-prima, esta etapa é caracterizada pelo terceiro pico de DTG em 484,18, 567,17 e 430,4°C para PS, SS e TS, respectivamente ((Figura 16 (a)). O SS revelou maior taxa de conversão durante a combustão, seguido por PS e TS, com 3,06, 3,49 e 2,59 $\%.\text{min}^{-1}$, respectivamente. Esse comportamento pode ser atribuído ao menor teor de cinzas. O rendimento de massa foi reduzido em 21,45, 36,21 e 18,01% para PS, SS e TS (Figura 16 (c)).

Já o Estágio III observado na curva dos carvões destaca-se devido à significativa combustão de carbono fixo e à drástica diferença de perda de massa em relação ao Estágio II, A amostra que a maior fração de decomposição foi retratada por um único pico DTG amplo (Estágio II e III), com um leve ombro à esquerda, coerente com trabalhos anteriores.¹⁰⁹ Além disso, os perfis de TG e DTG dos bio-carvões migram para regiões de mais alta temperatura (maiores T_p na Tabela 8), similares a coque, carvão betuminoso¹²² e outros resíduos de biomassa.^{2,123} Esse desempenho pode ser atribuído à pirólise a qual foram submetidos, onde a matéria volátil foi liberada juntamente com o processo de descarboxilação e desidratação, promovendo assim o aumento do carbono fixo.^{102,109} Além disso, o pico de DTG dos bio-carvões na Fase III difere para cada um dos materiais de origem em 3,08, 3,74 e 3,76 $\%.\text{min}^{-1}$ 407,14, 521,36 e 423,67 °C para SSB, PSB e TSB, respectivamente (Figura 16 (c)(d)).

Contudo, o tratamento térmico pode contribuir na estabilidade da combustão do biochar, auxiliando sua descarboxilação e desidratação. Chen et al relataram a formação de um biochar relativamente estável quando $350 \text{ }^\circ\text{C} < T < 600 \text{ }^\circ\text{C}$ ¹⁰⁹. Neste trabalho, o rendimento de massa final foi de 35,10, 19,07 e 33,40% para matéria-prima

(PS, SS e TS, respectivamente), (Figura 16 (a)), coerente com a fração de voláteis de lodos brutos mostrados na Tabela 7. O RM final do PSB, SSB e TSB foi de 63,95, 46,11 e 49,44% respectivamente (Figura 16 (b)), indicando que o RM do biochar é menor do que o da matéria-prima, corroborado pela redução do PC e teor de cinzas.

5.4 PERFORMANCE GLOBAL DE COMBUSTÃO

O índice D_i demonstra capacidade de ignição de um combustível. Assim sendo, quanto maior o valor de D_i , mais facilmente ocorrerá sua ignição^{104,124}. A Tabela 8 mostra que o índice de ignição D_i dos bio-carvões (TSB>PSB>SSB) foi inferior aos da matéria-prima (PS>SS>TS), indicando que a ignição do biochar é menor.

O índice D_f , que expressa a capacidade de combustão, foi maior para a matéria-prima (PS>TS>SS) em comparação com o biochar (TSB>PSB>SSB), Tabela 8, indicando que os lodos brutos tem maior eficiência de burnout, o que também foi observado no índice de combustão característico S . Deste modo, o produto sólido pós tratamento térmico possui menor reatividade frente à oxidação.^{122,125}

Em suma, a pirólise a 450°C produz bio-carvões com desempenho de ignição inferior e menor eficiência de burnout, o que também foi observado em outros trabalhos que envolvem lodos de esgotos.^{109,122} Desse modo, PSB, SSB e TSB requerem mais tempo de reação para que a combustão ocorra e para atingirem a taxa máxima de combustão. A cinética de liberação mais lenta de bio-carvões de esgotos ocorre devido a menor quantidade de matéria volátil e mais elevado teor de cinzas¹²⁶. Ainda que lodos brutos apresentem índices mais elevados de combustibilidade devido ao maior teor de voláteis, isso pode provocar desestabilização na combustão, causando maiores perdas de calor.

Conforme a Tabela 8, o valor de S foi de $0,54 \times 10^{-7}$, $0,59 \times 10^{-7}$ e $0,95 \times 10^{-7}$ para PSB, SSB e TSB. Ainda que esses valores sejam menores que os encontrados para lodos brutos eles apresentam melhor estabilidade e possuem comportamento próximo do carvão vegetal,¹²² o que comprova que a pirólise pode converter PS, SS e TS em um combustível sólido com combustão mais estável.

5.5 ANÁLISE DE ÓLEOS BIO-ÓLEOS

O teste realizado para determinação do teor percentual de óleos e gordura (OG) a partir da massa seca de lodo, mostrou que o % de OG do PS é de cerca de 4%, do SS 2,5% e do TS é menor que o limite do método 0,05 %. O OG do PS que será chamado PSO, apresentou índice de acidez de $107,69 \text{ mgKOH.g}^{-1}$ e o de SS (SSO) de $80,57 \text{ mgKOH.g}^{-1}$, mostrando que ambos estão hidrolisados. A análise termogravimétrica indica perdas de massa mais acentuadas no PSO q no SSO devido ao maior teor de ácidos graxos livres, liberados durante a descarboxilação e descarbonização (Figuras 17 e 18).

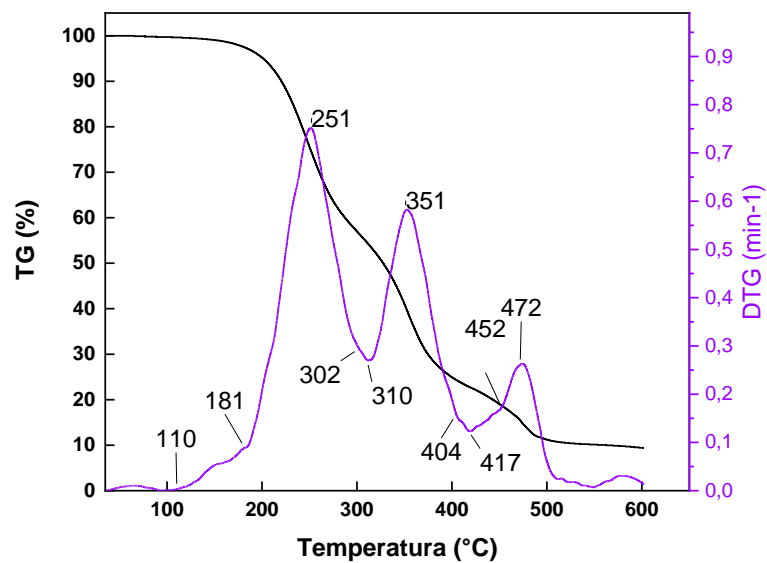


Figura 17 - TG/DTG PSO

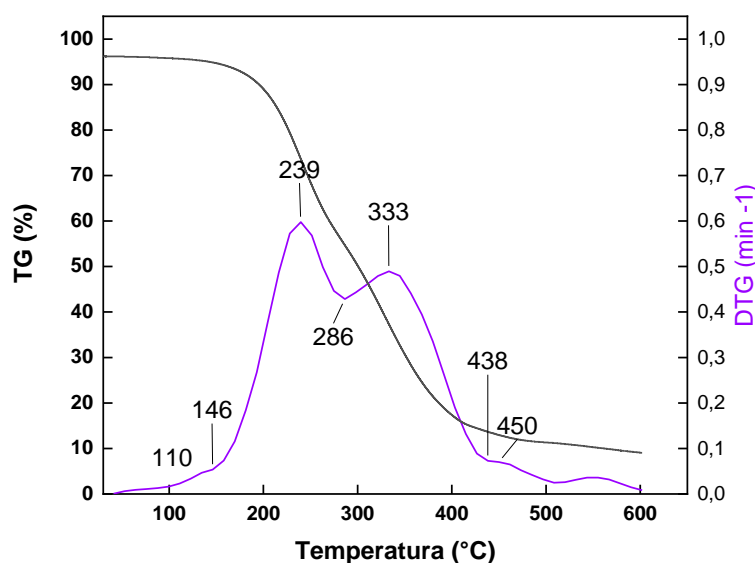


Figura 18 - TG/DTG SSO

O espectro FTIR dos óleos e bio-óleos obtidos são mostrados na Figura 18. A interpretação das bandas de espectro infravermelho é feita de acordo com discussões feitas em trabalhos anteriores.¹²⁷⁻¹²⁹ Os espectros dos bio-óleos apresentaram banda larga em 3300cm^{-1} , que pode ser atribuída aos grupos O-H e N-H. Foi identificado alongamento alifático C-H entre $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$. O alto teor de umidade promoveu a hidrólise dos triacilglicerídeos, aumentando assim os valores ácidos por ácido carboxílico, como também visto nos dados de ressonância magnética Tabela 9.¹²⁹⁻¹³¹

Conforme descrito por Domínguez e colaboradores,¹²⁷ foram revelados os C=O de éster e ácidos (1710 cm^{-1}) e amidos (1660 e 1420 cm^{-1}) para todos os casos. Ao longo do trecho C=O, a deformação da ligação C–O–H aparece em torno de 1800 cm^{-1} . Os dois picos consecutivos entre 1500 e 1330 cm^{-1} (região laranja) podem ser atribuídos às vibrações do grupo CH_2 e CH_3 . A 1420 cm^{-1} , a presença da banda refere-se à deformação angular O–H e alongamento axial O–C–C.¹²⁹ O comportamento observado é semelhante a materiais graxos quando submetidos a condições de hidrólise.¹²⁹ Vibrações de cadeias estruturais ocorrem abaixo de 700 cm^{-1} e não são facilmente identificáveis.¹²⁷

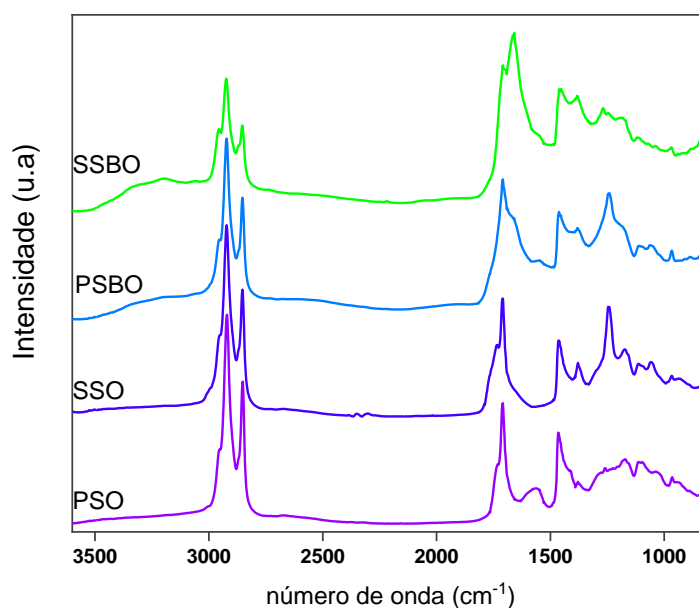


Figura 19 - FTIR de PSO, SSO, PSBO, SSBO

As modificações na estrutura de carbono e hidrogênio, antes e depois do processo térmico, podem ser observadas comparando os deslocamentos químicos de ^1H e ^{13}C em espectros de RMN entre os óleos e os bio-óleos (Anexo 1). Ocorre aumento de alcanos e produtos alifáticos curtos após o processo térmico do óleo de PS (PSO), em contraste com seu bio-óleo (PSBO), enquanto o óleo SS (SSO) forma alifáticos longos e ramificados e olefinas no bio-óleo (SSBO) (Tabela 99). Esses resultados indicam a clivagem térmica de materiais graxos presentes em PS e SS, também observado pela redução do índice de acidez dos bio-oleos, PSBO e SSBO foram de $95,13 \text{ mg KOH.g}^{-1}$ e $77,32 \text{ mg KOH.g}^{-1}$.

Tabela 9 - Deslocamentos químicos em espectros de RMN de ^{13}C e ^1H

d (ppm)	Atribuições de carbono	Óleo extraído da biomassa bruta		Bio-óleo da pirólise	
		PSO	SSO	PSWILL	SSBO
0-28	Alifáticos curtos	7,14	59,26	21,43	21,05
28-55	Alifáticos longos/ramificados	92,86	22,22	71,43	63,16
55-95	Álcoois, éteres, fenólico-metoxis	0,00	3,70	0,00	0,00
95-165	Aromáticos, olefinas	0,00	7,41	0,00	10,53

d (ppm)	Atribuições de hidrogênio				
0,5-1,5	Alcanos	16,67	45,45	37,50	20,00
1,5-3,0	Alifáticos α -para-heteroatom ou insaturação	41,67	36,36	50,00	40,00
3,0-4,4	Álcoois, metileno-dibenzeno	16,67	9,09	0,00	20,00
4,4-6,0	Metoxil, carboidratos	8,33	9,09	12,50	20,00

PSO – óleo de lodo primário; SSB – óleo de lodo secundário; PSBO – bio-óleo de lodo primário; SSBO – bioleto de lodo secundário

Fonte: Elaboração Própria

Embora ainda apresentem um alto índice de acidez, os bio-óleos possuem características desejáveis para seu emprego como fonte de energia alternativa. Alterações nas condições reacionais que promovam melhor descarboxilação ou hidroxigenação poderão ser feitas no futuro de forma a produzir uma mistura de hidrocarbonetos com as propriedades mais correlatas a combustíveis fósseis, promovendo os princípios de desenvolvimento de resíduos para energia e economia circular.

5.6 UGL E LODOS DE OUTRAS ETES PARA TRABALHOS FUTUROS

Amostra das pilhas de lodo armazenadas na Unidades de Gerenciamento de Lodos da caesb dos anos de 2017, 2018 e 2019 foram coletadas e submetidas a análise termogravimétrica e EDX. As análises termogravimétricas (TG) demonstram que as pilhas de 2017, 2018 e 2019 tem perdas entre 200 e 400°C atribuído à decomposição da matéria- orgânica que é mais expressivo na amostra de 2019 (Figura 20, Figura 21 e Figura 22). O teor de material volátil é de 29, 41 e 44% em 2017,2018 e 2019, respectivamente, o que é coerente com as curvas de TG/DTG.

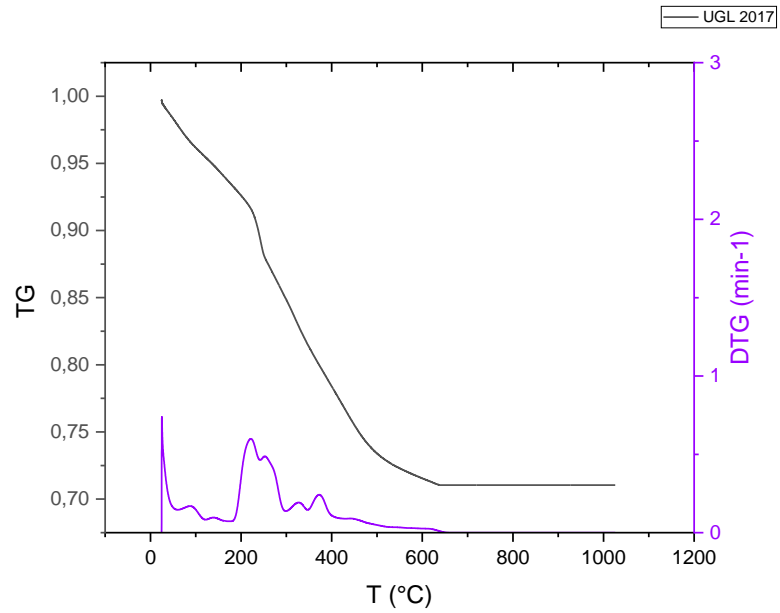


Figura 20 - TG/DTG UGL 2017

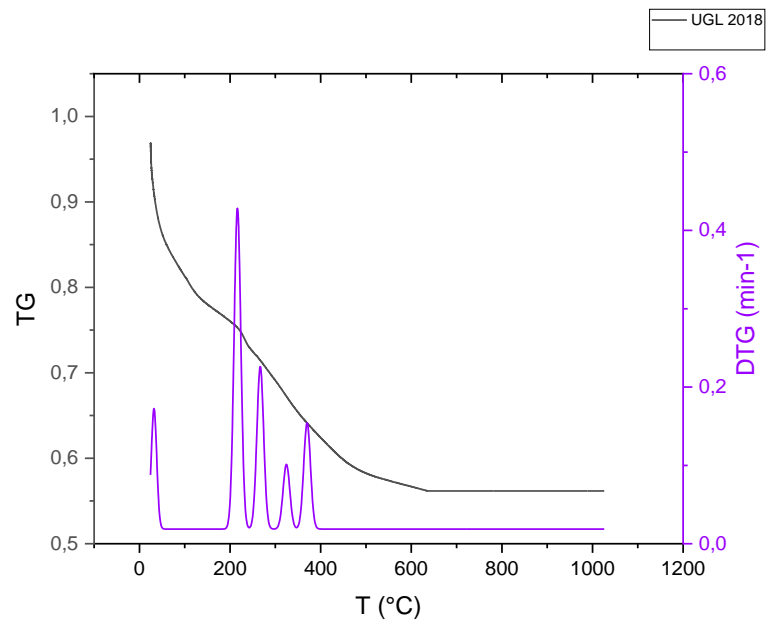


Figura 21 - TG/DTG UGL 2018

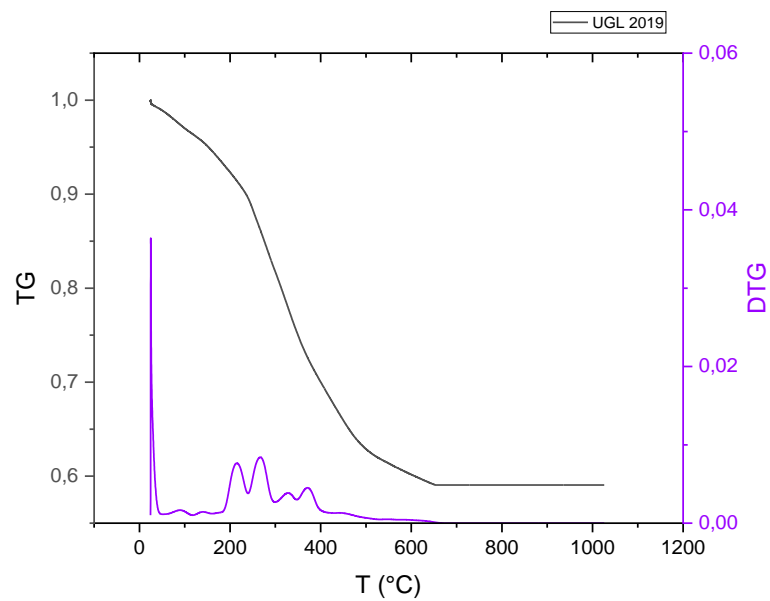


Figura 22 - TG/DTG UGL 2019

A Tabela 1110 exhibe metais que não são encontrados nos lodos discutidos neste trabalho, como Cu, Cr e Sr mas em concentrações baixas. A razão de Si, Fe e Al é similar a dos lodos crus discutidos nesta tese.

Tabela 10 - EDX UGL 2017,2018,2019

Elemento	2017	2018	2019
%			
Al	28,88	27,3	23,03
Ca	3,57	7,49	8,34
Cr	0,06	0,07	0,05
Cu	0,14	0,15	0,11
Fe	28,28	26,1	21,19
K	2,78	2,84	4,46
Mg	0,00	0,00	0,60
Mn	0,08	0,12	0,09
P	10,43	11,0	7,57
S	1,61	4,11	6,27
Si	20,96	17,7	25,63

Sr	0,04	0,05	0,06
Ti	2,60	2,31	2,08
V	0,07	0,07	0,00
Zn	0,37	0,45	0,40
Zr	0,15	0	0,12

Fonte: Elaboração Própria

As amostras das estações da CAESB Gama, Norte e Melchior foram coletadas e submetidas à análise termogravimétrica, EDX e DRX. As análises termogravimétricas (TG) demonstram que a ETE Norte apresenta maior teor de material volátil (65%), enquanto Gama possui 42% e Melchior 49%, com perdas de massa significativa a 213, 265, 322 e 371°C (Figura 23 e Figura 24)

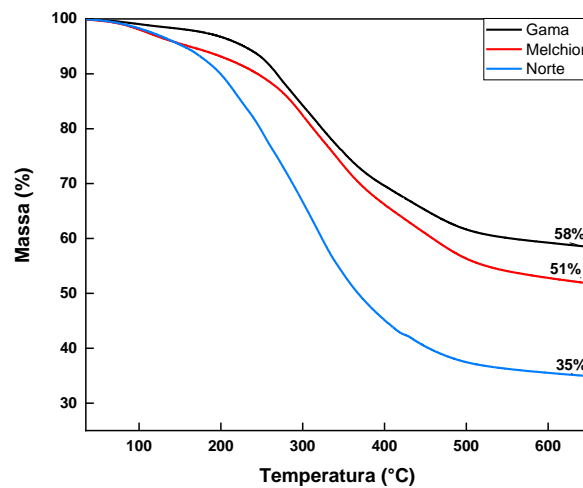


Figura 23- TG Gama, Melchior, Norte

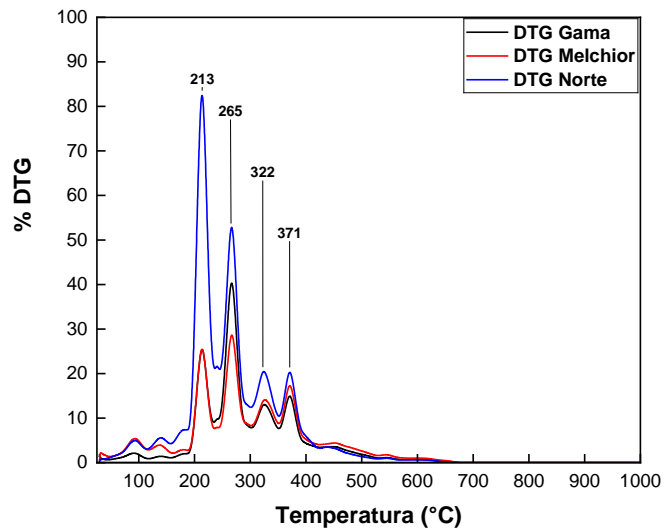


Figura 24 - DTG Gama, Melchior, Norte

A Tabela 11 exibe metais que não são encontrados nos lodos discutidos neste trabalho, como Cu, Ti, Nb, Zn, Ni, Destaca-se a concentração de Nb de 0,13% na Norte e 0,88% no Gama. Si, Fe e Al possuem teores bem menores similares as dos lodos crus discutidos nesta tese.

Tabela 11 - EDX Melchior, Norte, Gama

Elemento (%)	Melchior	Norte	Gama
C	43,22	65,91	23,03
O	50,31	32,27	58,13
Al	3,71	0,27	6,33
Si	1,06	0,17	8,64
P	0,6	0,29	0
S	0,21	0,1	0
K	0,07	0,19	0,09
Ca	0,22	0,28	0

Mg	0	0,19	0
Fe	0,45	0,2	2,11
Ti	0,05	0	0,28
Nb	0	0,13	0,88
Ni	0,06	0	0
Zn	0,04	0	0,18
Cu	0	0	0,33

Fonte: Elaboração Própria

Conforme as análises de DRX, Figura 2525, a amostra da ETE Gama possui maior cristalinidade e maior diversidade nas estruturas presentes. O pico intenso em 26° é relativo ao plano cristalográfico do SiO₂ na forma de quartzo presente em todos os lodos. O halo amorpho é mais pronunciado na amostra da ETE Norte e é coerente com os dados de EDX e teor de material volátil.

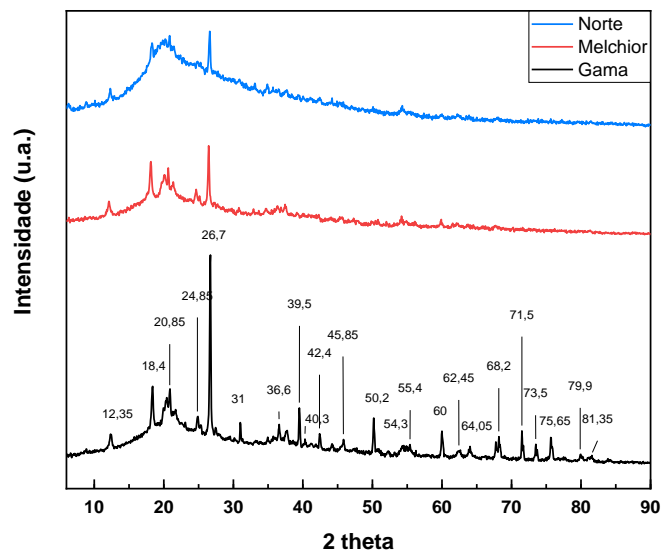


Figura 25 - DRX Norte, Melchior e Gama.

5.7 IDENTIFICAÇÃO DOS MICRORGANISMOS PRESENTES NOS LODOS

O processo de extração de DNA foi um processo repetitivo e bastante infrutífero. As amostras de DNA sofriam degradação com frequência e as amostras aparentavam estarem contaminadas. A adição de proteinase K e de RNase no protocolo utilizado diminuiu a contaminação e a utilização da coluna de sílica do kit GeneJET Gel Extraction favoreceu a purificação. A integridade e intensidade das bandas (Figura 26) denotam que houve preservação do material genético dos microrganismos presentes nos lodos. Tabela 12



Figura 26 - Gel de agarose das amostras de lodo (da esq para a direita): PS, SS, TS, lodo digerido

Tabela 12 - Concentração de DNA em lodos em ng/ μ L

Amostra	Concentração de DNA (ng/μL)
PS	328,1
SS	434,9
TS	331,0
Lodo digerido	136,4

Fonte: Elaboração Própria

Os géis obtidos após a reação de PCR com ambos *primers* mostram resultados desoladores (Figura 277). Por algum motivo não houve amplificação das bandas mesmo após o emprego de diferentes gradientes de concentração e a troca de alguns

reagentes e também a modificação da temperatura de anelamento em mais ou menos 2°C.

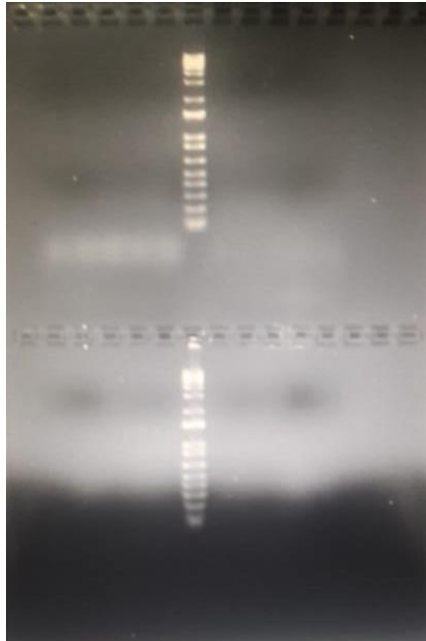


Figura 27 - Gel de agarose após a reação de PCR, Ao centro, os traços brancos representam o marcador de 1kb, Na primeira fileira, foram colocadas as amostras de DNA de lodos com diferentes concentrações (20,30 e 50ng/L) com o par de primer 27F/1492R e na segunda file

6 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Esta pesquisa mostrou que lodos brutos podem ser convertidos em potenciais biocombustíveis por meio do processo de pirólise. A ETEB Norte foi empregada como estudo de caso para o inovador processo tecnológico de utilizar lodos não estabilizados ao invés de lodos finais.

Lodo primário (PS), secundário (SS) e terciário (TS) foram pirolisado a 450°C. SS e TS apresentam similaridades nos teores de matéria volátil (73,44/72,8 %), carbono fixo (9,31/ 7,19%), cinzas (17,25/19,95%), poder calorífico (18,70/18,48 MJ.kg⁻¹), razão de combustibilidade (0,13 / 0,10) e fração O/C (0,49/ 0,50).

PS possui elevado teor de cinzas tanto no lodo bruto quanto no biochar (35,26% e 59,96%). Dados de XRF/EDX revelam a ausência de metais potencialmente tóxicos em todas as amostras. PS, apresenta maior concentração de metais alcalinos e alcalinos terrosos (K=2,78 mg.kg⁻¹, Ca e Mg= 3,34 e 2,68 mg.kg⁻¹, respectivamente), ferroalumino-silicatos (Fe= 5,56 mg.kg⁻¹, Al= 4,95 mg.kg⁻¹, Si=6,70 mg.kg⁻¹) e fósforo (P=6,54 mg.kg⁻¹).

Os perfis de combustão demonstram que o estágio de devolatilização dos lodos brutos ocorreu entre 148–391°C e dos biochars entre 215–416 °C, devido à combustão de matéria volátil, detritos orgânicos e bactérias. A taxa de conversão de PS, SS e TS foi de 6,76, 6,00 e 5,85 %.min⁻¹, respectivamente ao passo que o rendimento sólido de PSB, SSB e TSB apresentou menor perda, 4,53, 6,09 e 7,96% respectivamente.

Há maior reatividade dos lodos brutos (SS>TS>PS) que dos bio-carvões (PSB>TSB>SSB). Os biochars possuem desempenho de ignição, eficiência de burnout e índice de combustibilidade inferior a lodos brutos, porém são mais estáveis durante a combustão e possuem propriedades similares ao carvão.

O teor de óleos e gorduras do PS é 4%, do SS 2,5%. Espectroscopia de Infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear de ¹³C e ¹H de todos os bio-óleos e óleos indicam a presença de carbono sp³, sp², e grupos carbonílicos referentes a ácidos carboxílicos.

O bio-óleo obtido demonstrou características interessantes, com acidez superior e melhor estabilidade à oxidação para SSBO quando comparado ao PSBO. No entanto, alguns processos de estabilização são recomendados para que o bio-óleo produzido possa ser integrado em uma rota complementar para obter propriedades

de combustível semelhantes ao diesel ou blockchains, atingindo assim os padrões de comercialização. Esta avaliação será objeto de futuras publicações..

O trabalho mostrou que a extração de DNA dos lodos *in natura* exige sucessivas etapas de purificação e bastante cuidado no manuseio do material, pois a degradação do DNA ocorre de maneira rápida. Análises dos lodos das Unidades de Gerenciamento da Caesb demonstraram degradação da matéria-prima volátil ao longo dos anos. Lodos das Estações Norte, Gama e Melchior tem potencial para trabalhos futuros em função do teor de carbono e hidrogênio

Recomenda-se mais pesquisas para investigar variações nas condições reacionais a fim de ajustar todas as propriedades desejáveis a bio-carvões. Análises físico-químicas como pH e nível de poluentes básicos são recomendadas para ampliar a segurança e a adequação do emprego desse material como aditivo para solos, produção de carvão ativado, ou biomateriais, etc.

Além disso, os dados produzidos podem potencializar propostas de políticas públicas para projetos de transformação de resíduos em energia utilizando tecnologias de conversão confiáveis. Dado o volume de lodo produzido por ETE's, é possível no futuro alcançar a independência energética sustentável caso processos tecnológicos como a pirólise sejam utilizados. Recomenda-se uma avaliação técnica, econômica e ambiental, que possa promover uma nova receita a partir de uma transformação de resíduos em energia incluída em um conceito de biorrefinaria.

7 REFERÊNCIAS

1. Menezes, L., Suarez, P. & Ghesti, G. Diesel-Like Biofuels Production Using Fatty Waste. *J. Braz. Chem. Soc.* **00**, 1–6 (2022).
2. Menezes, L. N. B. *et al.* Alternative valuation pathways for primary, secondary, and tertiary sewage sludge: biochar and bio-oil production for sustainable energy. *Biomass Convers. Biorefinery* (2022) doi:10.1007/s13399-022-02543-9.
3. Abuşoğlu, A., Özahi, E., İhsan Kutlar, A. & Al-jaf, H. Life cycle assessment (LCA) of digested sewage sludge incineration for heat and power production. *J. Clean. Prod.* **142**, 1684–1692 (2017).
4. The Lancet Global Health. Water and sanitation in a post-COVID world. *Lancet Glob. Heal.* **8**, e1101 (2020).
5. Le Quéré, C. *et al.* Fossil CO₂ emissions in the post-COVID-19 era. *Nat. Clim. Chang.* **11**, 197–199 (2021).
6. Kuang, W. Are clean energy assets a safe haven for international equity markets? *J. Clean. Prod.* **302**, 127006 (2021).
7. Ben Jabeur, S., Khalfaoui, R. & Ben Arfi, W. The effect of green energy, global environmental indexes, and stock markets in predicting oil price crashes: Evidence from explainable machine learning. *J. Environ. Manage.* **298**, 113511 (2021).
8. Tchobanoglous, G. *Wastewater engineering: Treatment and reuse*. American Water Works Association. *Journal* vol. 95 <https://search-proquest.ez54.periodicos.capes.gov.br/docview/221643574/fulltextPDF/BDAA672D1DF6464FPQ/1?accountid=26646> (2003).
9. Kelessidis, A. & Stasinakis, A. S. Comparative study of the methods used for treatment and final disposal of sewage sludge in European countries. *Waste Manag.* **32**, 1186–1195 (2012).
10. Gallego-Schmid, A. & Tarpani, R. R. Z. Life cycle assessment of wastewater treatment in developing countries: A review. *Water Res.* **153**, 63–79 (2019).
11. Ciešlik, B. M., Namiešnik, J. & Konieczka, P. Review of sewage sludge management: Standards, regulations and analytical methods. *J. Clean. Prod.* **90**, 1–15 (2015).
12. Seiple, T. E., Skaggs, R. L., Fillmore, L. & Coleman, A. M. Municipal wastewater sludge as a renewable, cost-effective feedstock for transportation biofuels using hydrothermal liquefaction. *Journal of Environmental Management* vol. 270 (2020).
13. Feng, L., Luo, J. & Chen, Y. Dilemma of Sewage Sludge Treatment and Disposal in China. *Environ. Sci. Technol.* **49**, 4781–4782 (2015).

14. Kacprzak, M. *et al.* Sewage sludge disposal strategies for sustainable development. *Environ. Res.* **156**, 39–46 (2017).
15. Gao, N., Kamran, K., Quan, C. & Williams, P. T. Thermochemical conversion of sewage sludge: A critical review. *Prog. Energy Combust. Sci.* **79**, 100843 (2020).
16. Naqvi, S. R. *et al.* Recent developments on sewage sludge pyrolysis and its kinetics: Resources recovery, thermogravimetric platforms, and innovative prospects. *Comput. Chem. Eng.* **150**, 107325 (2021).
17. SNIS - PAINEL DE INFORMAÇÕES SOBRE SANEAMENTO.
<http://www.snis.gov.br/painel-informacoes-saneamento-brasil/web/painel-esgotamento-sanitario>.
18. Lima, R. M. S. R. & Silva, S. M. C. P. Avaliação de um programa municipal de coleta seletiva no contexto da política nacional de resíduos sólidos. *Acta Sci. Technol.* **35**, 645–653 (2013).
19. Painel Saneamento Brasil - Explore os indicadores.
<https://www.painelsaneamento.org.br/explore/localidade?SE%5BI%5D=53>.
20. Dai, L. *et al.* Recent advances in improving lignocellulosic biomass-based bio-oil production. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **149**, (2020).
21. Simha, P. & Ganesapillai, M. Ecological Sanitation and nutrient recovery from human urine: How far have we come? A review. *Sustainable Environment Research* (2017) doi:10.1016/j.serj.2016.12.001.
22. Shao, J. *et al.* Pyrolysis characteristics and kinetics of sewage sludge by thermogravimetry Fourier transform infrared analysis. in *Energy and Fuels* vol. 22 38–45 (American Chemical Society, 2008).
23. M.C. Samolada, A. . Z. Comparative assessment of municipal sewage sludge incineration, gasification and pyrolysis for a sustainable sludge-to-energy management. *Waste Manag.* **34**, 411–420 (2014).
24. Mills, N., Pearce, P., Farrow, J., Thorpe, R. B. & Kirkby, N. F. Environmental & economic life cycle assessment of current & future sewage sludge to energy technologies. *Waste Manag.* (2014) doi:10.1016/j.wasman.2013.08.024.
25. Rogelj, J. *et al.* Paris Agreement climate proposals need a boost to keep warming well below 2 ° C. *Nature* **534**, 631–639 (2016).
26. Adewale Alola, A., Ozturk, I. & Bekun, F. V. Is clean energy prosperity and technological innovation rapidly mitigating sustainable energy-development deficit in selected sub-Saharan Africa? A myth or reality. *Energy Policy* **158**, 112520 (2021).
27. Dilekli, N. & Cazcarro, I. Testing the SDG targets on water and sanitation using the world trade model with a waste, wastewater, and recycling framework. *Ecol. Econ.* **165**, 106376 (2019).

28. República, P. da. *Lei n° 11445, de 05 de janeiro de 2007, Estabelece as diretrizes nacionais para o saneamento básico*. 1–51 (Diário Oficial da União (DOU), 2007).
29. República, P. da. *Lei n° 14026, de 15 de julho de 2020, Atualiza o marco legal do saneamento básico*. 1–27 (2020).
30. Gadelha, H. S. *et al.* O novo marco regulatório do saneamento básico e o direito ao acesso à água. *Res. Soc. Dev.* **10**, e569101118843 (2021).
31. Ferreira, J. G., Gomes, M. F. B. & Dantas, M. W. de A. Desafios e controvérsias do novo marco legal do saneamento básico no Brasil / Challenges and controversies of the new legal framework for basic sanitation in Brazil. *Brazilian J. Dev.* **7**, 65449–65468 (2021).
32. Saiani, C. C. S. & Toneto Júnior, R. Evolução do acesso a serviços de saneamento básico no Brasil (1970 a 2004). *Econ. e Soc.* **19**, 79–106 (2010).
33. de Sousa, A. C. A. & Costa, N. do R. Política de saneamento básico no Brasil: discussão de uma trajetória. *História, Ciências, Saúde-Manguinhos* **23**, 615–634 (2016).
34. República, P. da. *Lei n° 12305, de 02 de agosto de 2010, Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos*. 1–19 (Diário Oficial da União (DOU), 2010).
35. Governo Do Distrito Federal. *PLANO DISTRITAL DE GESTÃO INTEGRADA DE RESÍDUOS SÓLIDOS*. www.so.df.gov.br (2017).
36. Brasília Sanitary landfill - Google Maps. <https://www.google.com/maps/place/Brasília+Sanitary+landfill/@-15.8595642,-48.1561704,5115m/data=!3m1!1e3!4m5!3m4!1s0x0:0x10247ba9c23a08a6!8m2!3d-15.8630005!4d-48.1574512>.
37. Marcos von Sperling. Wastewater Characteristics, Treatment and Disposal. in *Biological Wastewater Treatment Series* vol. 1 9781780402086–9781780402086 (IWA Publishing, 2015).
38. Marcos von Sperling. Basic principles of wastewater treatment. in *Biological Wastewater Treatment Series* vol. 45 45-2632-45–2632 (2007).
39. Batista, L. F. Lodos Gerados Nas Estações De Tratamento De Esgotos No Distrito Federal: Um Estudo De Sua Aptidão Para O Condicionamento, Utilização E Disposição Final. *Univ. Brasília. Fac. Tecnol. Dep. Eng. Civ. e Ambient.* 197 (2015).
40. Gray, N. F. Sludge Treatment and Disposal. in *Biological Wastewater Treatment Series* (eds. Andreoli, C. V., von Sperling, M. & Fernandes, F.) 645–685 (IWA Publishing, 2010). doi:10.1016/B978-1-85617-705-4.00021-6.
41. Blackall, L. L. Molecular identification of activated sludge foaming bacteria. *Water Sci. Technol.* **29**, 35–42 (1994).

42. Sperling, M. von & Chernicharo, C. A. D. L. Biological Wastewater Treatment in Warm Climate Regions. in *Biological Wastewater Treatment Series 1–856* (IWA Publishing, 2005).
43. Blackall, L. L., Crocetti, G. R., Saunders, A. M. & Bond, P. L. A review and update of the microbiology of enhanced biological phosphorus removal in wastewater treatment plants. *Kluwer Acad. Publ.* **81**, 681–691 (2002).
44. Dabert, P. *et al.* Monitoring of the microbial community of a sequencing batch reactor bioaugmented to improve its phosphorus removal capabilities. *Water Sci. Technol.* **43**, 1–8 (2001).
45. Ferreira Batista, L. & Almeida de Souza, M. A. Aptidão dos lodos gerados nas Estações de Tratamento de Esgotos no Distrito Federal para condicionamento, utilização e disposição final. *Rev. DAE* **68**, 179–195 (2020).
46. Ministério do Meio Ambiente. *Resolução nº 375, de 29 de agosto de 2006*. vol. 1 1–32 (2006).
47. Ministério do Meio Ambiente. *Resolução nº 498, de 19 de agosto de 2020, Define critérios e procedimentos para produção e aplicação de biossólido em solos*. <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/resolucao-n-498-de-19-de-agosto-de-2020-273467970> (2020).
48. Corrêa, R. S., Fonseca, Y. M. F. & Corrêa, A. S. Produção de biossólido agrícola por meio da compostagem e vermicompostagem de lodo de esgoto Production of agricultural biosolid by composting and vermicomposting sewage sludge. *Rev. Bras. Eng. Agrícola e Ambient.* **11**, 420–426 (2007).
49. Garcia-Nunez, J. A. *et al.* Historical Developments of Pyrolysis Reactors: A Review. *Energy and Fuels* **31**, 5751–5775 (2017).
50. Fonts, I., Gea, G., Azuara, M., Ábrego, J. & Arauzo, J. Sewage sludge pyrolysis for liquid production: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **16**, 2781–2805 (2012).
51. Syed-Hassan, S. S. A., Wang, Y., Hu, S., Su, S. & Xiang, J. Thermochemical processing of sewage sludge to energy and fuel: Fundamentals, challenges and considerations. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **80**, 888–913 (2017).
52. Praspaliauskas, M., Pedišius, N. & Striugas, N. Elemental Migration and Transformation from Sewage Sludge to Residual Products during the Pyrolysis Process. *Energy and Fuels* **32**, 5199–5208 (2018).
53. Inguanzo, M., Dominguez, A., Menendez, J. A., Blanco, C. G. & Pis, J. J. On the Pyrolysis of Sewage Sludge: The Influence of Pyrolysis Temperature on Biochar, Liquid and Gas Fractions. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **63**, 209–222 (2002).
54. Kołodyńska, D. *et al.* Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal. *Chem. Eng. J.* **197**, 295–305 (2012).
55. Menéndez, J. A., Inguanzo, M. & Pis, J. J. Microwave-induced pyrolysis of

- sewage sludge. *Water Res.* **36**, 3261–3264 (2002).
56. Djandja, O. S., Wang, Z.-C., Wang, F., Xu, Y.-P. & Duan, P.-G. Pyrolysis of Municipal Sewage Sludge for Biofuel Production: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* **59**, 16939–16956 (2020).
 57. Li, M., Xiao, B., Wang, X. & Liu, J. Consequences of sludge composition on combustion performance derived from thermogravimetry analysis. *Waste Manag.* **35**, 141–147 (2015).
 58. Tyagi, V. K. & Lo, S. L. Sludge: A waste or renewable source for energy and resources recovery? *Renew. Sustain. Energy Rev.* **25**, 708–728 (2013).
 59. Bora, A. P., Gupta, D. P. & Durbha, K. S. Sewage sludge to bio-fuel: A review on the sustainable approach of transforming sewage waste to alternative fuel. *Fuel* **259**, 116262 (2020).
 60. Zhang, X., Yan, S., Tyagi, R. D., Surampalli, R. Y. & Valéro, J. R. Wastewater sludge as raw material for microbial oils production. *Appl. Energy* **135**, 192–201 (2014).
 61. Pathak, A., Dastidar, M. G. & Sreekrishnan, T. R. Bioleaching of heavy metals from sewage sludge: A review. *J. Environ. Manage.* **90**, 2343–2353 (2009).
 62. Font, R., Fullana, A., Conesa, J. A. & Llavador, F. Analysis of the pyrolysis and combustion of different sewage sludges by TG. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **58–59**, 927–941 (2001).
 63. Alvarez, J. *et al.* Characterization of the bio-oil obtained by fast pyrolysis of sewage sludge in a conical spouted bed reactor. *Fuel Process. Technol.* **149**, 169–175 (2016).
 64. Alvarez, J. *et al.* Sewage sludge valorization by flash pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Chem. Eng. J.* **273**, 173–183 (2015).
 65. Hernández, A. B., Okonta, F. & Freeman, N. Thermal decomposition of sewage sludge under N₂, CO₂ and air: Gas characterization and kinetic analysis. *J. Environ. Manage.* **196**, 560–568 (2017).
 66. Wang, X. & Jia, J. Effect of heating rate on the municipal sewage sludge pyrolysis character. *Energy Procedia* **14**, 1648–1652 (2012).
 67. Lai, Z., Ma, X., Tang, Y. & Lin, H. Thermogravimetric analysis of the thermal decomposition of MSW in N₂, CO₂ and CO₂/N₂ atmospheres. *Fuel Process. Technol.* **102**, 18–23 (2012).
 68. Lai, Z. Y., Ma, X. Q., Tang, Y. T. & Lin, H. A study on municipal solid waste (MSW) combustion in N₂/O₂ and CO₂/O₂ atmosphere from the perspective of TGA. *Energy* **36**, 819–824 (2011).
 69. Medina-Martos, E. *et al.* Techno-economic and life cycle assessment of an integrated hydrothermal carbonization system for sewage sludge. *J. Clean.*

Prod. **277**, (2020).

70. Danso-Boateng, E., Shama, G., Wheatley, A. D., Martin, S. J. & Holdich, R. G. Hydrothermal carbonisation of sewage sludge: Effect of process conditions on product characteristics and methane production. *Bioresour. Technol.* **177**, 318–327 (2015).
71. Wang, Z. *et al.* Effect of temperature on the sulfur fate during hydrothermal carbonization of sewage sludge. *Environ. Pollut.* **260**, 114067 (2020).
72. Han, H. *et al.* Effects of reaction conditions on the emission behaviors of arsenic, cadmium and lead during sewage sludge pyrolysis. *Bioresour. Technol.* **236**, 138–145 (2017).
73. Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K. & Vassileva, C. G. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel* **89**, 913–933 (2010).
74. Fonts, I., Kuoppala, E. & Oasmaa, A. Physicochemical properties of product liquid from pyrolysis of sewage sludge. *Energy and Fuels* **23**, 4121–4128 (2009).
75. Vassilev, S. V., Vassileva, C. G. & Vassilev, V. S. Advantages and disadvantages of composition and properties of biomass in comparison with coal: An overview. *Fuel* **158**, 330–350 (2015).
76. Suman, S., Panwar, D. S. & Gautam, S. Surface morphology properties of biochars obtained from different biomass waste. *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* **39**, 1007–1012 (2017).
77. Ma, X. *et al.* Study of Biochar Properties by Scanning Electron Microscope – Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDX). *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **47**, 593–601 (2016).
78. Liu, X. *et al.* Pyrolysis and subsequent direct combustion of pyrolytic gases for sewage sludge treatment in China. *Appl. Therm. Eng.* **128**, 464–470 (2018).
79. Frišták, V., Pipíška, M. & Soja, G. Pyrolysis treatment of sewage sludge: A promising way to produce phosphorus fertilizer. *J. Clean. Prod.* **172**, 1772–1778 (2018).
80. Yu, M. M. *et al.* Co-gasification of biosolids with biomass: Thermogravimetric analysis and pilot scale study in a bubbling fluidized bed reactor. *Bioresour. Technol.* **175**, 51–58 (2015).
81. Cao, Y. & Pawłowski, A. Life cycle assessment of two emerging sewage sludge-to-energy systems: Evaluating energy and greenhouse gas emissions implications. *Bioresour. Technol.* **127**, 81–91 (2013).
82. Azuara, M., Fonts, I., Barcelona, P., Murillo, M. B. & Gea, G. Study of catalytic post-treatment of the vapours from sewage sludge pyrolysis by means of γ -Al₂O₃. *Fuel* **107**, 113–121 (2013).

83. Nipattummakul, N., Ahmed, I. I., Kerdsuwan, S. & Gupta, A. K. Hydrogen and syngas production from sewage sludge via steam gasification. *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 11738–11745 (2010).
84. Niu, X., Shen, L., Jiang, S., Gu, H. & Xiao, J. Combustion performance of sewage sludge in chemical looping combustion with bimetallic Cu–Fe oxygen carrier. *Chem. Eng. J.* **294**, 185–192 (2016).
85. Huang, X. *et al.* Influences of pyrolysis conditions in the production and chemical composition of the bio-oils from fast pyrolysis of sewage sludge. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **110**, 353–362 (2014).
86. Jacobson, K., Maheria, K. C. & Dalai, A. K. Pyrolysis of Municipal Sewage Sludge for Biofuel Production: A Review. *Fuel* **59**, 16939–16956 (2020).
87. Gherghel, A., Teodosiu, C. & De Gisi, S. A review on wastewater sludge valorisation and its challenges in the context of circular economy. *J. Clean. Prod.* **228**, 244–263 (2019).
88. Guedes, C. L. B. *et al.* Evaluation of Biofuel Derived from Lignocellulosic Biomass Fast Pyrolysis Bio-Oil for Use as Gasoline Additive. *Quim. Nova* **33**, 781–786 (2010).
89. Zhang, B., Xu, X. & Zhu, L. Activated sludge bacterial communities of typical wastewater treatment plants: distinct genera identification and metabolic potential differential analysis. *AMB Express* **8**, 184 (2018).
90. Cabezas Juliana Calabria de Araujo Cecilia Callejas Amandine Galès Jérôme Hamelin Antonella Marone Diana Sousa Eric Trably Claudia Etchebehere, A. Z. *et al.* How to use molecular biology tools for the study of the anaerobic digestion process? of similarity ANOVA Analysis of variance. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* **14**, 555–593 (2015).
91. Świątczak, P., Cydzik-Kwiatkowska, A. & Rusanowska, P. Microbiota of anaerobic digesters in a full-scale wastewater treatment plant. *Arch. Environ. Prot.* **43**, 53–60 (2017).
92. Mara, D. & Horan, N. *Handbook of Water and Wastewater Microbiology. Handbook of Water and Wastewater Microbiology* (2003). doi:10.1016/B978-0-12-470100-7.X5000-6.
93. Cai, L., Chen, T.-B., Zheng, S.-W., Liu, H.-T. & Zheng, G.-D. Decomposition of lignocellulose and readily degradable carbohydrates during sewage sludge biodrying, insights of the potential role of microorganisms from a metagenomic analysis. *Chemosphere* **201**, 127–136 (2018).
94. Wan, C., Zhou, Q., Fu, G. & Li, Y. Semi-continuous anaerobic co-digestion of thickened waste activated sludge and fat, oil and grease. *Waste Manag.* **31**, 1752–1758 (2011).
95. Baird, R. B., Eaton, A. D. & Rice, E. W. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association American Water*

Works Association Water Environmental Federation vol. 91 (2017).

96. Silveira, E. A. *et al.* Heat treatment kinetics using three-stage approach for sustainable wood material production. *Ind. Crops Prod.* **124**, 563–571 (2018).
97. Santanna, M. S., Silveira, E. A., Macedo, L., Galvão, L. G. O. & Caldeira-Pires, A. Torrefaction of lignocellulosic municipal solid waste: thermal upgrade for energy use. in *28th European Biomass Conference and Exhibition* 188–191 (2020). doi:10.5071/28thEUBCE2020-1DV.1.34.
98. Evaristo, R. B. W. *et al.* Multiparameter-analysis of CO₂/Steam-enhanced gasification and pyrolysis for syngas and biochar production from low-cost feedstock. *Energy Convers. Manag.* **X** (2022).
99. *EN ISO 18122*. <https://www.en-standard.eu/bs-en-iso-18122-2015-solid-biofuels-determination-of-ash-content/> (2015).
100. *EN ISO 18123*. <https://www.en-standard.eu/une-en-iso-18123-2016-solid-biofuels-determination-of-the-content-of-volatile-matter-iso-18123-2015/> (2016).
101. Channiwala, S. A. & Parikh, P. P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel* **81**, 1051–1063 (2002).
102. He, C., Giannis, A. & Wang, J. Y. Conversion of sewage sludge to clean solid fuel using hydrothermal carbonization: Hydrochar fuel characteristics and combustion behavior. *Appl. Energy* **111**, 257–266 (2013).
103. Lu, K. M., Lee, W. J., Chen, W. H., Liu, S. H. & Lin, T. C. Torrefaction and low temperature carbonization of oil palm fiber and eucalyptus in nitrogen and air atmospheres. *Bioresour. Technol.* **123**, 98–105 (2012).
104. Paniagua Bermejo, S., Prado-Guerra, A., García Pérez, A. I. & Calvo Prieto, L. F. Study of quinoa plant residues as a way to produce energy through thermogravimetric analysis and indexes estimation. *Renew. Energy* **146**, 2224–2233 (2020).
105. Zhang, X., Yan, S., Tyagi, R. D., Surampalli, R. Y. & Valéro, J. R. Wastewater sludge as raw material for microbial oils production. *Appl. Energy* **135**, 192–201 (2014).
106. Li, X. G., Ma, B. G., Xu, L., Hu, Z. W. & Wang, X. G. Thermogravimetric analysis of the co-combustion of the blends with high ash coal and waste tyres. *Thermochim. Acta* **441**, 79–83 (2006).
107. AOCS. *AOCS Official Method Cd 3d-63*. (2017).
108. Michiels, A., Van den Ende, W., Tucker, M., Van Riet, L. & Van Laere, A. Extraction of high-quality genomic DNA from latex-containing plants. *Anal. Biochem.* **315**, 85–89 (2003).
109. Chen, R., Sheng, Q., Dai, X. & Dong, B. Upgrading of sewage sludge by low

- temperature pyrolysis: Biochar fuel properties and combustion behavior. *Fuel* **300**, 121007 (2021).
110. Wilk, M., Śliz, M. & Lubieniecki, B. Hydrothermal co-carbonization of sewage sludge and fuel additives: Combustion performance of hydrochar. *Renew. Energy* **178**, 1046–1056 (2021).
 111. Silveira, E. A. *et al.* Thermal upgrading of sustainable woody material: experimental and numerical torrefaction assessment. in *28th European Biomass Conference and Exhibition* 694–698 (2020). doi:10.5071/28thEUBCE2020-3CV.2.5.
 112. Gopinath, A. *et al.* Conversion of sewage sludge into biochar: A potential resource in water and wastewater treatment. *Environ. Res.* **194**, 110656 (2021).
 113. Borel, L. D. M. S., Reis Filho, A. M., Xavier, T. P., Lira, T. S. & Barrozo, M. A. S. An investigation on the pyrolysis of the main residue of the brewing industry. *Biomass and Bioenergy* **140**, 105698 (2020).
 114. Liang, Y. *et al.* Municipal sewage sludge incineration and its air pollution control. *J. Clean. Prod.* **295**, 126456 (2021).
 115. Martins, G. B. C., Mello, V. M. & Suarez, P. A. Z. Processos térmicos em óleos e gorduras. *Rev. Virtual Quim.* **5**, 16–25 (2013).
 116. Qian, K., Kumar, A., Zhang, H., Bellmer, D. & Huhnke, R. Recent advances in utilization of biochar. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **42**, 1055–1064 (2015).
 117. Ghesti, G. F., Silveira, E. A., Guimarães, M. G. & Evaristo, R. B. W. Towards a sustainable waste-to-energy pathway to pequi biomass residues. *J. Braz. Chem. Soc.* 1–47 (2021).
 118. Zhang, Y., Guo, Y., Cheng, F., Yan, K. & Cao, Y. Investigation of combustion characteristics and kinetics of coal gangue with different feedstock properties by thermogravimetric analysis. *Thermochim. Acta* **614**, 137–148 (2015).
 119. Ignatowicz, K. The impact of sewage sludge treatment on the content of selected heavy metals and their fractions. *Environ. Res.* **156**, 19–22 (2017).
 120. Zhang, Z. *et al.* Production of biochar from the combination of foaming drying and pyrolysis of sludge with the additive of *Camellia oleifera* shell biochar. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **160**, 105350 (2021).
 121. Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K. & Vassileva, C. G. An overview of the composition and application of biomass ash.: Part 2. Potential utilisation, technological and ecological advantages and challenges. *Fuel* **105**, 19–39 (2013).
 122. Qian, W. *et al.* Combustion characteristics of semicokes derived from pyrolysis of low rank bituminous coal. *Int. J. Min. Sci. Technol.* **22**, 645–650 (2012).

123. Protásio, T. de P. *et al.* Combustão da biomassa E do carvão vegetal da casca do coco babaçu. *Cerne* **23**, 1–10 (2017).
124. Mureddu, M., Dessì, F., Orsini, A., Ferrara, F. & Pettinau, A. Air- and oxygen-blown characterization of coal and biomass by thermogravimetric analysis. *Fuel* **212**, 626–637 (2018).
125. Protásio, T. de P. *et al.* Insights in quantitative indexes for better grouping and classification of Eucalyptus clones used in combustion and energy cogeneration processes in Brazil. *Biomass and Bioenergy* **143**, (2020).
126. Moon, C. *et al.* Effect of blending ratio on combustion performance in blends of biomass and coals of different ranks. *Exp. Therm. Fluid Sci.* **47**, 232–240 (2013).
127. Domínguez, A., Menéndez, J. A., Inguanzo, M. & Pís, J. J. Production of bio-fuels by high temperature pyrolysis of sewage sludge using conventional and microwave heating. *Bioresour. Technol.* **97**, 1185–1193 (2006).
128. Pokorna, E. *et al.* Study of bio-oils and solids from flash pyrolysis of sewage sludges. *Fuel* **88**, 1344–1350 (2009).
129. Rodrigues, J. P. *et al.* Case study: plant design to obtain a diesel-like fuel from soybean oil cracking for decentralised energy generation to Brazilian isolated communities. *Int. J. Sustain. Eng.* 1–9 (2021)
doi:10.1080/19397038.2021.1966122.
130. Iha, O. K. *et al.* Extraction and Characterization of Passion Fruit and Guava Oils from Industrial Residual Seeds and Their Application as Biofuels. *J. Braz. Chem. Soc.* **29**, 2089–2095 (2018).
131. Oliveira, L. P. *et al.* Biofuel production from *Pachira aquatic Aubl* and *Magonia pubescens* A St-Hil: Physical-chemical properties of neat vegetable oils, methyl-esters and bio-oils (hydrocarbons). *Ind. Crops Prod.* **127**, 158–163 (2019).

ANEXO A

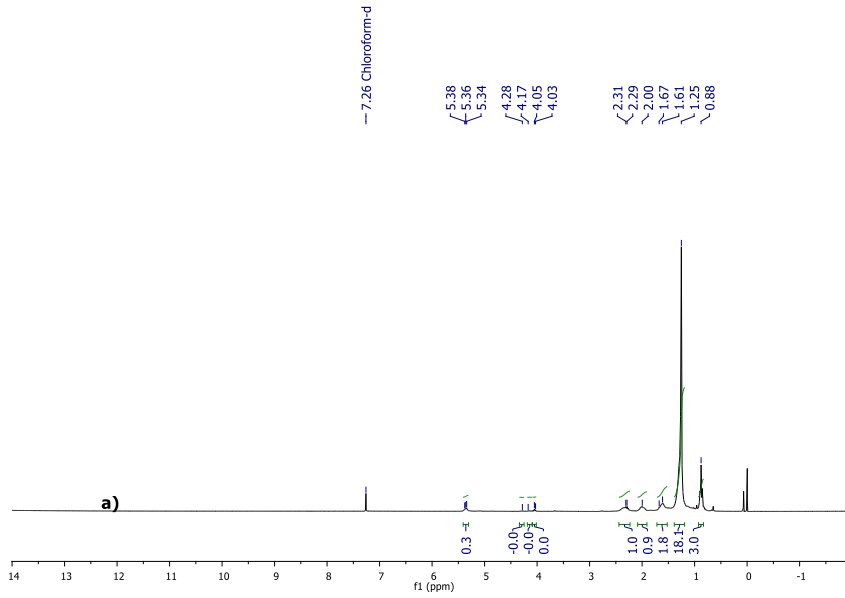


Figura 28 - 1H NMR espectro do PSO

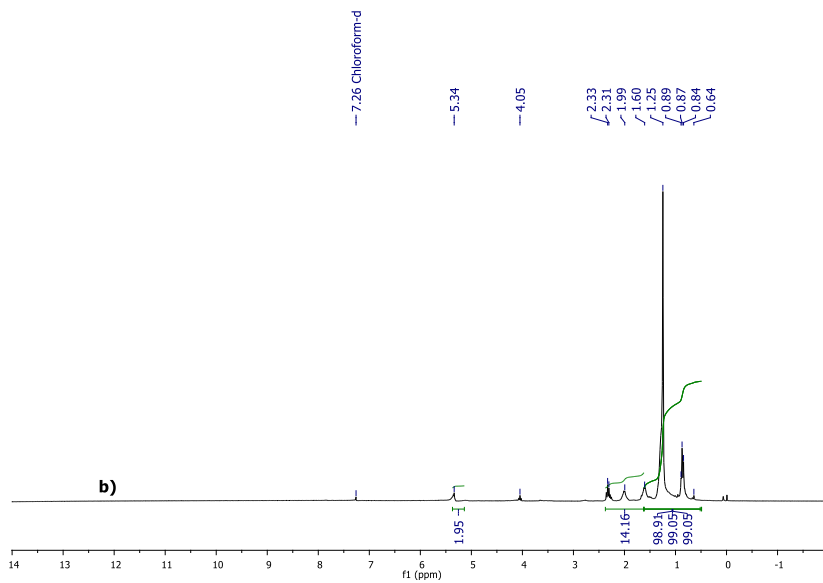
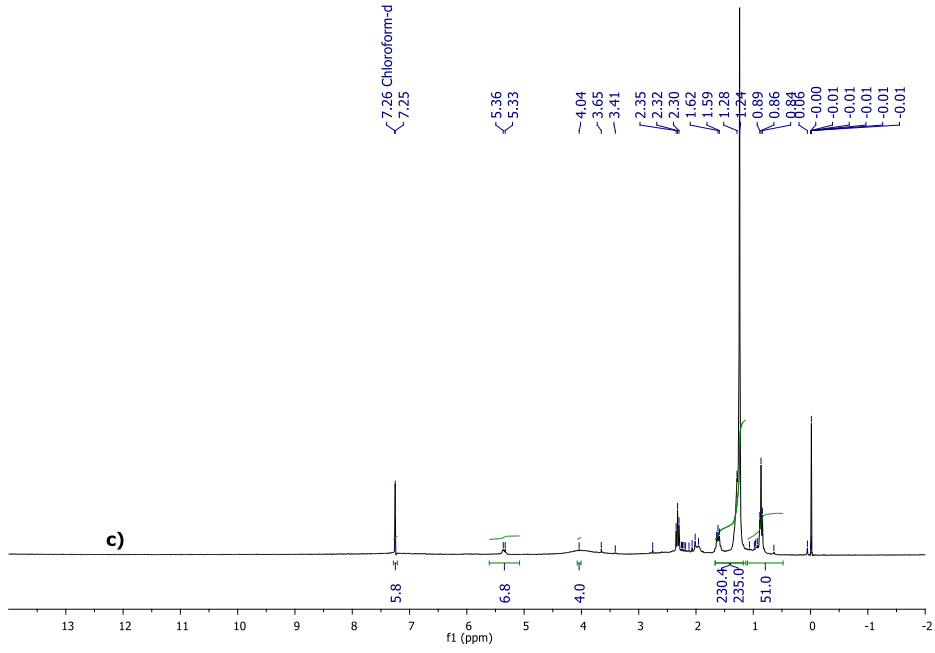
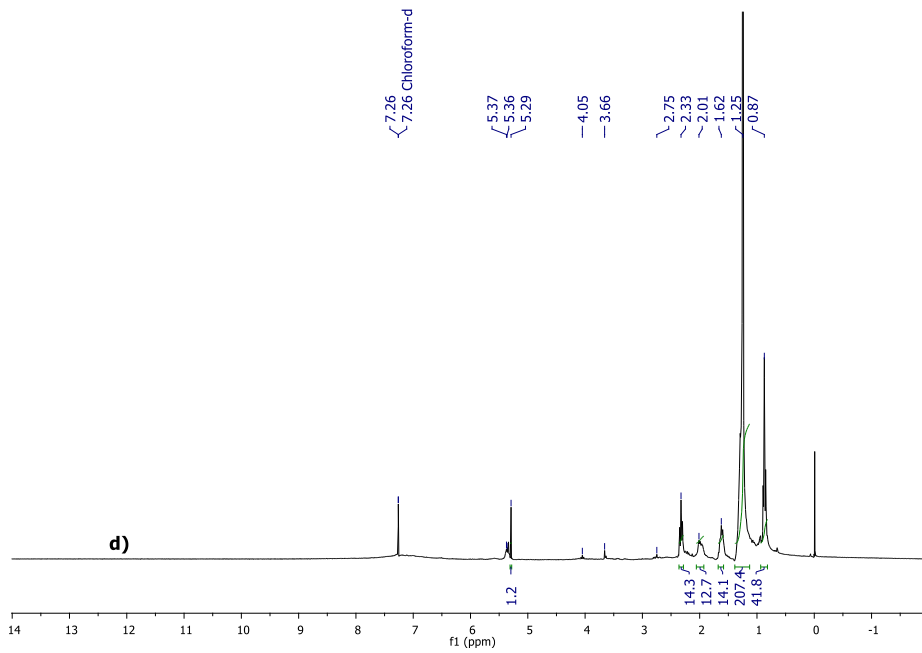
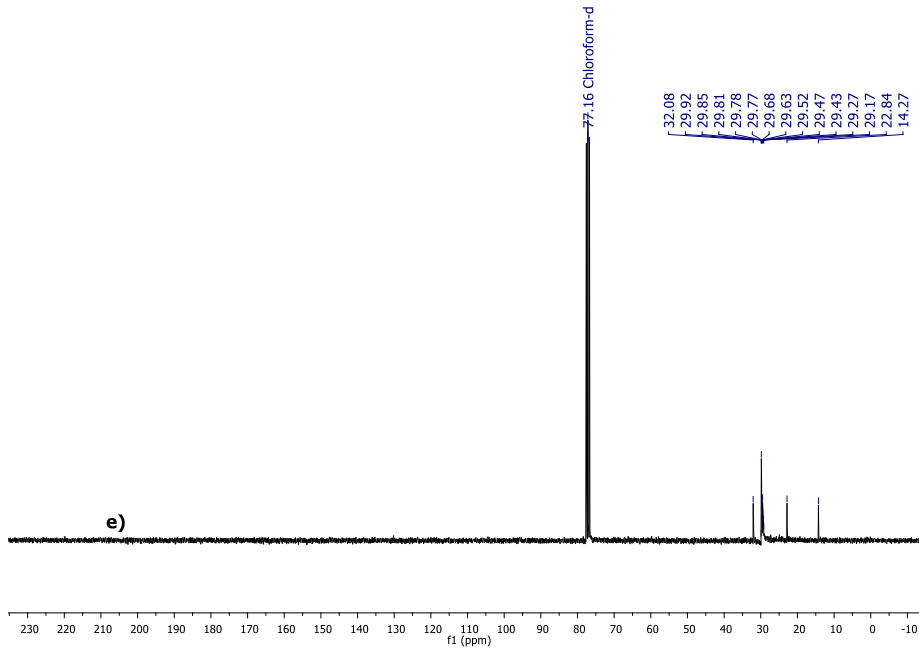
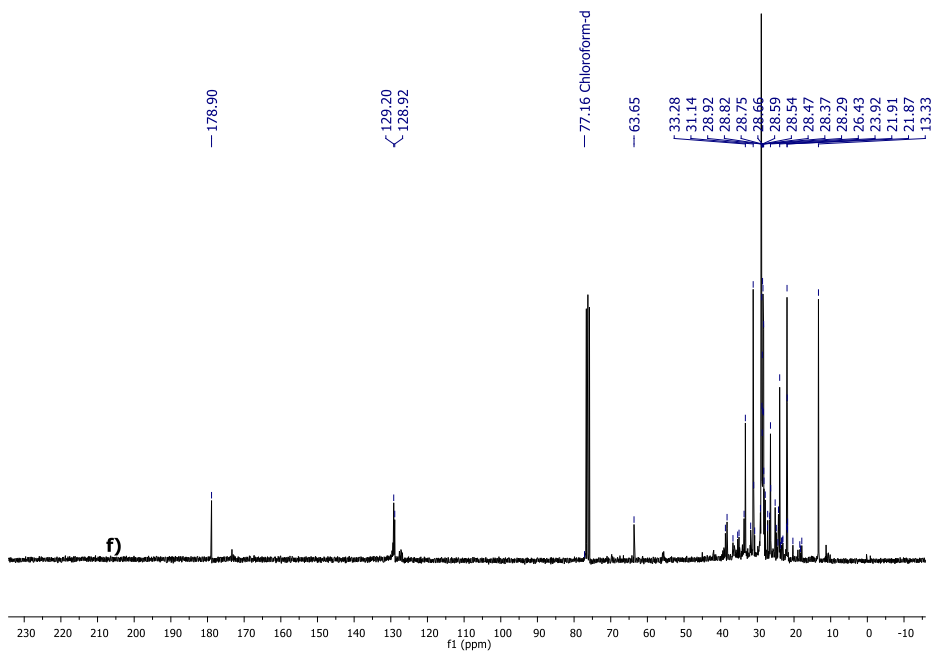
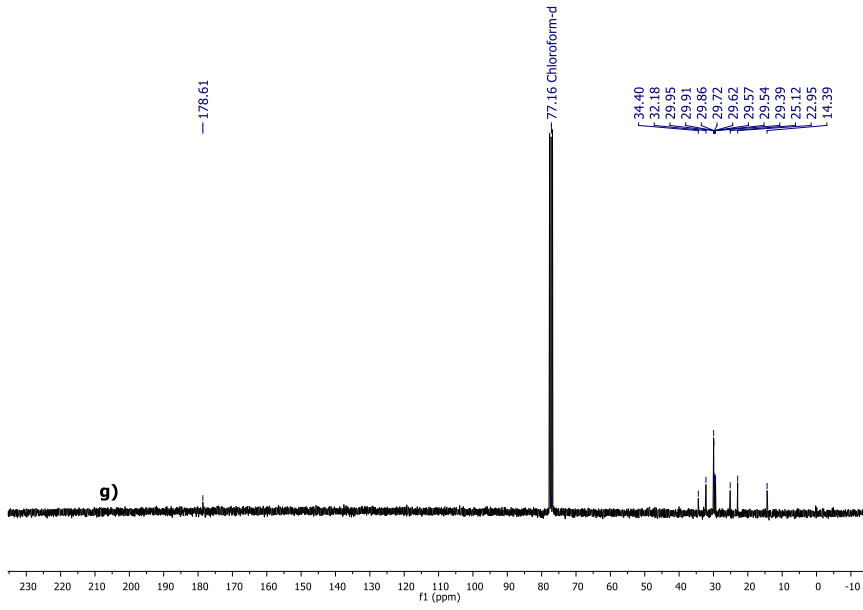
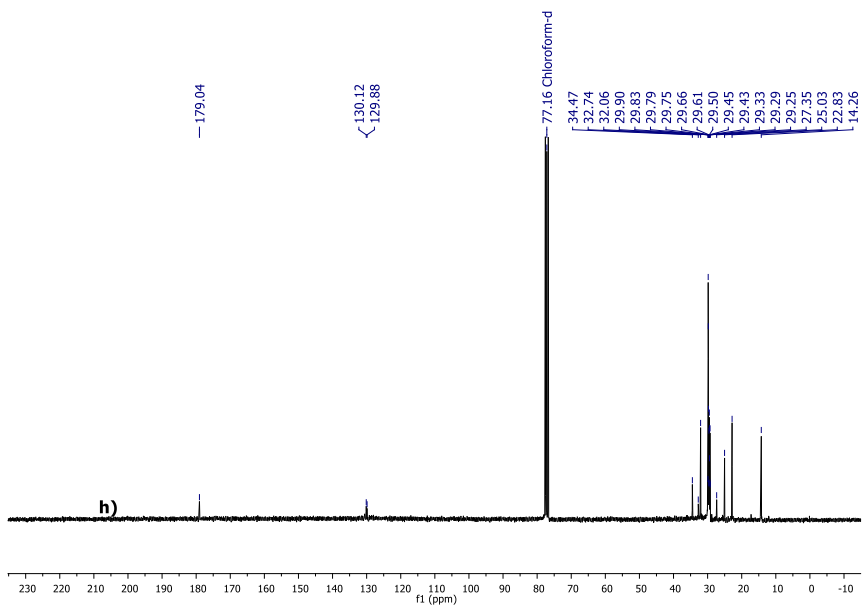


Figura 29 - 1H NMR espectro do SSO

Figura 30 - ^1H NMR espectro do PSBFigura 31 - ^1H NMR espectro do SSB

Figura 32 - ^{13}C NMR espectro do PSOFigura 33 - ^{13}C NMR espectro do SSO

Figura 34 - ^{13}C NMR espectro do PSBFigura 35 - ^{13}C NMR espectro do SSB

**DECLARAÇÃO DE ORIGINALIDADE DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO OU TESE DE
DOUTORADO**

Declaro que a presente dissertação/tese é original, elaborada especialmente para este fim, não tendo sido apresentada para obtenção de qualquer título e que identifico e cito devidamente todas as autoras e todos os autores que contribuíram para o trabalho, bem como as contribuições oriundas de outras publicações de minha autoria.

Declaro estar ciente de que a cópia ou o plágio podem gerar responsabilidade civil, criminal e disciplinar, consistindo em grave violação à ética acadêmica.

Brasília, 27 de maio de 2022.

Assinatura do/a discente: 

Programa: PROGRAMA PÓS GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS QUÍMICAS E BIOLÓGICAS

Nome completo: LYVIA NARA BARROSO MENEZES

Título do Trabalho: **PROPOSTA DE GERENCIAMENTO DE LODOS DE ESGOTOS
POR PROCESSO TERMOQUÍMICO**

Nível: () Mestrado (X) Doutorado

Orientador/a: PAULO ANSELMO ZIANI SUAREZ