



FERNANDA PAULA DA COSTA ASSUNÇÃO

**ESTUDO DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO
TÉRMICO E TÉRMICO-CATALÍTICO DE LODO DE
ESGOTO E GORDURA RESIDUAL EM ESCALA
SEMIPILOTO.**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Instituto de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Civil**

Dissertação orientada pelo Prof. Dr. Hélio da Silva Almeida

Belém – Pará – Brasil

2020

FERNANDA PAULA DA COSTA ASSUNÇÃO

ESTUDO DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO E TÉRMICO-CATALÍTICO DE LODO DE ESGOTO E GORDURA RESIDUAL EM ESCALA SEMIPILOTO.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil.

Área de concentração: Saneamento Ambiental.

Linha de Pesquisa: Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

Orientador: Prof.º Dr. Hélio da Silva Almeida

Co-orientador (a): Profª. Drª Lia Martins Pereira

BELÉM - PA

2020



**ESTUDO DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO E
TÉRMICO-CATALÍTICO DE LODO DE ESGOTO E GORDURA
RESIDUAL EM ESCALA SEMIPILOTO**

AUTORA:

FERNANDA PAULA DA COSTA ASSUNÇÃO

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

APROVADO EM: 15 / 09 / 2020.

BANCA EXAMINADORA:

Hélio da Silva Almeida

Prof. Dr. Hélio da Silva Almeida
Orientador (UFPA)

Lia Martins Pereira

Dra. Lia Martins Pereira
Coorientadora (UFPA)

Luiz Borges

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

Marcelo Costa Santos

Prof. Dr. Marcelo Costa Santos
Membro Externo (UFRA)

Nélio Teixeira Machado

Prof. Dr. Nélio Teixeira Machado
Membro Externo (UFPA)

Lúiza Carla Girard Mendes Teixeira

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

Visto:

Prof. Dr. Marcelo de Souza Picanço
Coordenador do PPGECC / ITEC / UFPA

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

A851e ASSUNÇÃO, FERNANDA PAULA DA COSTA
ESTUDO DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO
TÉRMICO E TÉRMICO-CATALÍTICO DE LODO DE
ESGOTO E GORDURA RESIDUAL EM ESCALA
SEMIPILOTO. / FERNANDA PAULA DA COSTA
ASSUNÇÃO. — 2020.
193 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Hélio da Silva Almeida
Coorientação: Profª. Dra. Lia Martins Pereira
Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Civil, Instituto de Tecnologia, Universidade
Federal do Pará, Belém, 2020.

1. Lodo de Esgoto. 2. Gordura Residual. 3. Bio-óleo.
4. Biocarvão. I. Título.

CDD 628.4

A minha mãe: Sirdéa Silva da Costa, por todo o apoio, amor incondicional e, principalmente, pelo exemplo de vida. A minha querida irmã Ana Carolina Costa Cruz, pelo apoio, confiança e carinho.

Um vírus a olho nu causando um estrago mundial, somos insignificantes perante a grandeza do Universo. Na dor, ninguém é melhor que ninguém, o que nos iguala é o amor. Venceremos essa batalha juntos. (2020)

“Agora não é mais opcional viver num mundo sustentável. Estamos passando por uma prova duríssima, que vai nos obrigar a reinventar processos e produzir com menos desperdícios”. (Karnal, 2020).

AGRADECIMENTOS

A **Deus**, por sua proteção plena e incondicional em todos os momentos.

Ao Professor, educador, orientador e amigo **Dr. Hélio da Silva Almeida**, pela incansável colaboração, dedicação e interesse durante todos esses anos, desde o PIBIC, até a elaboração e conclusão deste trabalho. Poucos são tão privilegiados como eu por ter tido a sorte de conviver com uma pessoa tão generosa, dedicada, eficiente, objetiva e diligente, e sempre disposta a ajudar os seus alunos. Muito obrigado pela orientação, apoio, conselhos, ensinamentos e por sua amizade, durante os estudos da pesquisa, levarei por toda a vida.

A Prof.^a Dr.^a. **Lia Martins Pereira**, pela co-orientação do trabalho, por sua atenção e disposição constante em ajudar, pelos ensinamentos no laboratório e em todas as etapas da pesquisa e análises. Agradeço pela ideia do trabalho de mestrado, pelo carinho, pelas palavras de apoio, amizade e pela sua torcida.

Ao Prof. Dr. **Nélio Teixeira Machado**, agradeço pela confiança, pela amizade, conselhos e paciência. O senhor é um exemplo de simplicidade, compreensão e competência. Todos que trabalham com o senhor admiram sua dedicação e amor ao trabalho, à pesquisa com os alunos e orientados. Enfim, vai muito além do que o dever impõe. Preocupado não só com a realização do trabalho, mas principalmente com o ser humano.

Ao Prof. Dr. **Luiz Pizarro Borges**, do Instituto Militar de Engenharia, por disponibilizar o Laboratório de Catálise, uso da planta sempiloto e por todo apoio concedido enquanto estive no laboratório.

Aos amigos professores Dr. **Marcelo Costa Santos**, Dr. **Douglas Alberto Rocha de Castro** e Dra. **Marcilene Pereira**, por todos os ensinamentos em relação ao processo de craqueamento térmico-catalítico e leituras das análises, foram fundamentais para a finalização da dissertação.

A todos os meus amigos e companheiros de mestrado e laboratório que me ajudaram nas disciplinas e na realização dos ensaios, de forma direta e indiretamente: **Eng.^a Juliane Ribeiro das Chaves**, **Eng.^a Dayane Dantas**, **Eng.^o. Deyved Leonam Nascimento**, **Msc. Caio Campos Ferreira**, **Eng.^o Lauro Guerreiro**, **Eng.^o Marco Jhonnatan**, **Msc. Lucas**

Bernar, Dr. Dilson Cardoso, Eng.º Iuri Souza, Eng.º Gustavo Silva, Eng.º Wagner Monteiro, Eng.ª Bárbara Oliveira e Eng.º Laércio dos Santos.

Aos colegas, **José Nanhum e Paulinho**, pela amizade e colaboração durante a realização do trabalho.

Ao professor Dr. **Neyson M. Mendonça** pelo apoio das atividades desenvolvidas no LAMAG/LAESA/FAESA.

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

Ao professor Dr. **Orivan**, pelo apoio e atividades desenvolvidas na EMBRAPA.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - **CAPES** pela bolsa concedida durante a execução deste trabalho.

A todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para este trabalho.

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

ESTUDO DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO E TÉRMICO-CATALÍTICO DE LODO DE ESGOTO E GORDURA RESIDUAL EM ESCALA SEMIPILOTO.

FERNANDA PAULA DA COSTA ASSUNÇÃO

Agosto /2020

Orientadores: Hélio da Silva Almeida

Lia Martins Pereira

Área de concentração: Saneamento

RESUMO: Neste trabalho investigou-se a produção de biocombustíveis via craqueamento térmico do lodo de esgoto e térmico-catalítico do lodo de esgoto com adição do catalisador básico $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e lodo de esgoto com gordura residual com adição de zeólita HZSM-5, em escala semipiloto. Os experimentos térmicos e térmico-catalíticos foram realizados em diferentes temperaturas a pressão atmosférica de 1,0 atm, utilizando-se unidade de produção com capacidade de 1kg. O aparato experimental da unidade semipiloto é constituído de um reator de aço inoxidável com fonte de aquecimento via resistência elétrica. As reações produziram gases não condensáveis, produto líquido orgânico (PLO fase oleosa e fase aquosa) e uma fase sólida (biocarvão). O PLO (fase oleosa) foi caracterizado por meio de análises físico-químicas de acidez, densidade e viscosidade cinemática e análises composicionais, (FT-IR) e (GC-MS). A fase sólida foi caracterizada por meio de análises físico-químicas de pH, Matéria Orgânica (MO), Carbono Orgânico (CO), teores de macronutrientes (N, P, K, Ca e Mg), Condutividade Elétrica e Teor de Cinzas e morfologicamente através das análises de DRX, MEV e EDS. O maior rendimento em PLO, fase oleosa, foi de 14,73% no experimento térmico-catalítico do lodo + gordura residual e adição do catalisador HZSM-5, a temperatura de 475°C. Para o biocarvão o maior rendimento (72,77%) foi no experimento térmico-catalítico do lodo e adição do catalisador $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (10% m/m) a temperatura de 475°C e para o melhor rendimento em gás encontrado (32,90%), foi para o experimento térmico-catalítico do lodo de esgoto e catalisador HZSM-5 (5% m/m) a temperatura de 425°C. A análise morfológica dos biocarvões através do DRX demonstrou a existência de estruturas cristalinas nas amostras, enquanto o MEV identificou estruturas porosas e o EDS quantificou elementos químicos tais como C, O e Ca. Na avaliação do potencial fertilidade do biocarvão, identificaram-se concentrações mais elevadas para MO e N, demonstrando que os biocarvões obtidos apresentaram grande potencial para aplicação como fertilizante em solos cultiváveis. As análises de FT-IR, indicaram ligações químicas referentes a hidrocarbonetos, oxigenados e

contaminantes presentes e a análise de CG-MS mostrou uma porcentagem em área maior para picos referentes aos hidrocarbonetos para o PLO obtidos do craqueamento térmico-catalítico com adição de HZSM-5, comparado a área de hidrocarbonetos do PLO obtido do craqueamento térmico-catalítico com Ca(OH)_2 . Portanto a aplicação do processo de craqueamento térmico e térmico-catalítico do lodo e gordura residual com adição de catalisadores, favorece a conversão de produtos biocombustíveis.

Palavras chave: Lodo de Esgoto, Gordura Residual, Bio-óleo, Biocarvão, Hidróxido de Cálcio (Ca (OH)_2), HZSM-5.

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

STUDY OF THE THERMAL AND CATALYTIC CRACKING PROCESS OF SEWAGE SLUDGE AND RESIDUAL FAT IN SEMI PILOT SCALE.

FERNANDA PAULA DA COSTA ASSUNÇÃO

Agost /2020

Supervisors: Hélio da Silva Almeida

Lia Martins Pereira

Area of concentration: Sanitation

ABSTRACT: In this work we investigated the production of biofuels via thermal cracking of sewage sludge and thermal-catalytic sewage sludge with addition of the basic catalyst $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and sewage sludge with residual fat with the addition of HZSM-5 zeolite, in semi-pilot scale. The thermal and thermal-catalytic experiments were carried out at different temperatures at an atmospheric pressure of 1.0 atm, using a production unit with a capacity of 1 kg. The experimental apparatus of the semi-pilot unit consists of a stainless steel reactor with heating source via electrical resistance. The reactions produced non-condensable gases, organic liquid product (PLO oil phase and aqueous phase) and a solid phase (biochar). PLO (oily phase) was characterized by physical-chemical analyzes of acidity, density and kinematic viscosity and compositional analyzes (FT-IR) and (GC-MS). The solid phase was characterized by physico-chemical analysis of pH, Organic Matter (OM), Organic Carbon (CO), macronutrient contents (N, P, K, Ca and Mg), Electrical Conductivity and Ash Content and morphologically through XRD, SEM and EDS analysis. The highest yield in PLO, oily phase, was 14.73% in the thermal-catalytic experiment of sludge + residual fat and addition of the HZSM-5 catalyst, at a temperature of 475 °C. For biochar, the highest yield (72.77%) was in the thermal-catalytic sludge experiment and addition of the Ca (OH) 2 catalyst (10% m / m) at a temperature of 475°C and for the best gas yield found (32.90%), went to the thermal-catalytic experiment of sewage sludge and HZSM-5 catalyst (5% w / w) at a temperature of 425°C. The morphological analysis of the biochars using the XRD demonstrated the

existence of crystalline structures in the samples, while the SEM identified porous structures and the EDS quantified chemical elements such as C, O and Ca. In evaluating the potential fertility of biochar, higher concentrations were identified for MO and N, demonstrating that the biochars obtained showed great potential for application as fertilizer in cultivable soils. The FT-IR analyzes indicated chemical bonds referring to hydrocarbons, oxygenates and contaminants present and the CG-MS analysis showed a larger area percentage for peaks referring to hydrocarbons for PLO obtained from thermal-catalytic cracking with the addition of HZSM- 5, compared to the hydrocarbon area of PLO obtained from thermal-catalytic cracking with $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Therefore, the application of the thermal and thermal-catalytic cracking process of sludge and residual fat with the addition of catalysts, favors the conversion of biofuel products.

Keywords: Sewage Sludge, Residual Fat, Bio-Oil, Biochar, Calcium Hydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), HZSM-5.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	4
2.1	GERAL.....	4
2.2	ESPECÍFICOS	4
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	5
3.1	SISTEMA DE ESGOTO SANITÁRIO	5
3.1.1	Sistema de tratamento de esgoto (Reator UASB)	6
3.2	LODO DE ESGOTO	9
3.2.1	Definição e composição	9
3.2.2	Produção de lodo de esgoto	14
3.3	ÓLEOS E GORDURAS	16
3.3.1	Geração de gordura residual em unidade de tratamento de esgoto. ...	17
3.4	TECNOLOGIAS PARA APROVEITAMENTO DE BIOMASSA.....	20
3.4.1	Aproveitamento de lodo e gordura residual	20
3.5	PROCESSOS DE CONVERSÃO TÉRMICA PARA APROVEITAMENTO DO LODO DE ESGOTO E GORDURA RESIDUAL	23
3.5.1	Craqueamento térmico (Pirólise) de triglicerídios	23
3.5.2	Pirólise de lodo de esgoto	25
3.5.3	Craqueamento térmico-catalítico de triglicerídios	29
3.5.4	Trabalhos desenvolvidos na unidade bancada, semipiloto e piloto de craqueamento térmico-catalítico.	30
3.6	CATALISADOR.....	36
3.6.1	Catalisador básico (Ca(OH)₂)	37
3.6.2	Catalisador ácido (HZSM- 5)	38
3.7	PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO (PLO).....	39
3.8	BIOCARVÃO	39
4	MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1.1	Unidades de tratamento de esgoto da Vila da Barca	42
4.1.2	Coleta e tratamento das amostras de lodo	46

4.1.3	Unidade de Retenção de Resíduos Alimentares do Restaurante Universitário da UFPA.....	48
4.1.4	Preparação dos catalisadores.....	52
4.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL – TESTE DE CRAQUEAMENTO	53
4.2.1	Planta de Craqueamento (Unidade semipiloto).....	54
4.2.2	Procedimento experimental	55
4.2.3	Separação de fases dos produtos obtidos nos experimentos de craqueamento térmico e térmico-catalítico em escala semipiloto.	56
4.2.4	Rendimentos dos experimentos de craqueamento térmico e térmico-catalítico em escala semipiloto.	57
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS LÍQUIDOS ORGÂNICOS (FASE OLEOSA)	57
4.3.1	Análises físico-químicas.....	57
4.3.2	Análises de composição química.....	59
4.4	CARACTERIZAÇÃO DOS BIOCÁRVÕES.....	63
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	67
5.1	ARTIGO 1 : PRODUÇÃO DE BIOCÁRVÕES DE LODO DE ESGOTO VIA CRAQUEAMENTO TÉRMICO E TÉRMICO-CATALÍTICO NA PRESENÇA DE CA(OH)₂.	68
5.1.1	Introdução.....	70
5.1.2	Metodologia.....	72
5.1.3	Resultados e Discussão.....	75
5.1.4	Caracterizações dos biocárvoes obtidos no processo.....	77
5.1.5	Conclusões.....	83
5.2	ARTIGO 2: PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS DE LODO DE ESGOTO E GORDURA RESIDUAL VIA CRAQUEAMENTO TÉRMICO E TÉRMICO-CATALÍTICO NA PRESENÇA DE HZSM-5.	85
5.2.1	Introdução.....	86
5.2.2	Metodologia.....	89
5.2.3	Caracterizações do produto líquido orgânico (PLO) obtido no experimento	91
5.2.4	Resultados e Discussão.....	92

5.2.5	Caracterizações do PLO (fase oleosa) obtido no processo.....	95
5.2.6	Conclusões.....	100
5.3	ARTIGO 3: ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA E COMPOSICIONAL DO BIO-ÓLEO OBTIDO A PARTIR DO CRAQUEAMENTO TÉRMICO E TÉRMICO-CATALÍTICO DE LODO DE ESGOTO COM CA(OH)₂.....	101
5.3.1	Introdução.....	102
5.3.2	Metodologia.....	104
5.3.3	Caracterização físico-química e composicional do bio-óleo (PLO fase oleosa)	105
5.3.4	Resultados e Discussões.....	107
5.3.5	Conclusões.....	114
6	REFERENCIAS.....	115
	APÊNDICE I.....	155
	APÊNDICE II.....	156
	APÊNDICE III.....	157
	APÊNDICE IV.....	158

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração e corte do reator UASB da Vila da Barca.....	8
Figura 2 - Difração de raios- x do lodo seco	12
Figura 3 - Imagens de MEV do lodo de esgoto seco nas ampliações de 1000x e 5000x	13
Figura 4 – Spectros de EDS do lodo seco.....	13
Figura 5 – Disposição do lodo de esgoto em vários países	15
Figura 6 – Formação da molécula de triglicerídio	16
Figura 7 - Caixa retentora de gordura do Restaurante Universitário da UFPA.....	19
Figura 8– Espectro de Infravermelho da gordura residual.....	22
Figura 9 – Craqueamento de triacilglicerídio (1), formando ácidos carboxílicos (2), cetenos (3), acroleína (4) e hidrocarbonetos (5) e sem (6) insaturações terminais. ...	24
Figura 10 – Fluxograma das fases experimentais da pesquisa.....	41
Figura 11- Localização da área da ETE Vila da Barca (Belém/PA).....	42
Figura 12 – Fluxograma da Estação de Tratamento de Esgoto da Vila da Barca.....	44
Figura 13 – Corte da Estação de Tratamento de Esgoto.....	45
Figura 14 – Ilustração da coleta do lodo.....	46
Figura 15 - Estufa térmica com recirculação de ar.....	47
Figura 16 – Tratamento do lodo para o processo de craqueamento	48
Figura 17 – Localização do Restaurante Universitário Campus Básico (UFPA).	49
Figura 18 – Fluxograma do efluente gerado pelo RU-UFPA.....	50
Figura 19 - Coleta e acondicionamento da gordura residual.....	50
Figura 20 – Tratamento da gordura residual para o processo térmico de craqueamento.....	51
Figura 21 – Hidróxido de cálcio	52
Figura 22 – HZSM-5.....	52
Figura 23 – Layout da unidade de craqueamento térmico/catalítico em escala Semipiloto	54
Figura 24 – Aparato Experimental de craqueamento térmico/catalítico (IME/RJ)	55
Figura 25 – Separação de fases no funil de decantação.....	56
Figura 26 - Espectrômetro FTIR.....	60

Figura 27 - Coluna de GC-MS da Central de Análises Químicas da Universidade Estadual do Amazonas.	62
Figura 28 - Metalizador LEICA (a) e Amostras metalizadas com filme de Pt (b)	64
Figura 29 - Microscópio FEI modelo Quanta FEG250.....	65
Figura 30 - Rendimentos dos produtos obtidos no processo	76
Figura 31 – Difratoograma dos biocarvões obtidos no processo.....	80
Figura 32 Imagens dos biocarvões dos experimentos 1 e 4: ampliações de 1000x e 5000x.	82
Figura 33 – Rendimentos dos produtos obtidos no processo	94
Figura 34 - Índice de acidez, densidade absoluta e viscosidade cinemática das alíquotas de PLO (fase oleosa) dos experimentos.	96
Figura 35- Análise composicional, por grupo formado, das amostras de PLOs obtidos nos experimentos.	99
Figura 36 - Índice de acidez, densidade absoluta e viscosidade cinemática das alíquotas de PLO (fase oleosa) dos experimentos.	108
Figura 37 - Análise composicional, por grupo formado, das amostras de PLOs obtidos nos experimentos.	110
Figura 38 - Espectrogramas FT-IR dos PLOs fase oleosa	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Caracterização físico-química do Lodo da ETE vila da Barca.....	11
Tabela 2 - Análises físico-químicas da gordura residual.....	22
Tabela 3 – Pirólise a partir do lodo de esgoto continua.....	26
Tabela 4 - Estudos realizados nas unidades bancada, semipiloto e piloto de craqueamento térmico-catalítico. (Continua)	33
Tabela 5 – Variáveis e resultados dos processos de craqueamento térmico-catalítico (Continua)	35
Tabela 6 – Experimentos na unidade semipiloto.....	53
Tabela 7 - Condições operacionais de análise de CG-MS	62
Tabela 8- Condições operacionais de processo.....	73
Tabela 9 - Distribuição dos produtos resultantes dos experimentos de craqueamento térmico e térmico-catalítico em escala de semipiloto (% em massa)	75
Tabela 10 - Valores dos fertilizantes nos biocarvões	78
Tabela 11- Composição química semiquantitativa dos biocarvões.....	82
Tabela 12 Condições operacionais do processo.....	90
Tabela 13 - Distribuição dos produtos resultantes dos experimentos de craqueamento térmico e térmico - catalítico em escala de semipiloto (% em massa).	92
Tabela 14- Quantificação de compostos por GC-MS dos PLO's (fase oleosa) obtidos	97
Tabela 15 - Condições operacionais de processo	105
Tabela 16 - Quantificação de compostos por GC-MS dos PLO's (fase oleosa) obtidos	109
Tabela 17 - Tempos de retenção e identificação dos picos no PLO Fase Oleosa – Experimento Lodo + Gordura + HZSM-5 (425°C).....	166
Tabela 18 - Tempos de retenção e identificação dos picos no PLO Fase Oleosa – Experimento Lodo + Gordura + HZSM-5 (450°C).....	167

Tabela 19 - Tempos de retenção e identificação dos picos no PLO Fase Oleosa – Experimento Lodo + Gordura + HZSM-5 475°C).	168
Tabela 20 - Tempos de retenção e identificação dos picos no PLO Fase Oleosa – Experimento Lodo Térmico 450°C).	169
Tabela 21- Tempos de retenção e identificação dos picos no PLO Fase Oleosa – Experimento Lodo Térmico 425°C).	170
Tabela 22 - Tempos de retenção e identificação dos picos no PLO Fase Oleosa – Experimento Lodo + 5% de Ca (OH) ₂ 475°C).	171
Tabela 23 - Tempos de retenção e identificação dos picos no PLO Fase Oleosa – Experimento Lodo + 10%% de Ca (OH) ₂ 475°C).....	173
Tabela 24 - Tempos de retenção e identificação dos picos no PLO Fase Oleosa – Experimento Lodo + 15% de Ca (OH) ₂ 475°C).	174

1 INTRODUÇÃO

A atual matriz energética mundial é baseada substancialmente em fonte não renováveis, tendo como principal matéria-prima o petróleo. As reservas comprovadas de petróleo no mundo somam 1,14 trilhões de barris, cerca de 80% fazem parte dos países que pertencem ao cartel OPEP (Organização dos Países Exportadores de Petróleo). Tais reservas permitem suprir a demanda mundial somente por 40 anos, e trazendo outros tipos de consequências como a emissão de gases do efeito estufa provocada pelo uso de fontes de energia não renováveis (BRIDGWATER, 2011).

Diante disso, a busca por fontes de energia alternativas é de fundamental importância, principalmente as chamadas energias renováveis, a exemplo da biomassa. Dentre as várias técnicas de valorização da mesma, seu uso como matéria-prima para a produção de energia é uma das soluções mais eficazes para os problemas globais como o aumento da demanda e o preço da energia, além do esgotamento dos combustíveis fósseis e o aumento de gases do efeito estufa (BENTSEN *et al.*, 2014). A biomassa de resíduos urbanos de subprodutos do tratamento de esgoto, a exemplo do lodo de esgoto e a gordura residual das caixas retentoras de gordura, podem ser usadas para a produção de energia de várias maneiras, desde a antiga queima direta, gaseificação moderna à pirólise de biomassa (BENTSEN *et al.*, 2014).

A pirólise ou craqueamento térmico é um processo no qual os materiais orgânicos são rapidamente aquecidos a temperaturas superiores a 450°C, na ausência de oxigênio. Nessas condições, são formados vapores, gases e carvão. Os vapores são condensados levando a formação de óleo pirolítico, e a sua porcentagem depende das condições operacionais, comumente 60% em massa da matéria-prima pode ser convertido em óleo de pirólise. Esse tipo de transformação térmica transforma a biomassa de diferentes naturezas de difícil manuseio em um líquido não uniforme. Além disso, a pirólise da biomassa produz gás e carvão como subprodutos que podem ser usados como fontes de energias em plantas de escala de pirólise. O óleo pirolítico obtido ou bio-óleo é um líquido de alta densidade que

pode ser utilizado em biorrefinarias para compor misturas de gasolinas e diesel (MABROUKI *et al.*, 2016).

Portanto, a utilização desses resíduos como fontes alternativas de energia é um método promissor, vários estudos vêm sendo realizados a fim de obter fontes de energia limpa, a exemplo de Chen *et al.*, (2019) que pirolisaram lodo de esgoto nas temperaturas de 300 e 700°C, Feng *et al.*, (2020) aplicaram biocarvões de lodo de esgoto para remoção de nitrogênio em águas residuárias, Zhang *et al.*, (2019) comprovaram que a aplicação de biocarvões de lodo de esgoto em culturas de arroz diminuíram as concentrações de metilmercúrio presente nas mesmas, Tang *et al.*, (2019) aplicaram biocarvão de lodo em processo de adsorção para a remoção de cobre em água, Figueiredo *et al.*, (2019) produziram biocarvões as temperaturas de 300 e 500°C e comprovaram a sua aplicação no solo por meio de testes nas culturas de milho.

Em relação aos triglicerídeos, estes podem ser utilizados, seja diretamente ou após transformação térmica, como combustíveis. Apesar de várias restrições relativas ao seu uso como alimentos, os óleos vegetais e as gorduras animais continuam a ser uma mercadoria importante para a produção de combustível. O craqueamento térmico de triglicerídeos na presença de catalisadores constitui uma forma alternativa para produção de biocombustíveis a partir de fontes renováveis. A aplicação de catalisadores, do tipo zeólitas, é aplicada principalmente para a produção de estruturas típicas para combustíveis destinados a motores a gasolina. Os catalisadores do tipo peneira molecular permitem transformação de frações de óleo e gordura em maior teor de compostos aromáticos (SANG *et al.*, 2003; TWAIQ *et al.*, 1999).

Estudos sobre a produção de combustível do tipo diesel com o uso de zeólitas em processos de transformações térmicas do tipo craqueamento térmico-catalítico, não são frequentes na literatura. Catalisadores, do tipo MCM com maior proporção de Al₂O₃ e maior acidez do catalisador exibem maior seletividade em relação a formação de hidrocarbonetos lineares típicos para combustível diesel (TWAIQ *et al.*, 2003).

Lima *et al.*, (2004) estudaram a pirólise do óleo de soja, palma e mamona em temperaturas em torno de 400°C. As frações obtidas em temperaturas acima de

200°C dos condensados líquidos derivados da soja e do óleo de palma apresentaram propriedades físico-químicas comparáveis ao óleo diesel. Produtos obtidos do craqueamento de triglicerídeos semelhantes a combustíveis diesel são citados nos trabalhos de SCHWAB, (1988); BILLAUD, (1995); DEBIRMAS, (2002).

Neste contexto, o presente trabalho investigou a viabilidade do aproveitamento desses resíduos via craqueamento térmico de lodo de esgoto e térmico-catalítico com gordura residual de caixas retentoras de gordura, onde se avaliou a influência do percentual dos catalisadores, em relação ao incremento das características morfológicas e composicionais dos biocarvões produzidos e físico-químicas e composicionais dos bio-óleos obtidos, visando orientar quanto às possibilidades de reaproveitamento desses materiais, além de investigar a produção de biocombustíveis.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Investigar o aproveitamento de resíduos produzidos em sistemas de tratamento de esgoto, lodo de esgoto e lodo de esgoto com gordura residual, por meio da rota tecnológica de craqueamento térmico e térmico-catalítico.

2.2 ESPECÍFICOS

- Investigar o processo de craqueamento térmico e térmico-catalítico na escala semipiloto, utilizando como matéria prima (lodo e lodo e gordura);
- Investigar o potencial dos catalisadores hidróxido de cálcio (Ca (OH)_2) e HZSM-5 no processo de craqueamento térmico-catalítico;
- Investigar a influência da variação de temperatura no processo;
- Caracterizar os produtos obtidos no processo (PLO e biocarvão).

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 SISTEMA DE ESGOTO SANITÁRIO

Na concepção de Jordão & Pessoa (2014) os “esgotos” são características dos despejos domésticos, industrial, comerciais e afins. Podem ser classificados em esgotos domésticos e industriais e são constituídos essencialmente por água de banho, urina, fezes, papel, restos de comidas, produtos de limpeza e águas de lavagem.

O seu tratamento gera resíduos líquidos e sólidos que precisam ser coletados, tratados e ter um destino adequado. Os processos de tratamento de esgoto incluem etapas de separação de sólidos e líquidos, sendo esta última despejada em corpos hídricos, com carga poluidora capaz de ser assimilada pelo referido manancial, já isenta e impurezas. Enquanto, que o resíduo sólido (lodo) precisa ser removido, higienizado e estabilizado para que a disposição seja realizada de forma a não causar danos ao meio ambiente e à saúde do homem (PEREIRA, 2013; JORDÃO E PESSOA, 2005).

Os esgotos também são compostos por quantidade significativa de óleos, graxas e gorduras de densidade inferior à da água. A sua remoção é importante, pois evita a obstruções dos coletores, aspectos indesejáveis nos corpos receptores e acúmulo nas unidades de tratamento, o que gera mau cheiro. A unidade responsável pela remoção de gordura é a caixa de gordura, dispositivo cujas características devem facilitar a retenção da gordura e sua remoção (JORDÃO & PESSÔA, 2014).

As principais legislações que definem os padrões de lançamentos de efluentes no Brasil, que tem por objetivo manter a qualidade dos corpos receptores são as Resoluções CONAMA 357/2005 e 430/2011, sendo que a primeira aborda principalmente os parâmetros de qualidade do corpo receptor e a segunda, do efluente. Assim, os efluentes tratados nas estações de tratamento de esgoto podem ser lançados nos corpos receptores com menor grau de poluentes. A base do tratamento do esgoto doméstico é a estabilização biológica que envolve parte da

transformação da matéria orgânica em um gás e na produção de um resíduo estabilizado com a ajuda das bactérias na ausência ou presença do oxigênio que conduz a estabilização anaeróbia ou aeróbia do lodo (MÉNDEZ *et al.*, 2005).

Para o tratamento anaeróbio do esgoto sanitário, os principais tipos de reatores que são utilizados na prática, em maior escala, no Brasil são: lagoas anaeróbias, decanto-digestores, filtros anaeróbios, reatores anaeróbios de manta de lodo (UASB - Upflow Anaerobic Sludge Blanket), reatores anaeróbios de leito expandido ou fluidificado. Esses reatores podem se apresentar individualmente ou em combinações com outros tipos para atender a diversas situações de arranjos de unidades em estações de tratamento (CAMPOS, 1999). Um exemplo desse arranjo é a combinação do tratamento aeróbio com o anaeróbio. Tsutiya *et al.* (2001) explicam que existe uma tendência no Brasil à utilização da combinação de processos anaeróbios, particularmente reatores UASB e processos aeróbios, como a associação do reator UASB conjugado com o biofiltro aerado submerso (BFs), que será abordado neste estudo devido ao sistema de origem do lodo a ser utilizado no trabalho.

3.1.1 Sistema de tratamento de esgoto (Reator UASB)

Os reatores anaeróbios de manta de lodo e fluxo ascendente (UASB - Upflow Anaerobic Sludge Blanket) são unidades de tratamento de esgoto que foram desenvolvidas na década de 70 na Universidade de Wageningen, na Holanda (LETTINGA, 2014). Na mesma época foram realizados os primeiros testes com reatores UASB em escala laboratorial (30-120 L) e piloto (6 m³), que propuseram tratar o esgoto sanitário da vila de Bennekom na Holanda.

Alguns pesquisadores recomendam a tecnologia anaeróbia para o tratamento de esgoto em regiões tropicais e subtropicais (BANIHANI de CAMPO, 2013; SEHGEZZO, 2004). Em países em desenvolvimento, esta alternativa é favorável devido à carência de sistemas de tratamento de esgoto afiliado às vantagens que esse tipo de tratamento apresenta (RISSOLI, 2004). No Brasil essa alternativa chegou a meados da década de 80, no estado do Paraná, quando os

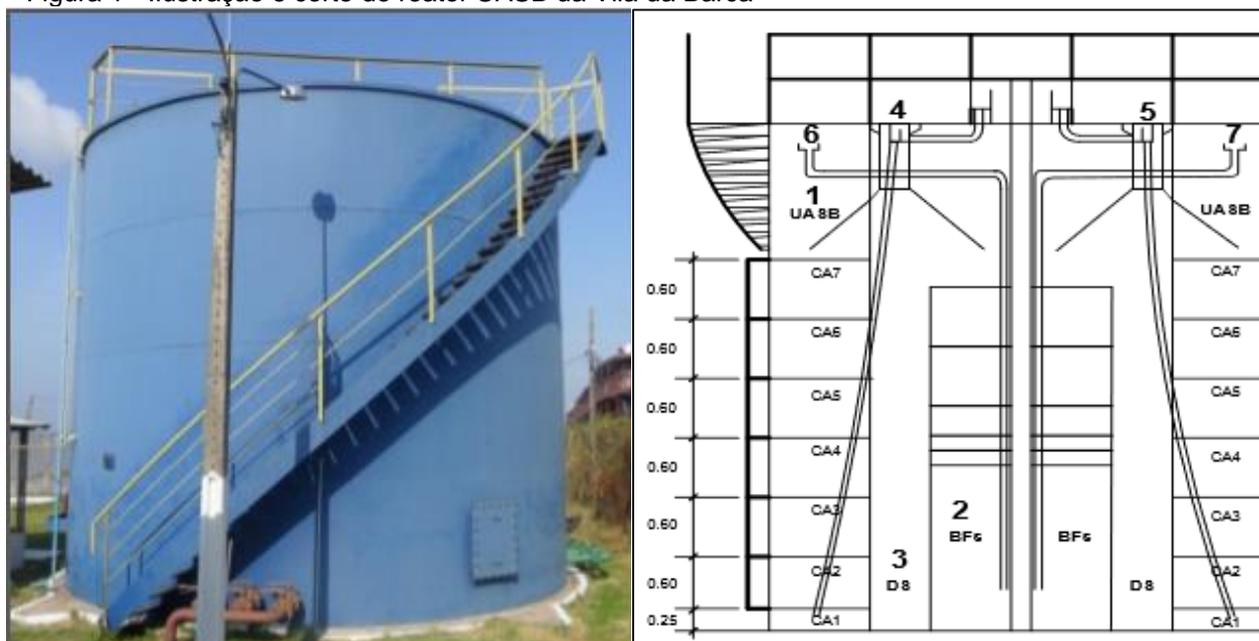
projetistas da Companhia de Saneamento do Paraná (Sanepar) estiveram na Holanda interagindo com o professor Gatze Lettinga (CHERNICHARO *et al.*, 2018).

No início o equipamento era aplicado exclusivamente a esgotos com alta concentração de Demanda Química de Oxigênio (DQO) ou Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), como é o caso de despejos industriais específicos. Esgotos domésticos com baixa concentração de matéria orgânica só vieram a ter esse processo aplicado com êxito a partir da metade dos anos 90 (JORDÃO & PESSOA, 2005).

Os reatores UASB encontram-se em cerca de 40% das (estações de tratamento de esgoto) ETEs localizadas nas regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste do Brasil, demonstrando a elevada aceitação da tecnologia anaeróbia como primeiro estágio do processo de tratamento (CHERNICHARO *et al.*, 2018). Em 2015 o Sistema Nacional de Informações sobre o Saneamento SNIS apresentou dados que apenas 42,67% dos esgotos do país são tratados, ressaltando a importância da adoção de técnicas de tratamento frente a esse cenário.

O perfil do reator UASB (Figura 1), caracteriza-se pelas seguintes partes principais: compartimento de digestão, zona de sedimentação, separador de fases e zona de acumulação de gás. O tempo de detenção hidráulica (TDH) é parcialmente baixo, mas o tempo médio de retenção de sólidos no reator é satisfatório, ocasionando a formação e o crescimento de uma massa densa de microrganismos com grande atividade, denominada leito de lodo (PEREIRA, 2013; CHERNICHARO, 2007).

Figura 1 - Ilustração e corte do reator UASB da Vila da Barca



Fonte: PEREIRA (2013).

A estabilização da matéria orgânica ocorre em todo o compartimento de digestão (leito e manta de lodo) que tem como características uma densidade muito alta e elevada capacidade de sedimentação, sendo a mistura do sistema promovida pelo fluxo ascensional do esgoto e das bolhas de gás. Com o movimento ascensional das bolhas de gás, ocorre o carreamento de lodo, sendo necessária a instalação de um separador trifásico (gases, sólidos e líquidos) na parte superior do reator, de forma a permitir a retenção e o retorno do lodo (VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994).

A decomposição do esgoto no reator ocorre por digestão anaeróbia que, segundo Gujer e Zehnder (1983), é um processo constituído por hidrólise de complexos orgânicos e substratos, como proteínas, gorduras e carboidratos em aminoácidos solúveis, lipídeos e açúcares, seguidos pela fermentação para acetato, formiato, hidrogênio e carbonodióxido de que estão finalmente utilizadas pelas bactérias metanogênicas para formar o metano.

De acordo com Francisqueto (2007), na zona de digestão anaeróbia a velocidade do líquido é reduzida, constituindo uma zona de sedimentação, onde a velocidade de arraste no líquido tende a ser inferior em relação a que sedimentam os sólidos, fazendo com que os flocos fiquem retidos. Os mesmos serão

encaminhados ao separador de fases, até que se configure uma massa capaz de sedimentar e retornar para a zona de digestão, nele o efluente poderá ser descarregado e ficará livre de sólidos sedimentáveis, podendo seguir o fluxo ascendente até chegar aos vertedores (VON SPERLING, 2005).

3.2 LODO DE ESGOTO

3.2.1 Definição e composição

O lodo de esgoto é o subproduto resultante dos processos de tratamento que ocorrem nas estações de tratamento de águas residuárias (PECCIA e WESTERHOFF, 2015; EDWARDS *et al.*, 2017; HUANG *et al.*, 2018). A sua composição pode variar dependendo do processo de tratamento de esgoto a ser adotado, e também de acordo com o seu local de origem, podendo ser proveniente de uma área tipicamente residencial ou industrial (MELO; MARQUES, 2000; LEITE 2015).

É constituído em média de 50 a 70% de matéria orgânica e 30 a 50% de componentes minerais, (1 - 4% de carbono orgânico), (3,4 - 4,0% de nitrogênio), (0,5 - 2,5% de fósforo) (TYAGI e LO (2013); SAMOLADA e ZABANIOTOU (2014)). Apresenta também uma mistura heterogênea de substâncias orgânicas como carbono (14%), proteínas (40%), lipídios (10%), lignina (17%), cinzas (30-50%) (YOUSSEF *et al.*, 2011).

No entanto, compreende vários tipos de contaminantes, tanto inorgânicos (metais pesados) como orgânicos (pesticidas, surfactantes, fármacos e muitos outros) (SIEBIELSKA, 2014). Além disso, a presença de várias espécies patogênicas de organismos vivos, presentes no material como: bactérias, vírus e outros micro-organismos podem criar riscos potenciais para a saúde dos seres humanos, animais e plantas (KROISS, 2004; ABREU-JUNIOR *et al.*, 2005; FIJALKOWSKI *et al.*, 2014). Fazendo com que o lodo de esgoto de estações de tratamento de águas residuárias urbanas acabe representando um grande problema ambiental (HOUDKOVÁ *et al.*, 2008, ZHU *et al.*, 2011).

O alto conteúdo de material orgânico faz do lodo de esgoto um resíduo com potencial para utilização agrícola, devido ao seu baixo custo econômico e vantagens biológicas para o solo Clarke & Smith (2011); Nascimento *et al.*, (2013), quando devidamente higienizado e estabilizado, diminuindo assim os organismos patogênicos e parasitas presentes no mesmo, podendo ser disposto ou reaproveitado como biossólido (PARNAUDEAU; DIGNAC 2007). Reduzindo dessa maneira os devidos riscos para a saúde (OLSZEWSKI *et al.*, 2013; FARZADKIA e BAZRAFESHAN, 2014).

O lodo de esgoto é o subproduto mais importante das estações de tratamento de águas residuárias, sendo imprescindível o conhecimento da sua composição físico-química, incluindo nutrientes, pois possui diversas alternativas de tratamento e tecnologias de reaproveitamento seguras para o seu descarte correto (METCALF; EDDY, 1991). As características físico-químicas de lodos dependem da composição das águas residuais e dos processos empregados para o tratamento. Sabe-se que estas características variam anualmente, sazonalmente ou até mesmo diariamente, em consequência das variações nas características do esgoto (GONÇALVES; LIMA; PASSAMANI, 1999).

Pereira (2019) realizou análises físico-químicas (Tabela 1): teor total de umidade (%); densidade do lodo; teor de sólidos, (%) quantidade de ovos de Helmintos (NMP. L⁻¹), morfológica (Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)) e cristalográfica (Difração de Raios X (DRX)), do mesmo lodo de esgoto proveniente do Reator trifásico UASB da Vila da Barca em Belém/PA, que foi usado como objeto de estudo nesse trabalho. Nas análises físico-químicas o lodo foi analisado no seu estado fluido (constituído em sua maior parte por água, coletado nas válvulas de descarte do Reator UASB), úmido (coletado no leito de secagem após o desaguamento) e seco (após ser submetido à secagem térmica).

Tabela 1 - Caracterização físico-química do Lodo da ETE vila da Barca.

Variável	N ¹	Média
Densidade de lodo, Lodo fluido	8	1,00
Teor de sólidos (%), Lodo fluido	8	1,19
Variável	N ¹	Média
Teor de umidade (%), Lodo fluido	8	98,81
Teor de umidade (%), Lodo úmido	-	80,00
Teor de umidade (%), Lodo seco	-	10,00
Ovos de Helmintos (NMP.L-1), Lodo úmido	8	277,42
Ovos de Helmintos (NMP.L-1), Lodo seco	-	0,00

Legenda*: N¹: número de amostras
 Fonte: PEREIRA (2019)

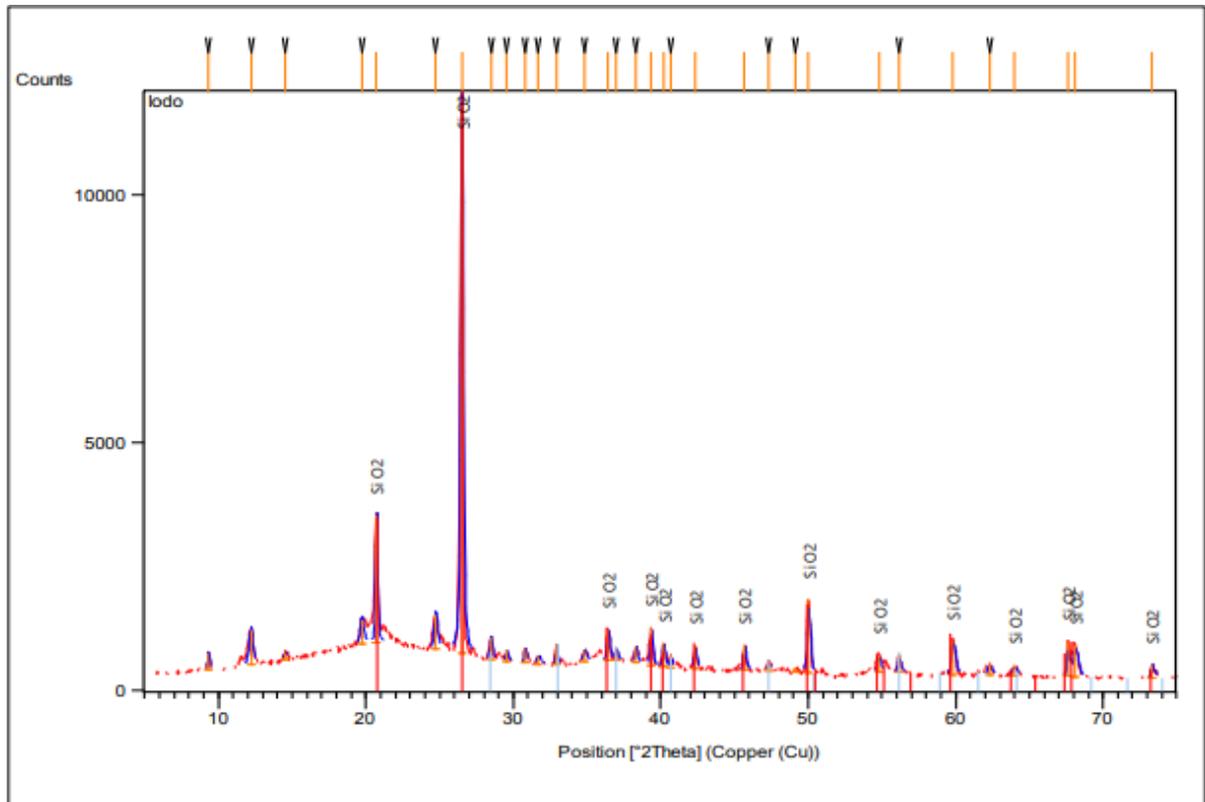
Os resultados médios apresentados pela autora para teor de umidade e de sólidos foram iguais a 98,81 e 1,19, respectivamente. Enquanto para o teor de sólidos e densidade foi de 1,19 e 1,0, respectivamente, estando abaixo da faixa de 3 a 6% para sólidos e 1,01-1,02 para a densidade, estabelecido por Van Haandel e Lettinga (1994). Concluindo que se trata de um lodo de descarte com um teor de sólidos baixo.

A média do valor da contagem de ovos de helmintos para o lodo úmido foi de 277,42 NPM.L⁻¹, e de acordo com a Organização Mundial da Saúde (1989) a dose infectiva mínima fica na faixa de 10⁰-10¹. Após o processo de secagem térmica o lodo seco não apresentou a presença de ovos de helmintos e o valor do teor de umidade ficou em 10%.

Visando determinar as estruturas cristalinas presentes na composição do lodo seco, a autora realizou submeteu uma pequena amostra do material a análise de

difração de raios – x(DRX). O gráfico gerado durante a análise pode ser observado na Figura 2.

Figura 2 - Difração de raios- x do lodo seco

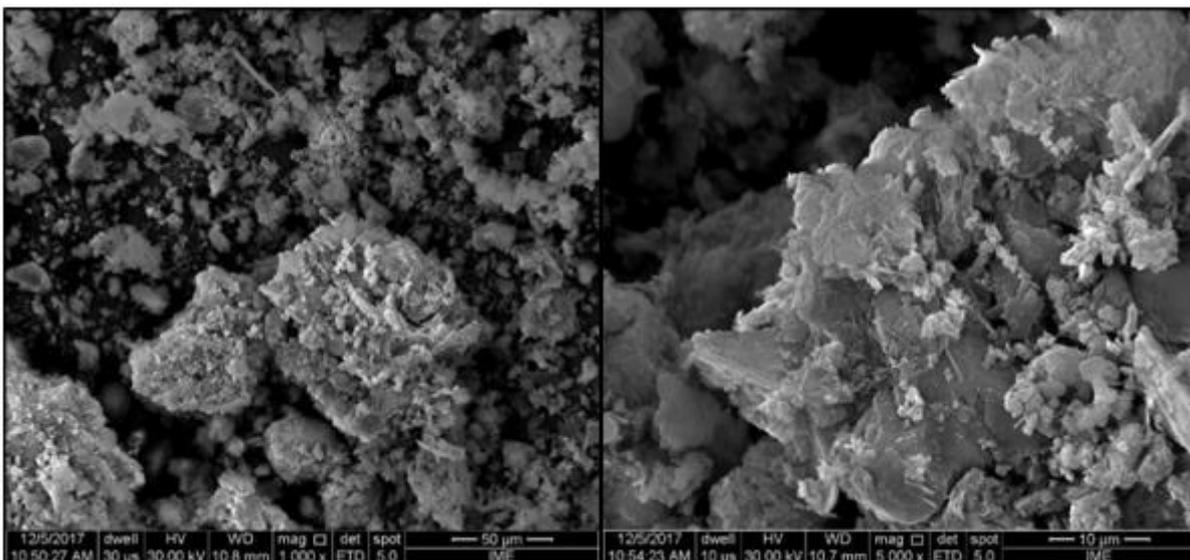


Fonte: PEREIRA (2019)

Mediante a análise dos resultados, o DRX demonstrou a existência abundante de estruturas cristalinas, como o óxido de silício (SiO_2), que determina a existência no lodo de esgoto material mineral (areia), que podem ter sido arrastados para o interior do reator de tratamento de esgoto.

A partir do registro em alta definição por microscópio eletrônico de varredura (MEV), a Figura 3 com zoom entre 1000x e 5000x mostra a análise da morfologia das amostras de lodo seco.

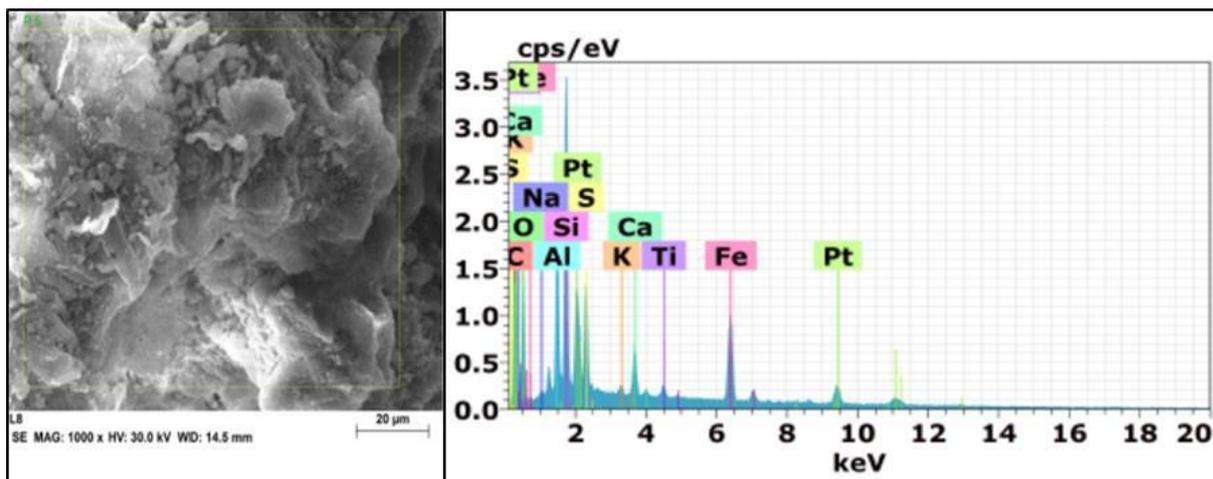
Figura 3 - Imagens de MEV do lodo de esgoto seco nas ampliações de 1000x e 5000x



Fonte: PEREIRA (2019)

As ampliações mostram o material com uma superfície muito heterogênea, com presença de materiais fibrosos, constatado pela autora. O resultado da análise de EDS (Figura 4) realizado pela autora, permitiu observar que elementos como carbono (C), oxigênio (O), ferro (Fe), silício (Si), alumínio (Al) e enxofre (S) estão presentes como os principais componentes no lodo seco.

Figura 4 – Espectros de EDS do lodo seco



Fonte: PEREIRA (2019)

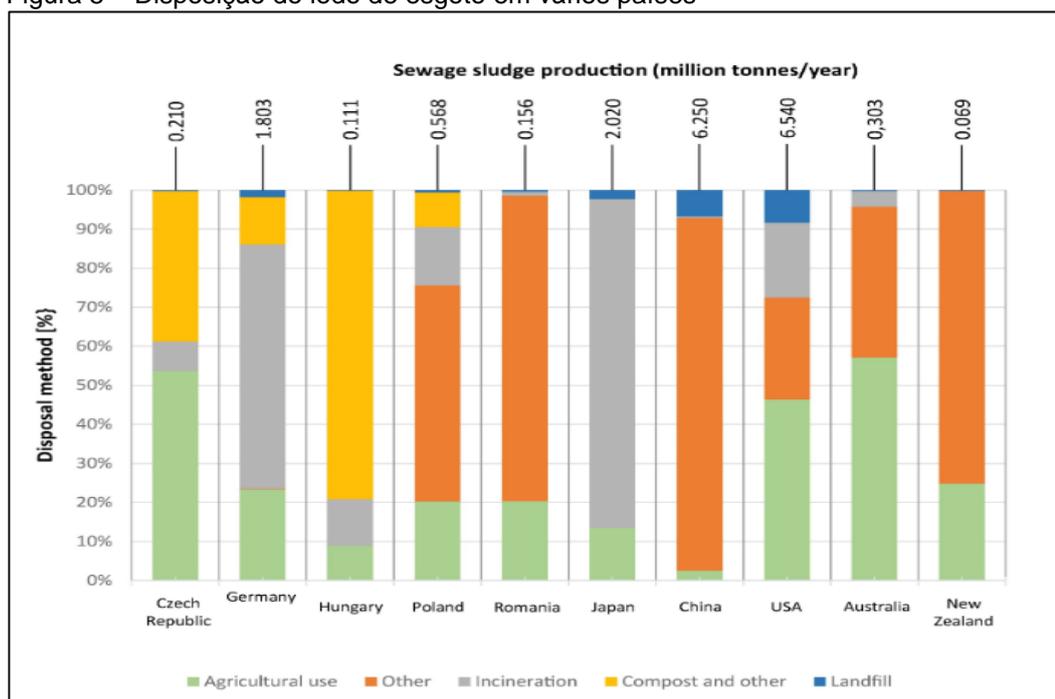
3.2.2 Produção de lodo de esgoto

O grande número de estações de tratamento de águas residuárias e o aumento da produção do lodo de esgoto, nos últimos anos, é consequência direta da crescente industrialização e do crescimento contínuo da população mundial (ZAKER *et al.*, 2019). No período de 2007 a 2015 o crescimento médio de lodo na China foi de 13% ao ano (YANG *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2018). Por exemplo, Li *et al.*; (2018); Lishan *et al.*; (2018), mencionam que são produzidos no país, a cada ano, 6 milhões de toneladas de lodo de esgoto. A previsão é que se atingirá 60 milhões de toneladas em 2020 (LI *et al.*, 2018).

Mininni *et al.*, (2015) calculam que a quantidade de lodo de esgoto gerado na Europa em 2020 chegará a 13 milhões de toneladas em massa seca, esse valor representa aproximadamente 45 a 56g de lodo seco per capita por dia. No Japão observou-se um aumento na produção de lodo de esgoto de 170%, nos anos de 1990 a 2004. Atualmente, mais de 2,2 milhões de toneladas de lodo de esgoto são produzidos no país (HONG *et al.*, 2009).

Em alguns países do continente europeu (República Tcheca, Alemanha, Hungria, Polônia, Romênia), oceania (Austrália e Nova Zelândia), asiático (Japão e China) e americano (Estados Unidos) somam uma produção total de lodo de esgoto equivalente a 18,03 milhões de toneladas por ano, sendo esse material destinado na maior parte para as modernas instalações de incineração (Figura 2) (MININNI *et al.*, 2015).

Figura 5 – Disposição do lodo de esgoto em vários países



Fonte: (CHRISTOULOU & STAMATELATOU, 2016; DRECHSEI *et al.*, 2015; EUROSTAT, 2015; YANG *et al.*, 2015) Adaptado por: ŚWIERCZEK *et al.*, (2018).

No Brasil a produção de esgoto doméstico situa-se entre 80 a 200 litros/hab.dia sendo que, cada habitante produz cerca de 150 g/dia de lodo centrifugado (ALÉM-SOBRINHO, 2001). No ano de 2010 essa produção chegou em 220 mil toneladas de matéria seca por ano, considerando que apenas 30% das casas tem o esgoto devidamente coletado e tratado, estima-se que se todo o esgoto recebesse o tratamento correto a produção de lodo de esgoto ultrapassaria 400 mil toneladas por ano (SOARES, 2004). Nas estações de tratamento do Distrito Federal são produzidas em média 400 toneladas por dia de lodo de esgoto (CAESB, 2015).

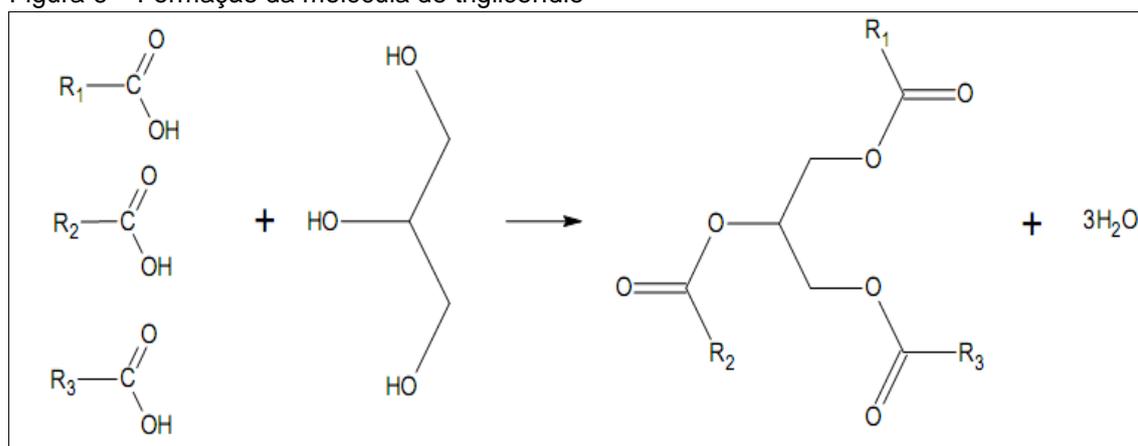
No município de Belém - PA, 26 mil unidades de fossas sépticas, instaladas nas áreas das sub-bacias atendidas pelo Projeto Una de Macrodrenagem, produzem cerca de 143.000 litros de esgoto por dia (PEREIRA, 2019). Diante dessa problemática e com a crescente conscientização ambiental, o crescimento contínuo do lodo de esgoto tornou-se um desafio em escala global, havendo a necessidade de se encontrar técnicas ecológicas para o problema de gestão desse resíduo (AHMAD *et al.*, 2016).

3.3 ÓLEOS E GORDURAS

Os óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas) e solúveis em solventes orgânicos, podem ser de origem animal, vegetal ou microbiana e são formadas predominantemente de produtos da condensação entre o glicerol e os ácidos graxos chamados de triglicerídeos (MORETO e FETT, 1998). A diferença entre óleo e gordura está relacionada ao estado de agregação das moléculas, a Resolução nº 20/27 do CNNPA (Conselho Regional de Normas e Padrões para Alimentos) impõe a temperatura de 20°C como limite inferior para ponto de fusão das gorduras, ou seja, se a substância estiver na fase líquida a temperatura ambiente será classificada como óleo, se a mesma se encontrar no estado sólido, será classificada como gordura (NETO, 2008).

Segundo Farias *et al.*, (2012); Lhamas (2013), os óleos e gorduras podem ser classificados em dois grupos: os glicerídios e os não glicerídios. Os glicerídios, também conhecidos como triglicerídios, ou triacilgliceróis, são definidos quimicamente como ésteres de ácidos graxos e glicerol, conforme (Figura 6), e são os principais componentes das gorduras animais e óleos vegetais, chegando a valores superiores a 95% em massa. Os não glicerídios, encontrados em pequenas quantidades nos óleos vegetais, são representados pelos fosfatídeos, esteróis, ceras, tocoferóis entre outros.

Figura 6 – Formação da molécula de triglicerídio



Fonte: FERREIRA (2016).

Os fosfatídeos são ésteres mistos de glicerina com ácidos graxos e o ácido fosfórico. Além dos compostos ácidos graxos e seus derivados, outros em menor quantidade, como esteróis, ceras, antioxidantes, também estão presentes, tornando os óleos e gorduras uma mistura bastante complexa. Obviamente, as propriedades físico-químicas e a reatividade dessas misturas variam enormemente em função da sua composição, o que irá definir a viabilidade técnica e econômica do seu uso como matéria-prima para a produção de um biocombustível e o uso do mesmo (SUAREZ, 2009; OLIVEIRA, 2019).

Para a formação do triacilglicerol, deve ocorrer a interação entre a hidroxila presente no glicerol e o grupo carboxílico presente nos ácidos graxos, ocorrendo à reação com o consumo de três moléculas de ácido graxo, para cada molécula de glicerol. Podendo ser denominado de éter de ácidos graxos (FERREIRA, 2016).

Os ácidos carboxílicos presentes nos óleos e gorduras contem de 4 a 24 átomos de carbono na sua cadeia molecular, as quais podem ser saturadas ou insaturadas. O número de insaturações pode variar de 1 a 4, sendo que a ocorrência de uma ou duas insaturações são comuns em óleos vegetais, existindo predomínio de isômero cis (CORRÊA, 2015).

3.3.1 Geração de gordura residual em unidade de tratamento de esgoto.

Alguns estabelecimentos geram uma grande quantidade de óleos e graxas, os mais comumente são os comércios alimentares e domésticos. Esse material precisa ser removido, antes de adentrar nos sistemas de coleta e tratamento de esgoto, devido a sua propensão em bloquear as linhas de esgoto e diminuir a eficiência do processo a jusante do seu tratamento (MONTEFRIO *et al.*, 2010).

Devido a isso, o sistema de tratamento de águas de esgoto doméstico é dificultado pela grande quantidade de óleos e graxas despejados, a exemplo da água da cozinha, que traz uma variedade destes produtos, provenientes da limpeza de utensílios, que representam em até 50% dos compostos orgânicos em suspensão presentes nas águas residuárias domésticas (SOUZA, 2003). Esses compostos orgânicos são as gorduras, que são classificadas como ésteres de alto peso molecular, formados por ácidos graxos na faixa de carbono de C12-C22 e glicerol. A

sua baixa solubilidade em água, provoca além do entupimento nas tubulações, incrustações e prejudica o tratamento biológico nas Estações de Tratamento de Esgoto, no mais são grandes fontes de contaminação do solo e dos recursos hídricos, quando dispostos diretamente (DE OLIVEIRA *et al.*, 2014).

Uma solução para diminuir o acúmulo do material lipídico no efluente é o uso de caixas de gordura. Tais dispositivos são utilizados como tratamento preliminar na remoção de óleos e graxas de efluentes. A norma técnica NBR 8160, ABNT (1999) traz a seguinte definição para caixas de gordura: “caixas destinadas a reter, na sua parte superior: gorduras, graxas e óleos contidos no esgoto. Formando assim camadas que devem ser removidas esporadicamente, evitando que esses componentes escoem pela rede, obstruindo a mesma”. Ela funciona como um sistema de pré-tratamento de materiais residuais provenientes das residências, restaurantes e indústrias e são responsáveis pela remoção do material graxo presente neles (GASPERI, 2012).

A característica de uma unidade de remoção de gordura é função da localização deste dispositivo. Por exemplo, a caixa de gordura domiciliar (Figura 7) (recebe os esgotos de cozinhas e são instaladas na própria instalação predial do esgoto) e a caixa de gordura coletiva (são unidades de maior porte, podendo atender a uma população maior, como um conjunto de residências). Enquanto que o esgoto produzido em cozinhas de restaurantes, escolas, hospitais, quartéis etc., é, normalmente, em função do grande volume produzido de gorduras, coletados em caixas de gorduras especiais (JORDÃO & PESSOA, 2005).

Os resíduos das caixas de gordura encontram-se emulsificados (mistura de líquidos imiscíveis) devido ao uso de detergentes, que agem como tensoativos, formando uma película protetora na superfície das gotículas de óleo, e das próprias condições físicas e químicas existentes na caixa, tais como reações químicas e biológicas, temperatura, pH, que favorecem a emulsificação (SOUZA, 2003).

Outro tipo de material que se acumula ao longo do tempo nas caixas de gorduras é denominado de espuma, que consiste de materiais compostos por graxa, óleos, gorduras, sabões, resíduos alimentares etc. Devido ao seu elevado teor de óleos e graxas, a espuma apresenta alto potencial para ser utilizado como matéria-prima na produção de biodiesel (CHERNICHARO, 1997).

Figura 7 - Caixa retentora de gordura do Restaurante Universitário da UFPA



Fonte: AUTORA (2020)

O que torna as caixas de gordura um desafio global para manter o transporte de águas residuárias em sistemas de esgotos sanitários, é o elevado número de transbordamentos e inundações ocorrentes. Para Almeida (2016), este resíduo proveniente dos restaurantes, residências e agroindústrias apresentam um elevado potencial para a produção de biocombustíveis vista a sua disponibilidade, fácil aquisição e baixo custo. Após a limpeza das mesmas, normalmente o resíduo é disposto em aterros sanitários, gerando acúmulos significativos inutilizando a matéria prima, tornando-a um passivo ambiental. Além disso, esses resíduos são muitas vezes despejados sem nenhum critério nos corpos d'água, contribuindo dessa maneira para alteração da qualidade da água disponível no sistema de abastecimento público (PEDROSO *et al.*, 2012).

Alguns estudos, no Brasil, sobre sustentabilidade do manuseio de fontes alternativas para gerar energia, dão prioridade para o uso de resíduos oleosos para produção de biodiesel. Os resultados obtidos a partir de indicadores de natureza tecnológica, operacional, econômica e socioambiental demonstraram um potencial de produção de até 460 milhões de litros de biodiesel, utilizando o aproveitamento de óleos e graxas, provenientes do saneamento, levando em consideração óleos usados, gorduras e escumas (OLIVEIRA *et al.*, 2008).

3.4 TECNOLOGIAS PARA APROVEITAMENTO DE BIOMASSA

3.4.1 Aproveitamento de lodo e gordura residual

Muitos países ainda utilizam o petróleo bruto como fonte de energia primária, que causa o aquecimento global e as mudanças climáticas devido às emissões de gases do efeito estufa (AHMAD *et al.*, 2011). O aumento do consumo de combustível, as preocupações ambientais em termos do uso de combustíveis fósseis e a redução dos recursos tradicionais de combustíveis fósseis atraíram grandes esforços de pesquisa para encontrar recursos energéticos renováveis e limpos (MOSTAFAZADEH *et al.*, 2018).

Entre as várias alternativas de recursos renováveis, a biomassa tem sido conhecida como uma fonte potencial de energia para atender a demanda global. Os biocombustíveis, incluindo produtos líquidos, gasosos e sólidos, podem ser obtidos a partir de diferentes biomassas. Podem ser originadas de resíduos industriais (beneficiamento de grãos, papel, madeira, alimentos, dentre outros), resíduos urbanos como lodo e gordura de esgoto e composto orgânico de aterro sanitário etc (ABREU *et al.*, 2010). Diversas tecnologias podem ser utilizadas para processar os recursos a partir de biomassa, são eles: combustão, gaseificação, pirólise, liquefação, torrefação, carbonização hidrotérmica, digestão anaeróbica entre outros.

O lodo de esgoto por ser um resíduo rico em matéria orgânica e nutriente pode ser utilizado como biomassa na obtenção de biocarvão por meio de processos de degradação térmica. A biomassa do lodo pode ser considerada uma importante matéria-prima para processos térmicos, como pirólise, gaseificação e combustão, os quais permitem a redução do seu volume e a produção de energia para diversos usos (ZABANIOTOU, 2008; TRINH *et al.*, 2013). Esses processos já são amplamente aplicados no tratamento térmico de diversas fontes de biomassa e passam a ser indicados e potencializados para lodo de estações de tratamento de esgoto (FITILI; ZABANIOTOU, 2008).

Há muitas opções para o descarte de gordura residual das caixas retentoras de gordura, exemplos como, aterro, produção de biodiesel, co-digestão anaeróbica e

conversão da matéria-prima para lubrificantes e sabões. Embora atualmente a prática comum seja dispor esses resíduos em aterros sanitários, os esforços tem se concentrado na reutilização desse material. A medida que a demanda por energia sustentável aumenta, o uso de resíduos de gordura como matéria-prima para produção de biodiesel também oferece uma alternativa de baixo custo (TU e McDONNEL, 2016).

Impactos ambientais menos agressivos foram encontrados quando se comparou o processo de biodiesel de outros resíduos com o processo de produção de biodiesel a partir de resíduos da caixa de gordura. Hums *et al.*, (2016) publicaram recentemente uma análise da avaliação do ciclo de vida da produção de biodiesel a partir de resíduos de gordura. Eles descobriram que o processo de produção de biodiesel não somente causou impactos ambientais (incluindo emissões de gases do efeito estufa, demanda de energia fóssil e emissões de poluentes atmosféricos) comparáveis ou melhores que o biodiesel de soja, e um diesel com baixo teor de enxofre, mas uma alternativa melhor as técnicas atuais de disposição desses resíduos em aterros sanitários. Da mesma forma Tu e McDonell (2016), descobriram que o processo de transformação de resíduos de gordura em biodiesel produzia emissões mais baixas de gases do efeito estufa e o consumo de energia pode ser comparado com outras matérias primas (exemplo de soja e algas), sob certas condições.

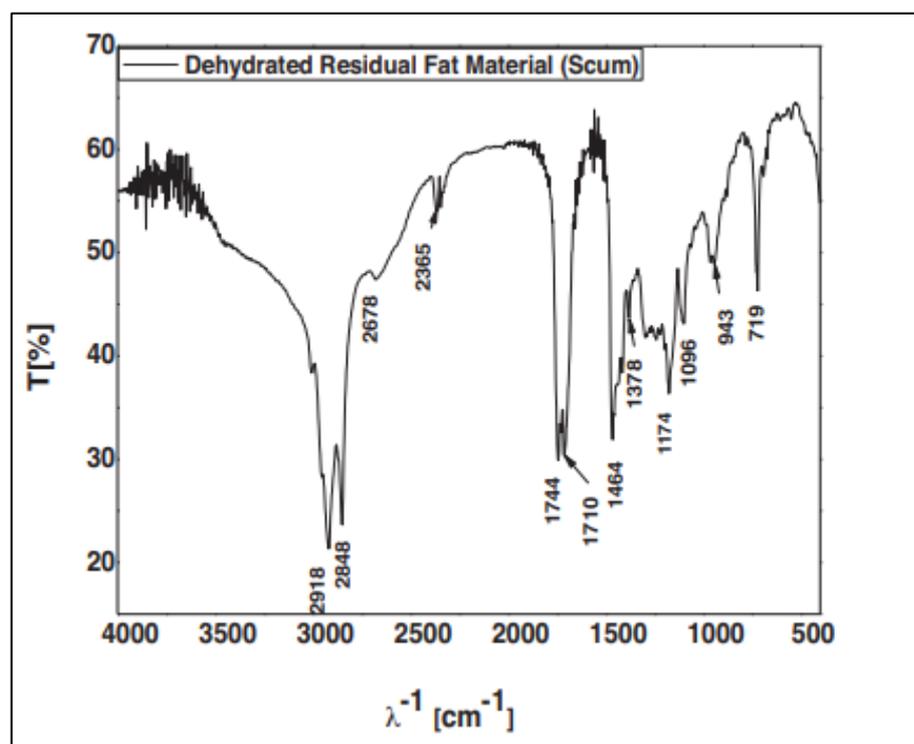
Almeida *et al.*, (2016) realizaram análises físico-químicas: densidade (g/cm^3); índice de acidez (mg KOH/g); viscosidade cinemática (cSt) e índice de saponificação (mg KOH/g) todos indicados na (tabela 2) e composicional (figura 8): Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), da mesma gordura residual das caixas retentoras de gordura do Restaurante Universitário da UFPA, que é objeto de estudo desse trabalho.

Tabela 2 - Análises físico-químicas da gordura residual

Análises	Gordura Residual
Densidade (g/cm ³)	0,98
Índice de acidez (mg KOH/g)	72,73
Viscosidade Cinemática (cSt)	9,40
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	120,19

Fonte: ALMEIDA *et al.*, (2016)

Figura 8 – Espectro de Infravermelho da gordura residual



Fonte: ALMEIDA *et al.*, (2016)

Com os resultados encontrados pelo autor, pode-se verificar que o valor achado para o índice de saponificação condiz com o valor encontrado por Aziz *et al.*, (2011) que foi de 196 mgKOH /g, indicando a presença da grande quantidade de material graxo, ou seja, uma parte dos triglicerídeos foi transformado em ácidos graxos e outros compostos, tais como os álcoois graxos, sais de ácidos graxos, CO₂,

CH₄ etc.), bem como o índice de acidez que revelou a presença de ácidos graxos livres na gordura residual.

Para o espectro de FT-IR pode ser visualizada a banda de deformação axial em aproximadamente 1710 cm⁻¹ que é característica de carbonila (C=O) de ácidos graxos livres. Outra banda característica de ácidos carboxílicos é a banda larga de deformação axial de O-H entre 3300 e 2500 cm⁻¹. Além das bandas citadas, a banda visualizada em aproximadamente 1744 cm⁻¹ também caracteriza a deformação axial de carbonila de triglicerídeos, a qual está associada ao óleo de soja, o que certamente é à base do resíduo de caixa de gordura utilizado nas cozinhas industriais. Nos espectros, também se nota a presença de bandas de deformações axiais alifáticas da ligação C-H de CH₂ e CH₃, em torno 2918 cm⁻¹, 2926 cm⁻¹ e 2848 cm⁻¹.

As bandas em aproximadamente 1096 cm⁻¹ e 1174 cm⁻¹ caracterizam a deformação axial das ligações C-O de álcoois. Nos espectros foram observadas as bandas da deformação simétrica e assimétrica da ligação C-H do grupo metila (CH₃) em torno de 1464 cm⁻¹ e 1378 cm⁻¹, respectivamente. As bandas de 943 cm⁻¹ e 719 cm⁻¹ indicam a deformação angular fora do plano da ligação C-H de compostos olefínicos, enquanto as bandas de 2365 cm⁻¹ são características da deformação axial assimétrica do CO₂.

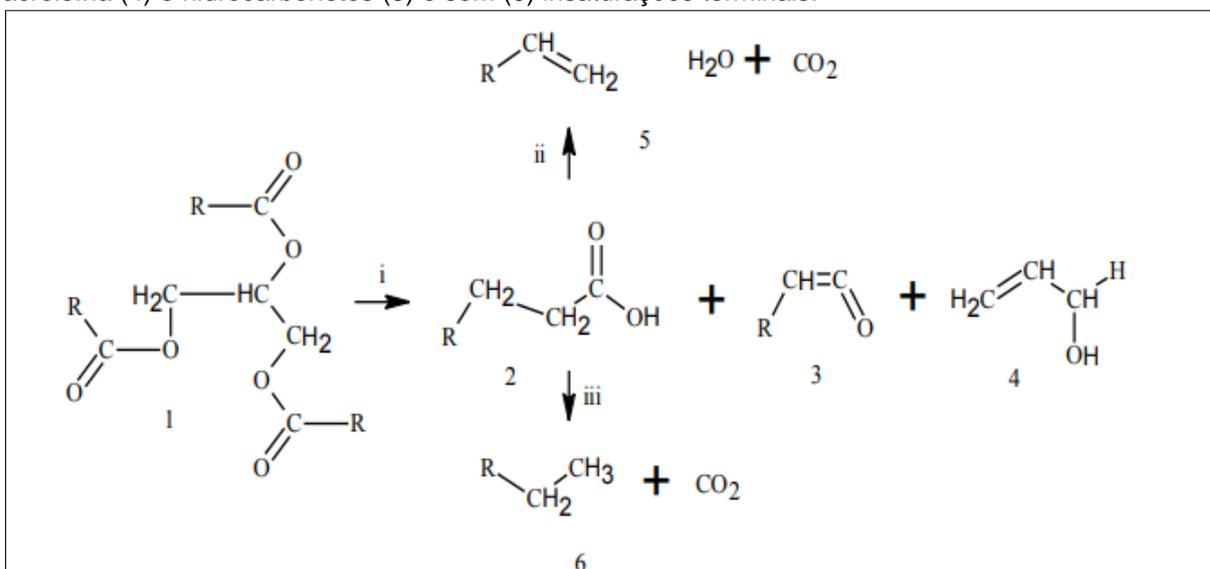
3.5 PROCESSOS DE CONVERSÃO TÉRMICA PARA APROVEITAMENTO DO LODO DE ESGOTO E GORDURA RESIDUAL

3.5.1 Craqueamento térmico (Pirólise) de triglicerídios

Em sua definição de craqueamento térmico ou pirólise de triglicerídeos Stumborg *et al.*, (1996) definem como um método alternativo de produção de energia renovável para serem utilizados como combustíveis e aplicações de produtos químicos. O processo caracteriza-se pela pirólise de óleos ou gorduras, realizadas na ausência de catalisador. Neste, a temperatura é a responsável pela quebra das cadeias carbônicas dos triésteres presentes, possuem a desvantagem de formar compostos oxigenados, os quais tornam o produto ácido (SUAREZ, 2007;

SANTOS 2007; OLIVEIRA, 2013). Na decomposição térmica foram observadas a formação de parafinas e olefinas cíclicas e lineares, além de produtos oxigenados como aldeído, cetonas e ácidos carboxílicos (Figura 9) (PRADO, 2009). A maior diferença entre os biocombustíveis e matérias-primas de petróleo é o teor de oxigênio (DERMIBAS, 2011).

Figura 9 – Craqueamento de triacilglicerídeo (1), formando ácidos carboxílicos (2), cetenos (3), acroleína (4) e hidrocarbonetos (5) e sem (6) insaturações terminais.



Fonte: OLIVEIRA (2013).

Ferreira, (2016) afirma que no processo de craqueamento, com a elevação da temperatura, as partículas do sistema tendem a ficarem agitadas, aumentando então a vibração das inúmeras ligações químicas presentes. Lima *et al.*, (2004) explicam que quando a energia cinética dos átomos envolvidos em uma ligação química é maior que a energia potencial que os mantém ligados, começa o processo de degradação térmica conhecida como craqueamento térmico de triglicerídeos.

Em temperaturas próximas de 400°C, a maioria dos óleos vegetais e gorduras animais começam o processo de degradação, marcadas pela quebra das primeiras ligações químicas da estrutura original do triglicerídeo que está sendo utilizado (ADEBANJO *et al.*, 2005; QUIRINO, 2006).

Estudos de pirólise realizada na ausência de catalisadores foram estudados utilizando óleo de palma (RIBEIRO, 2014; SANTOS, 2015; LIMA *et al.*, 2004), óleo

de buriti (SILVA, 2011; LHAMAS, 2011), gordura residual (ADEBANJO, 2005 ; SANTOS, 2007; MOTA, 2013; ALMEIDA, 2016; PEREIRA, 2017).

3.5.2 Pirólise de lodo de esgoto

Comparada a incineração que é um processo altamente exotérmico, a maioria das reações pirolíticas consomem energia endotérmica a cerca de 100 kJ^{-1} (KHIARI *et al.*, 2004). A tabela 3 mostra as diferentes condições operacionais e os resultados da pirólise de lodo de esgoto realizado sob vários métodos, como pirólise lenta Gao *et al.*, (2017), pirólise rápida Gao *et al.*, (2017); Atienza-Martínez *et al* (2015); Atienza-Martínez *et al* (2017); e pirólise em forno micro-ondas (LIN *et al.*, 2017). Como o resultado do uso de tecnologias, condições operacionais e matérias-primas diferentes, as características e a distribuição do produto de pirólise do lodo de esgoto diferem visivelmente.

Atienza-Martínez *et al.* (2017) (Tabela 3), relataram um rendimento de PLO (produto líquido orgânico) de (32%) ao realizarem pirólise rápida a temperatura de $275 \text{ }^\circ\text{C}$ em reator de leito fluidizado. Gao *et al.* (2014) investigaram a pirólise de lodo seco sob as condições de operação descritas na Tabela 3, utilizando um reator tubular, os mesmos relataram um rendimento máximo de 46,14% para o PLO a 550°C . Diferentemente da incineração, a pirólise do lodo de esgoto produz principalmente grandes quantidades de carvão (aproximadamente 50% da massa do lodo), como mostra a Tabela 3 .

Esses carvões podem ser potencialmente usados como biocombustíveis ou podem ser empregados para adsorver metais pesados ou contaminantes orgânicos (GAO *et al.*, 2017). Portanto, a emissão de metais pesados no ambiente, que provoca graves efeitos ao meio ambiente e a saúde humana, pode ser significativamente reduzida (CHEN *et al.*, 2015).

No entanto, o risco associado ao comportamento dos metais pesados contidos no carvão de pirólise do lodo de esgoto ainda é uma preocupação séria, ao considerar sua utilização ou descarte.

Tabela 3 – Pirólise a partir do lodo de esgoto

continua

Condições Experimentais	Resultados	Observações	Referências
Equipamento: Reator de forno tubular horizontal; Escala da planta: escala de laboratório; Modo: pirólise lenta (8°C min ⁻¹) e pirólise rápida (100°C min ⁻¹), massa do lodo: 120-200 gramas.	Principais elementos nos produtos da pirólise (% em peso seco): Al (1,22), Ca (1,79), Fe (1,62), k (1,5), Mg (0,35), Na (0,24), P(4,3) e S (1,3); metais pesados (mg kg ⁻¹): Cr (661), Ni (311), Mn (514), Ba (469), La (231), Sr (47). Rendimento do plo: (46,14%), gás não condensável (28,64%) e carvão (47,07%).	A pirólise rápida proporcionou um rendimento maior de PLO em comparação com a pirólise lenta.	Gao <i>et al.</i> , (2014)
Equipamento: Reator de leito fluidizado, Escala da planta: escala de laboratório; Pré-tratamento de lodo: Torrefação: 250 - 275°C, massa do lodo: 1000g, catalisador: γ -Al ₂ O ₃ ; (Auger reactor, T: 480 ° C, SRT: 6.5 min)	Rendimento do PLO (32%), gás não condensável (21%), carvão (47%).	A combinação dos tratamentos (torrefação e catalítico) não melhoraram as propriedades do PLO para uso como combustível, no que diz respeito à razão molar O/C e ao conteúdo de nitrogênio.	Atienza-Martínez <i>et al.</i> , (2017)

Tabela 3 – Pirólise a partir do lodo de esgoto

continua

Condições Experimentais	Resultados	Observações	Referências
Equipamento: Forno caseiro, Escala de planta: Escala de laboratório, T: 400–600° C, massa do lodo: 500 g.	O rendimento de carvão diminuiu de 60,6 para 53,1%, enquanto o teor de cinzas aumentou 15,6% em relação ao aumento da temperatura de pirólise de 400 para 600 ° C.	Os resultados mostram que a pirólise de lodo de esgoto é uma tecnologia favorável para imobilização de metais pesados em carvões obtidos do processo.	Jin <i>et al.</i> , (2016)
Equipamento: Reator de leito fluidizado, Escala de planta: Escala de laboratório, Pré-tratamento de lodo: Torrefação (T: 220–320 ° C, 3,6–10,2 min), Modo: Pirólise rápida, T: 530 ° C, Taxa de alimentação de lodo: <1 kg h ⁻¹ , SRT: 5,7 min	Rendimento do PLO (12-34%), rendimento de gás não condensável (10%), rendimento de carvão (48%).	A torrefação não mostrou vantagens significativas para melhorar as propriedades do PLO obtido da pirólise, mas diminuiu a quantidade de compostos alifáticos contendo oxigênio, portanto, melhorando a qualidade do líquido.	Atienza-Martínez <i>et al.</i> , (2015)

Tabela 3 – Pirólise a partir do lodo de esgoto

continua)

Condições Experimentais	Resultados	Observações	Referências
Equipamento: reator de alimentação contínuo através de uma rosca sem fim, Escala de planta: Escala de laboratório, T: 500–800°C, Taxa de alimentação de lodo: 4,35–100 g min ⁻¹ RT: 6–46 min.	Principais elementos presentes no carvão (% em peso seco): SiO ₂ (25,76), P ₂ O ₅ (16,64), Fe ₂ O ₃ (10,82), Al ₂ O ₃ (11,42), CaO (8,67), SO ₃ (5,72), CuO (4,92), K ₂ O (4,67), MgO (4,02), ZnO (1,3). Metais pesados presentes no carvão e plo (carvão/PLO mg kg ⁻¹): Cu (1500 / 129), Zn (2996/38), Mn (2388/33), Cr (680/10), Ni (337/5), Pb (134/4), Cd (2/0). Rendimento do PLO (16,69%), rendimento do gás (16,49%) e rendimento do carvão (65,2%).	O rendimento máximo de PLO foi obtido à temperatura de 700 ° C no tempo de retenção de 23 min. O aumento da temperatura e do tempo de retenção diminuíram os rendimentos do carvão.	Gao <i>et al.</i> , (2017)
Equipamento: forno de microondas (MW), Potência MW: 900 Watts na frequência de 2450 MHz, T: 400–800 ° C, massa do lodo: 200 g, Tempo de retenção: 30 min	Rendimento do PLO (14-20% em massa), rendimento do gás (15-29% em massa) e rendimento do carvão (57-69% em massa).	A temperatura elevada diminui o rendimento do PLO e do carvão e aumenta os produtos gasosos.	Lin <i>et al.</i> , (2017)

Atualmente, vários estudos têm sido conduzidos principalmente com foco na detecção de metais pesados presentes nos produtos da pirólise do lodo de esgoto. Estudos realizados por Gao *et al.* (2017) avaliaram a presença de metais pesados no biocarvão e no PLO produzido a partir da pirólise do lodo seco, sob as condições experimentais já apresentadas na Tabela 3; notou-se que a maioria dos metais pesados ficaram retidos no biocarvão, enquanto detectou-se uma baixa concentração dessas substâncias no PLO. A disposição de metais pesados encontrados no biocarvão e no PLO foi considerada semelhante aos dados relatados por Trinh *et al.* (2013), embora tenham trabalhado com outra temperatura de pirólise. Além disso, Jin *et al.* (2016) (Tabela 3) detectaram baixas concentrações de metais pesados em biocarvões produzidos em pirólise a partir de 600°C, esses mesmos resultados foram encontrados por Devi e Saroha (2014) & Chen *et al.* (2014), que também trabalharam com temperaturas semelhantes.

Os produtos produzidos a partir da pirólise do lodo de esgoto como o produto líquido orgânico (PLO), gás condensável e biocarvão podem ser utilizados para diversas aplicações, tais como matérias-primas para a produção de produtos químicos e biocombustíveis. Além disso, os gases formados no processo de pirólise satisfazem os limites de emissão dos poluentes, dos que aqueles que são gerados na incineração. Dentre os vários processos térmicos, a incineração tem sido a principal rota estabelecida para estabilização de resíduos.

Entretanto, gaseificação e pirólise oferecem melhor eficiência na produção de energia e maior flexibilidade na utilização dos produtos combustíveis gerados pelo processo (PHAN *et al.*, 2008). No geral, pode-se inferir que a tecnologia de pirólise para lodo de esgoto possui potencial para satisfazer os critérios ambientais de desenvolvimento sustentável e preocupações econômicas e sociais (SAMOLADA & ZABONIOTOU, 2014; WANG *et al.*, 2016).

3.5.3 Craqueamento térmico-catalítico de triglicerídios

O processo de craqueamento térmico-catalítico diferencia-se do craqueamento térmico pelo fato de se adicionar catalisador ao processo. Que tem como objetivo acelerar a reação global, diminuindo a produção de compostos oxigenados que aumentam a acidez do produto final (OLIVEIRA, 2013).

De acordo com Erthal (2006), o catalisador ao entrar em contato com a carga fornece energia suficiente para sua vaporização e para as reações endotérmicas de craqueamento. Devido à alta temperatura e às propriedades catalíticas do meio, as ligações entre as moléculas da carga são quebradas, resultando em compostos mais leves e coque. O coque, um resíduo do craqueamento, consiste basicamente de cadeias carbônicas não craqueadas, metais pesados, hidrogênio e compostos aromáticos com características próximas à do grafite e é o responsável pela desativação do catalisador. Pode ser formado no processo de craqueamento (coque catalítico) ou já estar presente na carga (coque residual de carbono).

Ooi *et al.*, (2004) afirmam que os líquidos e gases produzidos das reações termoquímicas são fortemente dependentes do tipo de catalisador, da composição química do óleo ou material lipídico, dos parâmetros de processo tais como taxa de aquecimento, tempo de reação, tempo de residência e condições de estado (pressão e temperatura) e podem produzir frações de gasolina a diesel.

Na maioria dos estudos, catalisadores do tipo de peneira molecular têm sido utilizados, incluindo HZSM - 5 (Twaik *et al.*, 2004; Lima *et al.*, 2004; Tian *et al.*, 2008), bem como metais de transição suportados em alumina - (NiMo /- Al₂O₃) (Mariadassou, 1993), catalisador REY (Rare Earth) (Onay *et al.*, 2004), MCM - 41 / ZSM – 5 (Twaiq, 2004), os silicatos de alumínio , tais como H - mordenita , HY , sílica, argila suportada - alumínio (AL - PILC) e composto de sílica – alumina (OOI *et al.*, 2004).

3.5.4 Trabalhos desenvolvidos na unidade bancada, semipiloto e piloto de craqueamento térmico-catalítico.

Nesta seção é apresentada uma revisão de alguns trabalhos, como artigos, dissertações e teses realizados nas unidades de bancada, semipiloto e piloto do grupo de Estudos THERMTEK da Universidade Federal do Pará que trabalham conjuntamente com o Instituto Militar de Engenharia do Exército (IME/RJ), onde se obtêm combustíveis denominados: Produto Líquido Orgânico (PLO), biocarvões e gases não condensáveis. As teses e dissertações foram obtidas no repositório institucional da Universidade Federal do Pará (<http://repositorio.ufpa.br>) no dia 03/06/2019.

Santos (2013) estudou o processo de craqueamento térmico-catalítico do óleo de fritura residual, na escala piloto, variando-se o percentual do catalisador do carbonato de sódio de 5 e 10% m/m em relação a matéria prima utilizada, trabalhando a uma temperatura de 440°C. Os resultados obtidos mostraram que o catalisador, carbonato de sódio, forneceu produtos de baixa acidez e com boas características para uso como combustível, a sua variação do percentual influenciou significativamente as propriedades físico-químicas e composição tanto do produto líquido quanto de suas frações.

No trabalho desenvolvido por Santos (2015), na escala piloto, foi explorado o processo de craqueamento térmico-catalítico da borra de neutralização do óleo de palma oriundo do processo de neutralização. Neste trabalho foram realizados experimentos de craqueamento térmico-catalítico da borra utilizando carbonato de sódio Na_2CO_3 como catalisador, nas proporções de 5 e 15% (m/m) a 440°C. Os resultados mostraram o maior rendimento (71%) para o PLO, obtido com 15% de Na_2CO_3 na temperatura de 440°C, enquanto para as análises cromatográficas realizadas nos PLO's, as mesmas confirmaram que o aumento no percentual de catalisador possibilitou a formação de um produto líquido orgânico rico em hidrocarbonetos (91,22%) com a presença de alifáticos, olefínicos, naftênicos, aromáticos e baixos teores de compostos oxigenados (8,78%).

Almeida, (2015) obteve biocombustíveis a partir do processo de craqueamento térmico-catalítico em escala piloto, a partir da gordura residual das caixas retentoras de gordura do restaurante universitário da Universidade Federal do Pará (RU-UFGPA). Nesse processo foram utilizados como catalisadores o carbonato de sódio e a lama vermelha ativada termicamente a 1000°C, após o processo térmico, o PLO obtido foi caracterizado e destilado em escalas de laboratório e piloto e o seu maior rendimento foi de 82%, obtido com 15% de catalisador carbonato de sódio. Os resultados de cromatografia do experimento com 10% de Na_2CO_3 apresentaram elevado teor de hidrocarbonetos, PLO (78,98%), querosene verde (92,64% de hidrocarbonetos) e diesel leve (90,21% de hidrocarbonetos). Os resultados obtidos denotam viabilidade na produção dos biocombustíveis, a partir da gordura residuais tratada das caixas de gordura.

Pereira (2016) investigou o processo de craqueamento térmico-catalítico do polietileno de alta densidade (PEAD) proveniente de sacolas plásticas de

supermercado, utilizando como catalisador a zeólita HZSM-5 (1% m/m) nas temperaturas de 440 e 460°C. Os resultados mostraram um aumento maior para rendimento do produto líquido orgânico 44,3 e 59,03%, respectivamente.

Pereira (2017) estudou a utilização do sebo bovino como matéria-prima para a produção de biocombustível por meio do processo de reação de craqueamento térmico - catalítico. Foram realizados três experimentos utilizando como catalisador o carbonato de sódio (Na_2CO_3), dois experimentos foram realizados com o sebo bovino bruto (5 e 10% de Na_2CO_3) e um com o sabão do sebo bovino (5% de Na_2CO_3), os produtos líquidos orgânicos obtidos das reações foram analisados por meio de análises físico-químicas e composição química. Os resultados obtidos mostraram uma tendência em obter rendimentos maiores para produto líquido orgânico (PLO) com o uso do catalisador em maiores quantidades com a amostra bruta. A identificação química mostrou a quantidade de hidrocarbonetos presentes (parafinas e olefinas) variando de 89,28 a 92,23 % e os oxigenados (cetonas) de 7,77 a 10,72 %. Entre várias pesquisas realizadas de craqueamento térmico-catalítico, algumas estão resumidas na Tabela 4, onde se destacam os autores, os títulos e estudos realizados, tem-se também a Tabela 5 onde estão apresentadas as variáveis investigadas e os valores relatados pelos pesquisadores.

Tabela 4 - Estudos realizados nas unidades bancada, semipiloto e piloto de craqueamento térmico-catalítico.

(Continua)

Autor (ano)	Título do trabalho	Objetivo
Santos (2013)	Craqueamento Térmico-catalítico do óleo de fritura residual.	Estudou o processo de craqueamento térmico-catalítico do óleo de fritura residual na escala de bancada e piloto, com o objetivo de obter misturas de hidrocarbonetos ricos na fração diesel.
Santos (2015)	Estudo do processo de craqueamento térmocatalítico da borra de neutralização do óleo de palma para produção de biocombustível.	Produziu biocombustíveis através da borra de neutralização do óleo de palma, por meio da rota craqueamento térmico e térmico-catalítico nas escalas bancada, semipiloto e piloto.
Corrêa (2015)	Produção de biocombustíveis em diferentes escalas via craqueamento térmico-catalítico de resíduos de caixa de gordura com catalisador Na_2CO_3 .	Estudou a eficiência do catalisador carbonato de sódio (Na_2CO_3) no processo de craqueamento térmico-catalítico em escala de bancada, semipiloto e piloto dos resíduos de caixa de caixa de gordura com o objetivo de obter biocombustíveis.
Almeida (2015)	Produção de biocombustíveis via craqueamento térmico-catalítico de resíduos sólidos de caixa de gordura com carbonato de sódio e lama vermelha ativada termicamente.	Estudou a eficiência dos catalisadores carbonato de sódio e lama vermelha, ativados termicamente, na produção de biocombustíveis via craqueamento térmico-catalítico da gordura na escala piloto.

Fonte: AUTORA (2020)

Tabela 4 - Estudos realizados nas unidades bancada, semipiloto e piloto de craqueamento térmico-catalítico.

(Final)

Autor (ano)	Título do trabalho	Objetivo
Pereira (2016)	Estudo do processo de craqueamento termocatalítico de polímeros (polietileno, polipropileno e poliestireno) para produção de combustível.	Estudou o processo de craqueamento térmico-catalítico de diferentes polímeros, nas escalas de bancada e semipiloto, utilizando catalisadores ácidos (zeólitas HZSM-5 e HY e catalisador de FCC) e catalisadores básicos (carbonato de sódio e óxido de cálcio), com o intuito de obter combustíveis.
Pereira (2017)	Estudo do processo de craqueamento térmico-catalítico do sebo bovino para produção de biocombustível.	Produziu combustível através do sebo bovino pelo processo de reação de craqueamento térmico-catalítico, utilizando 5 e 10% do catalisador Na_2CO_3) e um com o sabão de sebo bovino (5 % de Na_2CO_3).
Pereira (2019)	Estudo do processo de craqueamento do lodo de esgoto, em diferentes escalas de produção, visando alternativas de aproveitamento.	Investigou o processo de craqueamento térmico-catalítico do lodo de esgoto e gorduras residuais, em escalas de bancada e piloto com diferentes catalisadores nos processos de craqueamento (Na_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e NaOH).
Castro (2019)	Estudo do processo de pirólise de sementes de açaí (<i>Euterpe oleracea Mart.</i>) para produção de biocombustíveis.	Investigou a produção de biocombustíveis via pirólise, em escala de laboratório, semipiloto e piloto, de sementes de açaí e impregnadas com solução aquosa de hidróxido de sódio.

Fonte:AUTORA(2020)

Tabela 5 – Variáveis e resultados dos processos de craqueamento térmico-catalítico (Continua)

Autor	Tipo de catalisador	Catalisador (%)	Temperatura (°C)	PLO (%)	Coque (%)	Gás (%)
Santos	-	-	440	-	-	122
(2013)	Na ₂ CO ₃	5	440	68,4	16,6	29,86
	Na ₂ CO ₃	10	440	43,6	25,8	14,27
Santos	Na ₂ CO ₃	5	420	50,79	22,06	10,73
(2015)	Na ₂ CO ₃	5	440	46,65	11,46	30,35
	Na ₂ CO ₃	10	440	53,13	29,50	12,85
	Na ₂ CO ₃	15	440	71,37	23,89	10,41
Corrêa	Na ₂ CO ₃	5	450	68,7	9,0	22,3
(2015)	Na ₂ CO ₃	10	450	73,9	9,8	16,3
	Na ₂ CO ₃	15	450	71,8	7,5	20,7
Almeida	Na ₂ CO ₃	5	450	41,87	12,33	19,65
(2015)	Na ₂ CO ₃	10	450	49,89	3,65	19,05
	Na ₂ CO ₃	15	450	63,02	5,63	8,42
	Sabão	10	450	41,58	7,98	31,53
	Na ₂ CO ₃					
	Lama	5	450	63,62	9,30	18,43
	Vermelha					
	Lama	15	450	68,33	18,70	17,96
	Vermelha					

Legenda*: PLO: Produto Líquido Orgânico

Fonte: AUTORA (2020)

Tabela 5 – Variáveis e resultados dos processos de craqueamento térmico-catalítico (Final)

Autor	Tipo de catalisador	Catalisador (%)	Temperatura (°C)	PLO (%)	Coque (%)	Gás (%)
Pereira (2016)	HZSM-5	1	440	12,4	62,48	25,12
	HZSM-5	1	460	59,03	11,74	29,23
	HZSM-5	10	460	40,73	4,08	55,19
	HY	1	430	33,79	53,35	12,86
	HY	1	440	55,46	33,08	11,46
	HY	1	460	80,46	9,99	9,25
	FCC	10	460	76,05	8,06	15,88
Pereira (2017)	Na ₂ CO ₃ Sabão	5	450	56,8	11,37	23,54
	Na ₂ CO ₃	5	450	64,76	4,4	30,16
	Na ₂ CO ₃	10	450	66,5	7,7	23,6
Pereira (2019)	Ca(OH) ₂	10	425	22,10	72,18	6,86
	Ca(OH) ₂	10	450	15,27	76,04	8,68
	Ca(OH) ₂	10	475	18,27	70,30	11,43
	Na ₂ CO ₃	5	425	43,38	39,08	17,54
	Na ₂ CO ₃	5	450	43,15	41,50	15,35
	Na ₂ CO ₃	5	475	45,89	40,91	13,20
Castro (2019)	NaOH 2M	-	450	15,59	30,75	33,85
	NaOH 2M	-	400	13,91	36,25	33,03
	NaOH 2M	-	350	13,53	39,67	31,07

Legenda*: PLO: Produto Líquido Orgânico

Fonte: AUTORA (2020)

3.6 CATALISADOR

A função de um catalisador, de acordo com Atkins (2006) é acelerar ou retardar a formação de um produto particular, não alterando a composição final do equilíbrio do sistema, e apenas modificando a velocidade com que o sistema se aproxima do equilíbrio. Eles podem ser ácidos ou básicos.

O maior número de pesquisas se concentra nas zeólitas (Fogler, 2009), que são catalisadores ácidos, elas formam produtos principalmente na faixa da gasolina, como visto em (CHEW *et al.*, 2011). Já os básicos são amplamente utilizados nas reações para obtenção de biocombustíveis devido aos altos níveis de conversão atingidos nesse processo, com a maioria das moléculas ficando na faixa de ebulição do combustível diesel, permitindo obter taxas de reação superiores às obtidas pela mesma quantidade de catalisadores no processo ácido (KONWER, 1989).

3.6.1 Catalisador básico (Ca(OH)₂)

Os catalisadores básicos apresentam funções importantes, visto que as suas aplicações em processos industriais, indústria de química fina e especialidades que utilizam a catálise, oferecem oportunidades para facilitar a separação dos compostos, evitar a corrosão e emissão de poluentes (FABA *et al.*, 2013; BOUKHA *et al.*, 2010; KELLER *et al.*, 2014; SHEN *et al.*, 2011).

Além disso, permitem uma fácil separação e recuperação dos produtos dos sistemas de reação, menor formação de rejeitos, substituição de reagentes tóxicos e redução dos custos de produção (KANDEL *et al.*, 2012; BAI *et al.*, 2015; RADHAKRISHAN *et al.*, 2011). Dessa forma, os catalisadores básicos oferecem uma via ambientalmente benigna e econômica para várias reações realizadas por meio básico.

A norma técnica 7175 (ABNT, 2003) define a cal hidratada como sendo um pó seco proveniente da hidratação da cal virgem, constituída essencialmente de hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) ou de uma mistura de Ca(OH)₂ e hidróxido de magnésio (Mg(OH)₂), ou também, de uma mistura de hidróxido de magnésio (Mg(OH)₂ e óxido de magnésio (MgO), sendo designada de acordo com os teores de óxido não hidratados e de carbonatos.

A estabilização e/ou higienização de lodo com cal é uma prática comum em estações de tratamento de esgoto, onde o efeito do pH alcalino neutraliza a liberação de gases e provoca a inativação de micro-organismos patogênicos presentes no lodo. A cal é um dos produtos alcalinos mais baratos e utilizados no saneamento: ela é usada para elevar o pH nos digestores, remover fósforos nos

tratamentos avançados, condicionar o lodo no tratamento mecânico e estabilizar quimicamente o lodo (BETTIOL e CAMARGO, 2000).

3.6.2 Catalisador ácido (HZSM- 5)

O craqueamento promovido por zeólitas é uma técnica de *up-grading* do bio-óleo. Neste processo ocorre a desoxigenação, onde o oxigênio é removido e substituído pelo hidrogênio para formar combustível líquido. Este processo ocorre, usualmente ocorre na faixa de 350-500°C, tendo como produtos: gases, (CO₂, CO e hidrocarbonetos leves), compostos orgânicos solúveis em água, compostos orgânicos solúveis em óleo, água e coque (SABER *et al.*, 2016).

Para Zhao *et al.*, (2008) a zeólita HZSM-5 possui grande estabilidade térmica, acidez intrínseca, elevada área superficial e porosidade, por isso é tão usada na indústria de refino e na petroquímica. Um dos desenvolvimentos mais recente é uso da HZSM-5 como aditivo nos catalisadores de FCC para conversão do óleo pesado em olefinas leves.

Fan *et al.*, (2017) descreveram as vantagens de usar zeólitas nos processos de pirólise. Afirmando que a temperatura ideal para obter um rendimento mais elevado de bio-óleo de lignina é na faixa de 550 a 650 °C. Os autores notaram que a acidez e o tamanho dos poros das zeólitas desempenharam uma função importante, pois a acidez e capacidade de aromatização da zeólita aumentam. Há vários tipos de zeólitas usadas como catalisadores, muitos foram testados para a conversão de bioenergia em biocombustíveis, como HZSM-5, H-Ferrierite, H-mordenite, HY, no entanto, o HZSM-5 tem se mostrado o mais eficiente para melhorar os componentes do bio-óleo, por ter uma acidez maior e, por tanto, a sua aplicação é mais utilizada na redução de compostos oxigenados e fenólicos.

Lorenzetti *et al.*, (2016), estudaram a pirólise catalítica da spirulina em reator de quartzo cilindrado utilizando a zeólita HZSM-5 a 460°C. Eles puderam observar que a HZSM-5 promoveu a desnitrificação e desoxigenação reduzindo o teor de oxigênio do óleo de 23% para 17% e o teor de nitrogênio de 9,2% para 2,9%.

3.7 PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO (PLO)

Os produtos líquidos orgânicos são compostos por hidrocarbonetos (alcanos, alcenos, alcanos e alcenos com anel, ciclo-alcanos, ciclo-alcenos, aromáticos etc (Lima *et al.*, 2004; Yu *et al.*, 2013; Mota *et al.*, 2014), correspondentes a faixa de pontos de ebulição da gasolina, querosene e diesel, combustíveis fósseis e oxigenados (ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas, álcoois, ésteres etc.) (ALMEIDA *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2012; JUMMING *et al.*, 2010; WIGGERS *et al.*, 2009). Podem ser obtidos pelo processo de craqueamento térmico-catalítico apresentando menores quantidades de ácidos carboxílicos, comparados a pirólise (PRADO, 2009). Quando refinado ou melhorado por meio de técnicas de aplicação de processos de separação térmica (filtração, decantação e centrifugação) e térmicos (destilação, extração líquido-líquido e adsorção) produz frações de biocombustível de alta qualidade (gasolina, querosene, diesel leve e pesado) com potencial para substituir aos poucos combustíveis fósseis (YAN *et al.*, 2012; LI *et al.*, 2013).

Os PLOs, também podem ser chamados de bio-óleos. Obtidos no processo de pirólise ou craqueamento de biomassas, os bio-óleos são uma mistura complexa de compostos oxigenados, totalmente diferente dos combustíveis a base de petróleo e contém muitos produtos químicos valiosos (KECHAGIOPOULOS, *et al.*, 2006). Esse material é uma matéria-prima promissora para a produção de combustíveis de transporte e produtos químicos de valor agregado (RASRENDRA *et al.*, 2011). No entanto, algumas desvantagens dificultam o uso direto do bio-óleo como combustível de transporte. O bio-óleo contém centenas de substâncias químicas classificadas de acordo com seus grupos funcionais, incluindo fenólicos, furanos, ácidos orgânicos, cetonas, aldeídos, ésteres, etc. (Q. ZHANG, *et al.*, 2007).

3.8 BIOCARVÃO

Biocarvão (*biochar*) é o produto da pirólise de biomassa (animal ou vegetal), obtido na ausência ou em atmosfera pobre em oxigênio, cuja finalidade é o uso no solo com intuito de aumentar suas reservas de carbono e nutrientes, além de atuar como condicionador/condicionante de solo. Em outras palavras, é denominado como

um material sólido obtido através da conversão termoquímica de diversas biomassas (matérias-primas) em um ambiente sem oxigênio ou com pouco O₂ e que pode ser utilizado como condicionador do solo e fonte de nutrientes para plantas (INTERNATIONAL BIOCHAR INITIATIVE, 2012).

As suas características físico-químicas, variam de acordo com o processo de queima e seus desdobramentos (tipo de pirólise, temperatura, tempo de retenção, adição de oxigênio), tipo e granulometria da biomassa. Entretanto, vários autores, usando diferentes tipos de biocarvões, encontraram contribuição à fertilidade e à sustentabilidade da fertilidade do solo, melhorando suas propriedades químicas, físicas e biológicas (GOLCHIN *et al.*, 1997; SCHMIDT; SKJEMSTAD, 2002; LEHMANN *et al.*, 2003; STEINER *et al.*, 2007). É um produto rico em carbono (C), obtido de diferentes tipos de resíduos de biomassa, quando é aquecido em ambiente com baixo teor ou ausência de O₂, e em baixas temperaturas (< 700 °C) (LEHMANN; JOSEPH, 2009; SOHI *et al.*, 2010).

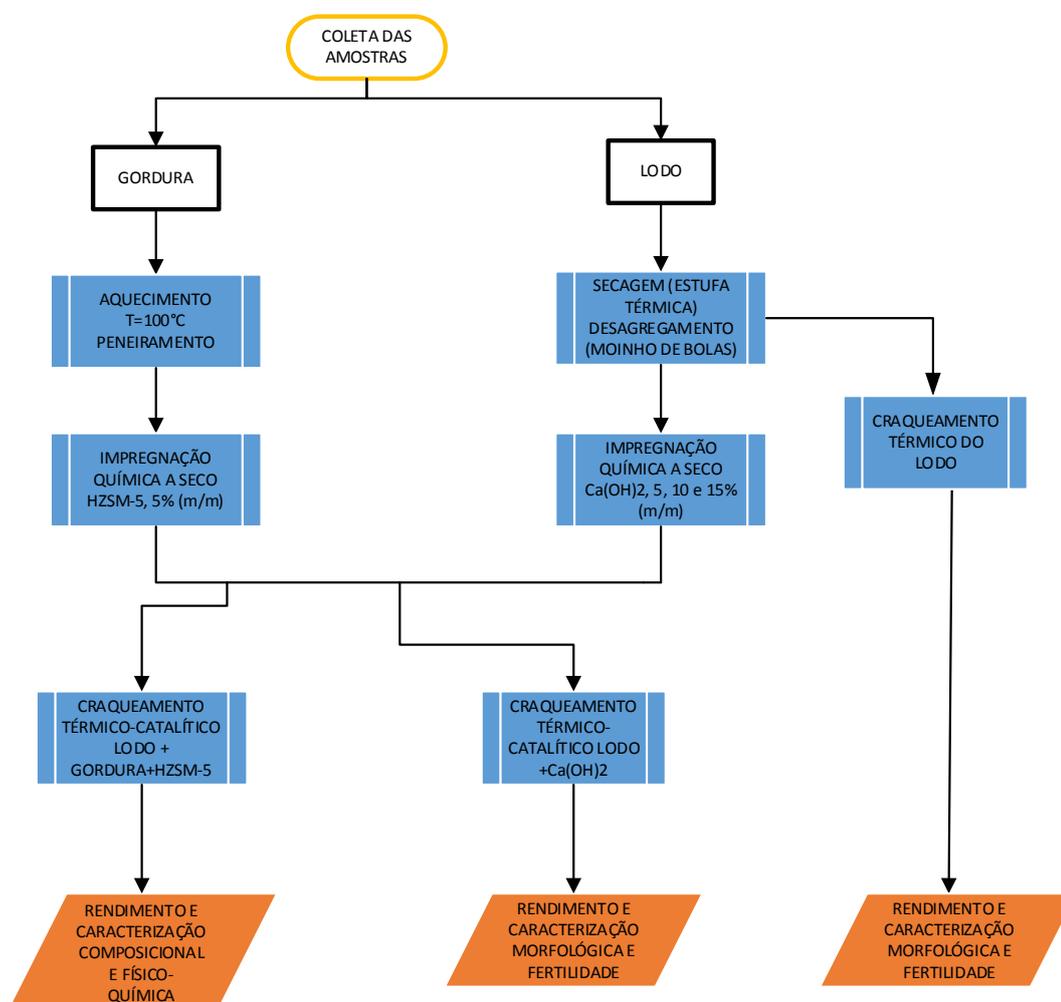
Quando obtido por meio de pirólise, utilizando temperaturas relativamente baixas, (LEHMANN; JOSEPH 2009), se difere de outros produtos sólidos de pirólise de biomassa, pois o seu objetivo principal é o armazenamento de carbono em longo prazo, onde essa matéria-prima pode servir tanto em solos quanto para indústrias de processamento ou combustíveis (KOOKANA *et al.*, 2011; MASEK *et al.*, 2013).

Biocarvão (*biochar*) pode ser preparado a partir da pirólise de diferentes matérias-primas orgânicas tais como madeira e biomassa culturas, gramíneas de alta produtividade, subprodutos agrícolas como palha de cereais, avelã e palha de amendoim e também de diferentes tipos de resíduos, como resíduos de plástico, alimentos ou de lodo de esgoto (ENDERS *et al.*, 2012; SOHI *et al.*, 2010). O biochar de lodo de esgoto pode apresentar grande variação na sua composição e caracterização, pois o tipo de tratamento, a natureza do material utilizado pode influenciar na formação do biocarvão (HOSSAIN *et al.*, 2009).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico do trabalho são apresentadas as Unidades de tratamento do lodo de esgoto e gordura residual utilizado na pesquisa, a Unidade de Craqueamento na escala semipiloto, que proporcionou a realização dos experimentos e a obtenção dos produtos obtidos no processo, viabilizando o desenvolvimento dos mesmos com diferentes biomassas e também buscou investigar as características dos produtos e possibilitar o seu aproveitamento. A Figura 10 apresenta um fluxograma das principais atividades desenvolvidas no trabalho experimental.

Figura 10 – Fluxograma das fases experimentais da pesquisa

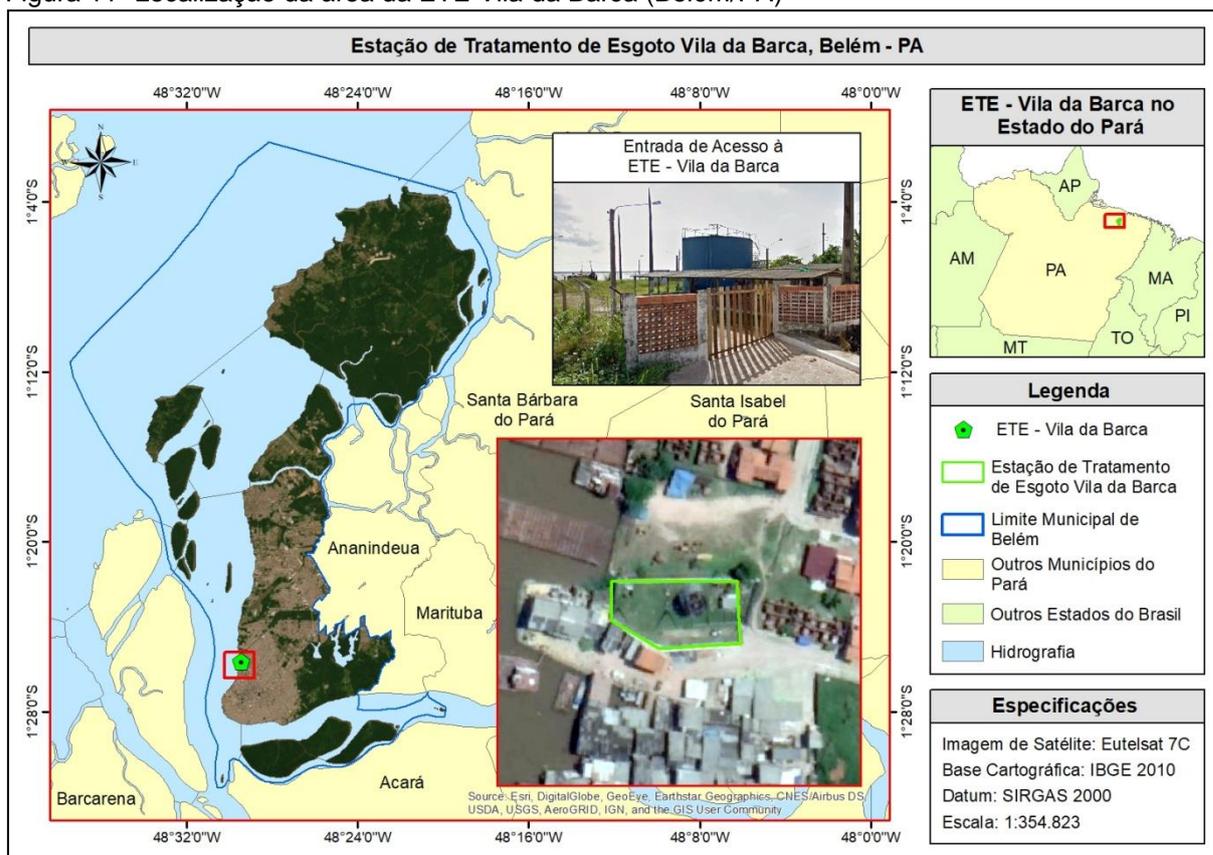


Fonte: AUTORA (2020)

4.1.1 Unidades de tratamento de esgoto da Vila da Barca

O lodo residual, biomassa empregada nos experimentos da pirólise, foi fornecido pela Companhia de Saneamento do Pará (COSANPA), sendo produzido na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) da Vila da Barca, na cidade de Belém (Pará). A área em estudo, localiza-se no bairro do Telégrafo (Figura 11), apresentando as seguintes coordenadas $1^{\circ} 25' 42''$ S e $48^{\circ} 29' 28''$ W . A Prefeitura de Belém elaborou nos anos 2000 o Projeto de Habitação e Urbanização da Vila da Barca, com a intervenção do Governo Federal, por meio do Programa de Aceleração do Crescimento (PAC) que incluiu a criação de unidades habitacionais, obras de saneamento e uma estação de tratamento de esgoto (ETE) para contemplar 3.000 habitantes. A seleção dessa unidade justifica-se pelo grande volume de lodo descarregado na Estação de Tratamento de Esgoto da Vila da Barca.

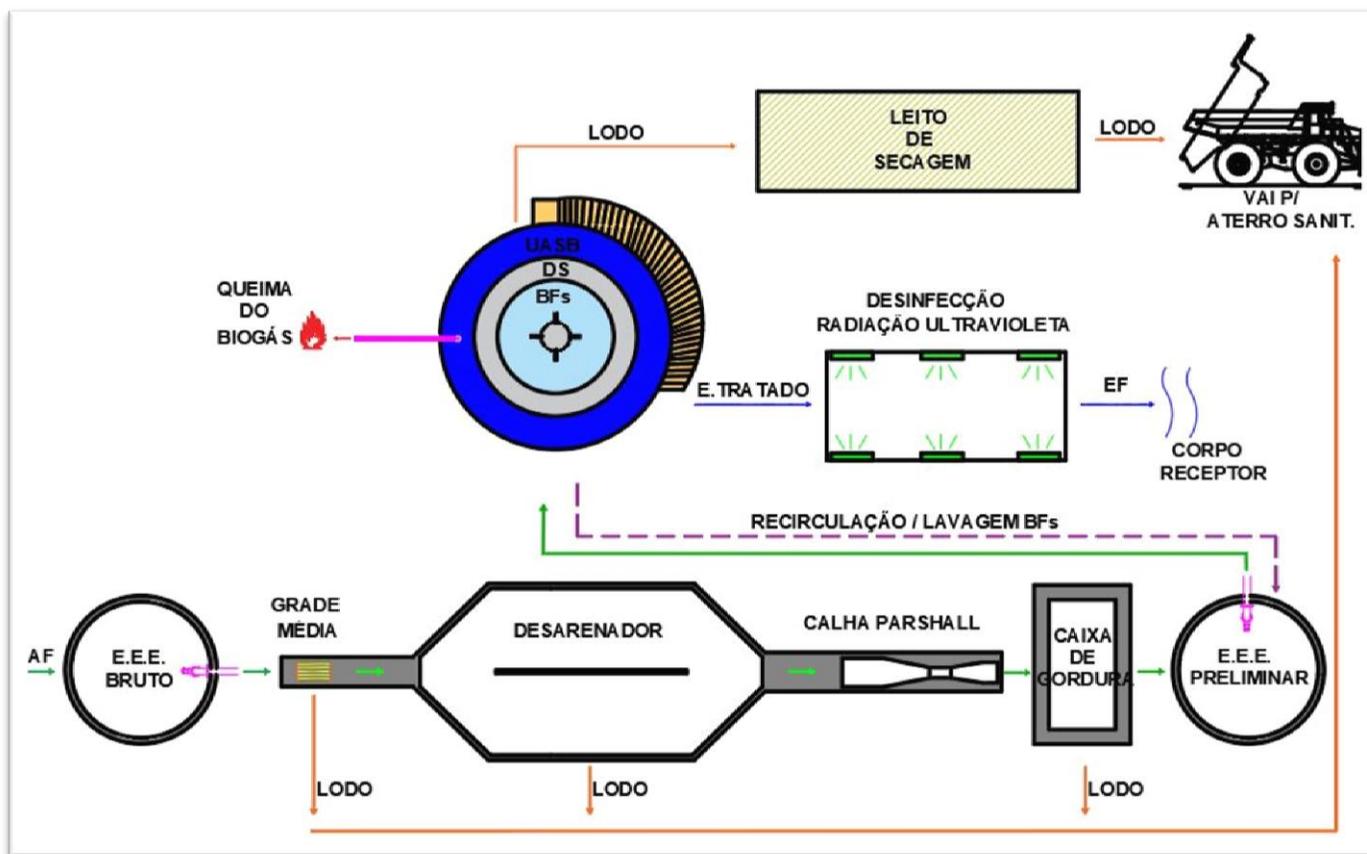
Figura 11- Localização da área da ETE Vila da Barca (Belém/PA)



Fonte: AUTORA (2020).

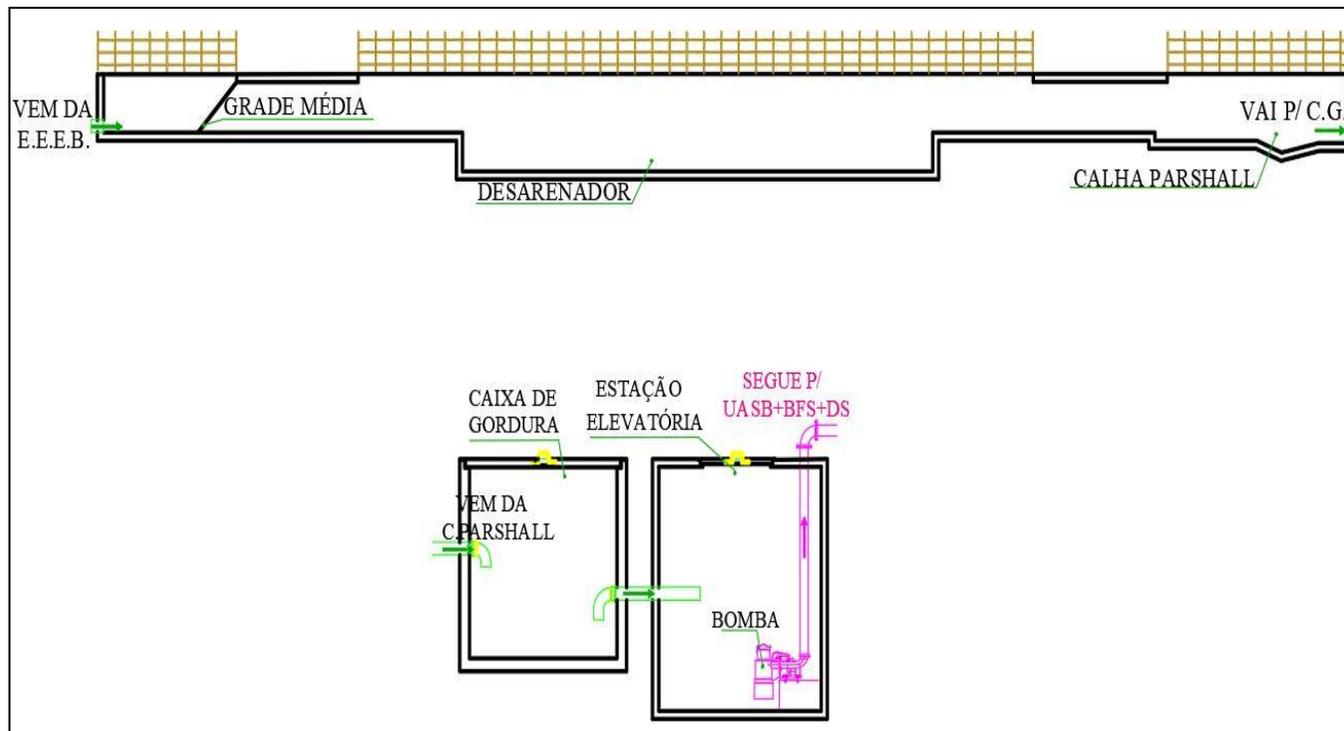
Somente o reator UASB da unidade tem capacidade de produzir diariamente 53,47 kg de lodo (em base seca) e capacidade volumétrica de 6,23 m³/mês de lodo com teor de umidade de 20 a 30%, quando coletado em leito de secagem (PEREIRA, 2013). O sistema de esgotamento da ETE é composto por um reator trifásico – reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente (UASB) +biofiltro aerado submerso (BFs) +decantador secundário (DS). Esta unidade de tratamento ainda conta com leito de secagem do lodo de descarte, sistema de desinfecção com radiação ultravioleta (UV) do efluente tratado e queimador de gás. O desenho esquemático apresentado nas Figuras 12 e 13 ilustram a unidade de tratamento da ETE da Vila da Barca.

Figura 12 – Fluxograma da Estação de Tratamento de Esgoto da Vila da Barca



Fonte: AUTORA (2020)

Figura 13 – Corte da Estação de Tratamento de Esgoto



Fonte: AUTORA (2020)

4.1.2 Coleta e tratamento das amostras de lodo

a) Coleta do lodo e preparação das amostras

A descarga de lodo bruto foi realizada diretamente no leito de secagem, o material descarregado (teor de umidade 98% em média) permaneceu por um período de 30 dias para que ocorresse o processo de desaguamento e redução do teor de umidade. Após esse período foi efetuada a coleta de 750 kg do material parcialmente desidratado (teor de umidade de 80%, aproximadamente). As amostras foram armazenadas em sacos plásticos com capacidade de 1000L, e encaminhadas até o Laboratório THERMTEK da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará (Figura 14).

Figura 14 – Ilustração da coleta do lodo



***Legenda:** A) Disposição do lodo no leito no leito de secagem; B) coleta do lodo residual; C) armazenamento do lodo em sacos plásticos.

Fonte: AUTORA (2020).

b) Ensaio de determinação de temperatura de secagem do lodo úmido

Foram realizados ensaios de secagem em estufa com circulação de ar, modelo SOC. FABBE. Ltda, MOD.170 com três temperaturas diferentes, 80°, 90° e 100°, até atingir peso constante. A massa de lodo úmido (80%) utilizada no ensaio de secagem foi de 100g. Pesaram-se as massas em intervalos de uma hora, durante 24 horas.

c) Secagem térmica

Objetivando reduzir o teor de umidade do lodo de esgoto, foi realizado o processo de secagem em uma estufa térmica com recirculação de ar e controle analógico de temperatura SOC. FABBE. Ltda, MOD.170 (Figura 15), a 100°C por um período de 72 horas.

Figura 15 - Estufa térmica com recirculação de ar



Fonte: AUTORA (2020)

d) Pesagem e desagregamento da massa seca do lodo

O desagregamento da massa seca foi realizado em moinho de bolas modelo M.B. 12X, WORK INDEK, CIMAQ visando homogeneizar sua granulometria. A fim de obter a distribuição de tamanho da amostra e foram utilizadas as peneiras de abertura #16, #30, #50, #80, #10, #200 (em que o símbolo “#” indica mesh), a massa da amostra foi obtida, utilizando-se balança digital DIGI-TRON, com capacidade mínima de 20g, e máxima de 200 kg (Figura 16).

Figura 16 – Tratamento do lodo para o processo de craqueamento



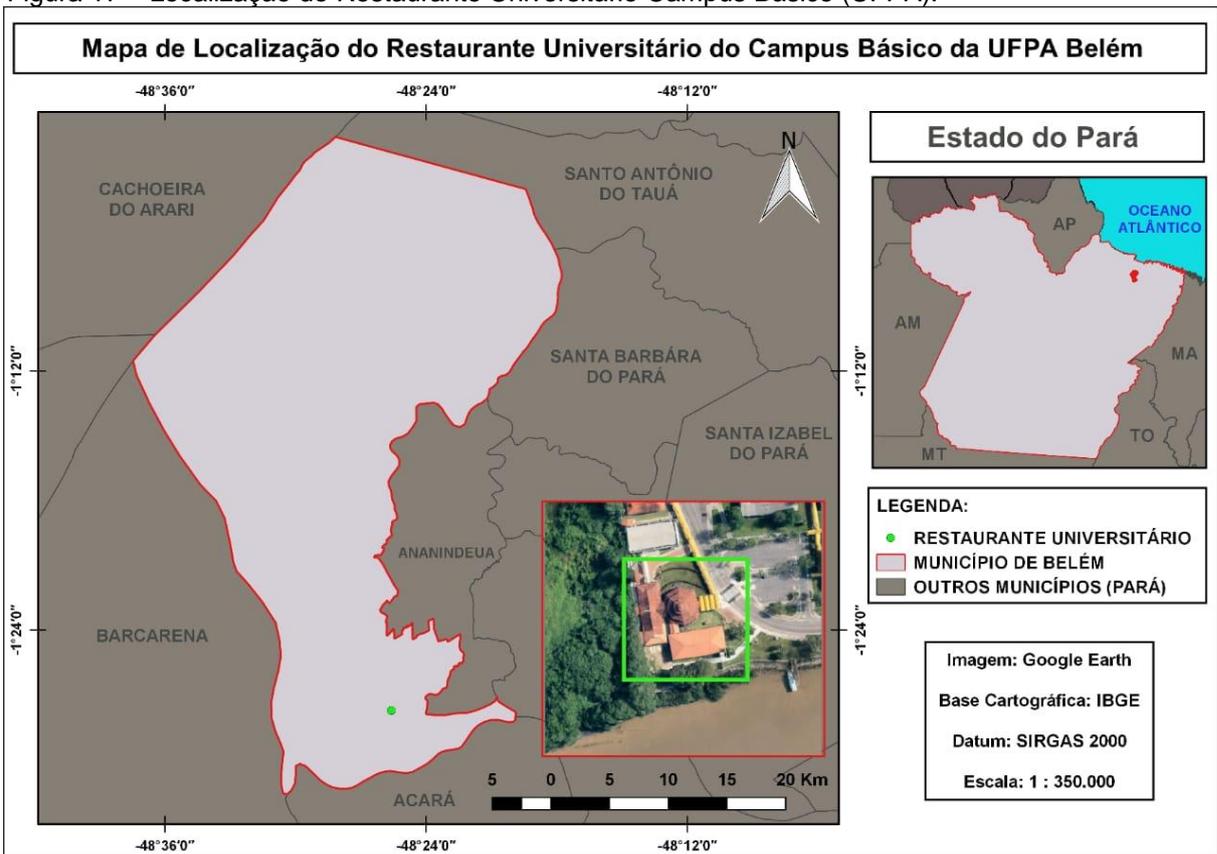
***Legenda:** (a) lodo seco (b) desagregamento do lodo em moinho de bolas c) disposição do lodo em bandejas d) pesagem da massa em balança digital.

Fonte: Autora (2020).

4.1.3 Unidade de Retenção de Resíduos Alimentares do Restaurante Universitário da UFPA.

O Restaurante Universitário (RU) da UFPA é localizado no Campus Básico da Cidade Universitária Professor José da Silveira Netto (Figura 17), localizada na Cidade de Belém (PA). A sua produção é de 3500 refeições por dia, funciona cinco dias na semana com exceção de finais de semana, feriados e férias escolares.

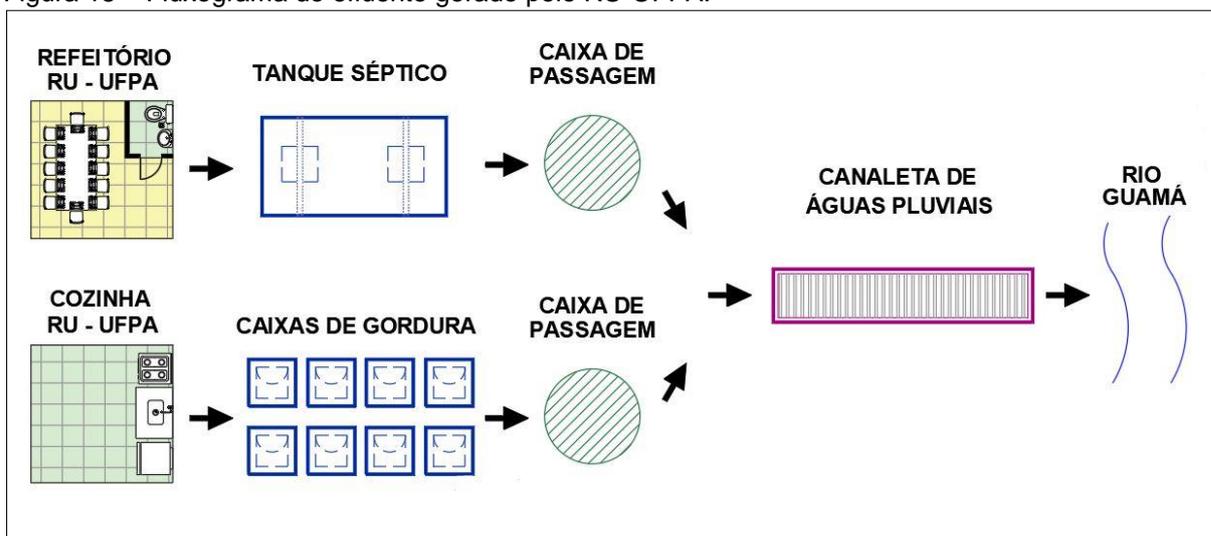
Figura 17 – Localização do Restaurante Universitário Campus Básico (UFPA).



Fonte: AUTORA (2020).

São gastos diariamente na produção das refeições cerca de 30 (trinta) garrafas de óleo de soja, 4 (quatro) litros de azeite de oliva e 18 (dezoito) kg de margarina e os resíduos gerados da cozinha industrial são despejados em oito caixas de gordura, não havendo ligação entre elas (Figura 18). Adiante, os resíduos são lançados num tubo coletor e transportados para uma caixa de passagem. Todo o material gerado é despejado, numa canaleta de águas pluviais, a qual tem a função de encaminha-los diretamente para o corpo receptor (Rio Guamá).

Figura 18 – Fluxograma do efluente gerado pelo RU-UFGA.



Fonte: AUTORA (2020).

a) Coleta e tratamento da gordura residual

A gordura residual foi coletada manualmente das 8 (oito) caixas retentoras de gordura do restaurante universitário da UFPA em baldes de 5 litros, após a coleta, o material residual foi acondicionado em bombonas plásticas de 30 litros (Figura 19) e encaminhado ao Laboratório THERMITEK da Faculdade de Engenharia Química da UFPA.

Figura 19 - Coleta e acondicionamento da gordura residual.



Fonte: AUTORA (2020)

Em seguida o material foi pesado em balança industrial mecânica de marca (MICHELETTI, Modelo: MIC 2/B, 2-300 Kg, e =0,1 Kg), e com o objetivo de dissolver a gordura foi realizado um tratamento térmico, com o auxílio de uma resistência elétrica de 1000 W, por um tempo de 20 minutos, variando a temperatura em (70° a 100°C). Posteriormente o material dissolvido foi peneirado (peneira de 10 Mesh), com a finalidade de remover os sólidos grosseiros, permitindo a separação de resíduos de sólidos como: partículas de feijão, arroz, legumes, verduras, plásticos etc. Após esse procedimento a gordura liquefeita e peneirada, foi submetida ao processo de decantação por 30 minutos, com o intuito de separar a fase aquosa, e então coletada em uma bombona de 30 l (Figura 20).

Figura 20 – Tratamento da gordura residual para o processo térmico de craqueamento



***Legenda:** (a) pesagem do material (b) liquefação da gordura c) peneiramento do material grosseiro
d) gordura tratada
Fonte: Autora (2020).

4.1.4 Preparação dos catalisadores

a) Catalisador básico ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)

Antes de ser submetido ao processo de craqueamento térmico-catalítico o catalisador básico $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Figura 21) passou pelo tratamento térmico de secagem em estufa de circulação de ar, a $\pm 105\text{ }^\circ\text{C}$, por 24 horas.

Figura 21 – Hidróxido de cálcio



Fonte: AUTORA (2020)

b) Catalisador ácido (HZSM-5)

A zeólita ácida HZSM-5 (Figura 22) foi calcinada em forno mufla durante duas horas, com uma taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, a temperaturas de $550\text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 22 – HZSM-5



Fonte: AUTORA (2020)

4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL – TESTE DE CRAQUEAMENTO

Os testes de craqueamento térmico e térmico- catalítico foram realizados no Laboratório de Processos da Seção de Engenharia Química do Instituto Militar de Engenharia do Rio de Janeiro.

Na investigação em escala semipiloto foram realizados experimentos para verificar a influência das variações de temperatura nos rendimentos e características dos produtos obtidos, sendo as temperaturas de 425, 450 e 475°C, através do processo craqueamento térmico e térmico-catalítico do lodo seco e lodo seco com gordura residual em diferentes temperaturas, visando avaliar a influência dos parâmetros de processo, como o tipo e percentual de catalisador utilizado, no rendimento e nas características dos produtos obtidos, todos realizados a taxa de aquecimento de 10° C/min. Na Tabela 6 podem ser observadas as condições experimentais utilizadas nos processos de craqueamento térmico e térmico-catalítico do lodo seco, bem como do lodo seco com gordura residual, na presença ou ausência de catalisador.

Tabela 6 – Experimentos na unidade semipiloto

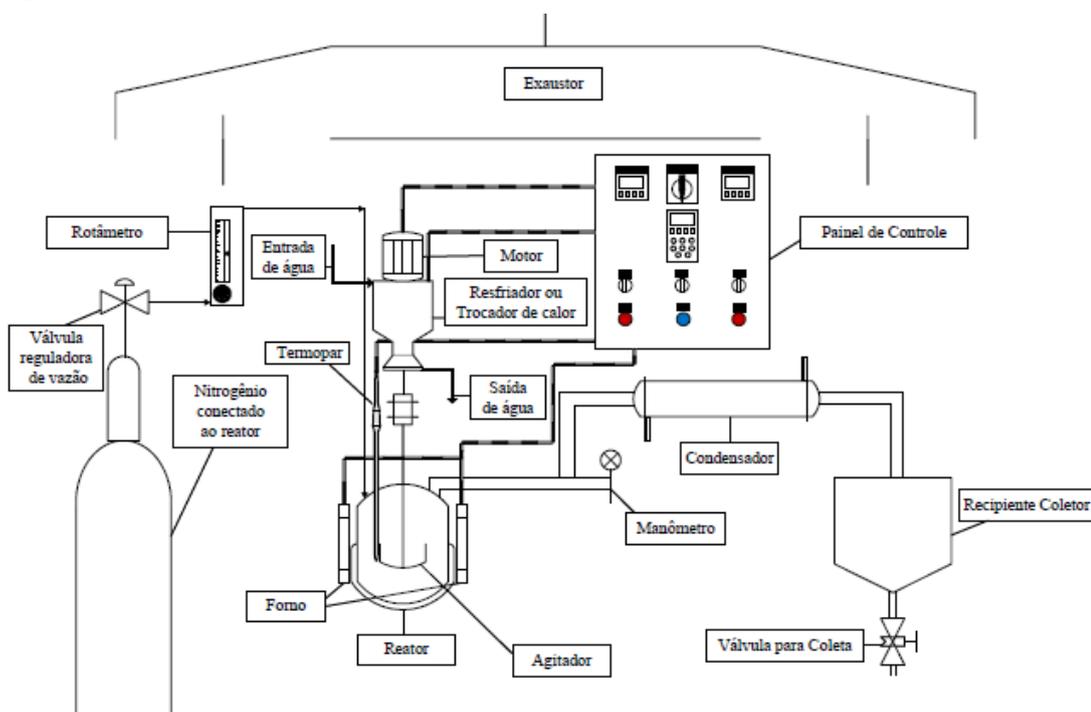
Nº	Matéria prima	Tipo de craqueamento/ Temperatura (°C)	Catalisador (%)
1	Lodo	Térmico/425	–
2	Lodo	Térmico/450	–
3	Lodo	Térmico/475	–
4	Lodo	Térmico - catalítico/475	5 % de Ca (OH) ₂
5	Lodo	Térmico- catalítico/475	10 % de Ca (OH) ₂
6	Lodo	Térmico - catalítico/475	15 % de Ca (OH) ₂
7	Lodo seco +gordura residual	Térmico - catalítico/425	5 % de HzSM5
8	Lodo seco +gordura residual	Térmico - catalítico/450	5 % de HzSM5
9	Lodo seco +gordura residual	Térmico - catalítico/475	5 % de HzSM5

Fonte: AUTORA (2020).

4.2.1 Planta de Craqueamento (Unidade semipiloto)

A Unidade de Craqueamento Semipiloto montada sobre uma estrutura móvel, conforme ilustrado nas Figuras 23 e 24, é constituída por um Reator (R-1) de aço Inoxidável AISI 304 com geometria tubular, capacidade volumétrica de 2 litros, inserido em uma manta térmica acoplada na resistência circular com potência de 3,5 kW e controle digital de temperatura com um termopar no interior do reator (R-1). O reator foi acoplado a um condensador de aço inoxidável (DN 1/2”) tipo “double pipe” com área de troca térmica de 0,05 m², e com sistema de resfriamento constituído por um banho termostático com controle digital de temperatura. Os produtos condensados são conduzidos para o vaso de coleta de condensado de aço inoxidável (C-01) de capacidade de 2 litros. Os produtos gasosos não condensáveis foram conduzidos por uma válvula de escape localizada entre o condensador e o vaso de coleta para saída até o exaustor. Os sistemas de alimentação do gás de arraste inerte (N₂) e de agitação mecânica da matéria prima, contida no reator (R-1), não foram utilizados. O funcionamento e controle do aparato experimental foi realizado por um Painel Programador/Controlador onde foi estabelecida a Temperatura de operação (set-point).

Figura 23 – Layout da unidade de craqueamento térmico/catalítico em escala Semipiloto



Fonte: PEREIRA (2016)

Figura 24 – Aparato Experimental de craqueamento térmico/catalítico (IME/RJ)



Fonte: AUTORA (2020).

4.2.2 Procedimento experimental

As matérias primas, na fase sólida (Lodo seco), na fase líquida (gordura residual), e o catalisador utilizado foram depositados no reator (R-1), em seguida o reator foi fechado manualmente através da inserção de parafusos hexagonal com porca nas aberturas entre os flanges do reator e do aparato experimental. O aquecimento térmico do reator R-1 foi realizado com o acionamento no painel de controle da resistência elétrica circular. No painel foi acionada a temperatura de operação (set-point). No decorrer do processo reacional não foi utilizado gás de arraste.

Os produtos gasosos formados durante os processos foram condensados a partir de um sistema acoplado à saída do reator (R-1), constituído por um condensador (“DN 1/2”) acoplado a um banho termostático com água destilada e controle de temperatura (15 °C). O produto líquido condensável (aquoso e orgânico) foi acondicionado no vaso de coleta (C 01). Os catalisadores utilizados nos experimentos foram $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e HZSM-5. A massa do resíduo (coque) retirado do reator após o processo reacional foi pesada. O tempo de reação foi obtido a partir do

instante em que o sistema alcançou a temperatura de operação desejada (set-point), no entanto o tempo de processo experimental consistia a partir da rampa de temperatura (10°C/min), iniciando da temperatura ambiente. Na unidade em escala semipiloto foram realizados 9 experimentos, dos quais 3 (três) do tipo Craqueamento Térmico e os demais do tipo Craqueamento Térmico-catalítico com o uso dos catalisadores já citados. Deste modo, nos experimentos foi avaliada a influência dos seguintes parâmetros experimentais: uso de duas matérias primas (lodo e gordura residual); teor de catalisador e temperatura de craqueamento.

4.2.3 Separação de fases dos produtos obtidos nos experimentos de craqueamento térmico e térmico-catalítico em escala semipiloto.

Como os produtos líquidos condensáveis obtidos nos experimentos formaram fases diferenciadas (oleosa e aquosa) foi necessário submetê-los ao processo de separação por meio de decantação, conforme ilustrado na Figura 25.

Durante o processo de separação de fases dos produtos líquidos obtidos a fase oleosa ainda retida no funil de decantação foi submetida à lavagem com 30 mL água destilada (3 vezes), a temperatura de 50 °C, visando a remoção de resíduo do catalisador.

Figura 25 – Separação de fases no funil de decantação.



Fonte: AUTORA (2020).

4.2.4 Rendimentos dos experimentos de craqueamento térmico e térmico-catalítico em escala semipiloto.

O rendimento dos produtos líquidos condensáveis, fases oleosas, aquosas e outras, bem como dos materiais carbonáceos formados, os coques, a partir de cada experimento realizado, foram calculados em termos do percentual de sua massa em relação à massa inicial da amostra inserida no reator (lodo, lodo+catalisador, lodo+gordura residual, lodo+gordura residual+catalisador). O rendimento das fases gasosas não condensáveis foi determinado por diferença, considerando o rendimento total de 100%. Os rendimentos dos produtos obtidos foram determinados pelas Equações 2, 3 e 4.

$$\text{Rendimento do PLO (\%)} = \frac{M_{PLO}}{M_{mp}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{Rendimento do Coque (\%)} = \frac{M_{coque}}{M_{mp}} \times 100\% \quad (3)$$

$$\text{Rendimento do Gas (\%)} = \left(1 - \frac{M_{PLO}}{M_{mp}} - \frac{M_{coque}}{M_{mp}}\right) \times 100\% \quad (4)$$

Onde:

M_{PLO} - Massa do Produto Líquido Orgânico (total e fases formadas);

M_{mp} - Massa do lodo (ou massa do lodo+gordura residual+catalisador);

M_{coque} - Massa de coque com ou sem o catalisador.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS LÍQUIDOS ORGÂNICOS (FASE OLEOSA)

4.3.1 Análises físico-químicas

A caracterização físico-química dos PLO's produzidos foi realizada conforme os métodos padrões estabelecidos por Normas Brasileiras (NBR) da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT ou de Normas da American Society for Testing and Materials – ASTM. As análises avaliadas foram: Índice de Acidez, Densidade Absoluta e Viscosidade Cinemática; sendo realizadas no Laboratório de Craqueamento Térmico-Catalítico (THERMTEK/UFGA). Essas análises investigaram a influência das variações operacionais realizadas no processo reacional de pirólise em escala semipiloto em relação à qualidade dos PLO's produzidos.

a) Índice de acidez

O índice de acidez está relacionado à quantidade de ácidos graxos livres (AGL) presentes no óleo, e geralmente é medida por um índice, que expressa a massa de hidróxido de potássio KOH (mg) necessária para a neutralização da acidez de 1 grama do produto (SANTOS, 2015).

Valores elevados do índice de acidez têm um efeito bastante negativo sobre a qualidade do combustível afetando sua estabilidade térmica na câmara de combustão. Além disso, a elevada acidez livre tem ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor. O valor do índice de acidez do produto indica diretamente a quantidade não convertida de ácidos graxos. Assim, quanto menor a acidez, maior a conversão e melhor qualidade do produto (RATON, 2012).

A acidez foi determinada pelo método titulométrico, utilizando-se uma solução alcoólica de KOH (0,2 N) e uma solução indicadora de fenolftaleína (1% em álcool etílico 95%). Este método é uma adaptação do método oficial AOCS Ca 5-40 (AOCS, 1988). Os procedimentos realizados podem ser observados no apêndice I.

b) Densidade

Densidade absoluta ou massa específica de uma substância é o quociente de sua massa pelo seu volume. Torna-se necessário especificar a temperatura da medida de densidade, pois se sabe que o volume varia com temperatura. Enquanto a densidade relativa é a relação entre a massa de um determinado volume da substância a uma dada temperatura, pela massa de igual volume de água destilada a uma determinada temperatura (HILSDORF *et al.*, 2010).

A massa específica é uma propriedade do diesel relacionado ao sistema de injeção da bomba, visto que os injetores são ajustados para inserir um volume pré-determinado de combustível, deste a relação ar-massa de combustível é determinante na câmara de combustão. O estabelecimento de um mínimo de massa específica é justificado pela necessidade de obter a potência máxima do motor que utiliza um combustível com controle de fluxo na bomba injetora (MENEZES *et al.*, 2006). Assim, valor de massa específica acima da faixa de regulagem podem levar a produção de mistura rica de ar/combustível, o que aumenta a emissão como o monóxido de carbono e material particulado, enquanto valores baixos de massa

específica podem favorecer a formação de uma mistura pobre, o que gera uma perda de potência no motor e aumento no consumo do combustível (ALEME, 2011).

A análise da densidade absoluta foi determinada segundo a metodologia oficial da NBR 7148 (ABNT, 2013), a qual estabelece a massa por unidade de volume da amostra contida em um picnômetro calibrado numa determinada temperatura, sendo aplicável para gorduras animais e vegetais e óleos que não depositam cristais na temperatura de determinação, a qual pode ser feita diretamente sobre as amostras de teste (líquidos à temperatura ambiente). Os procedimentos realizados podem ser observados no apêndice II.

c) Viscosidade cinemática

A viscosidade cinemática é a medida da resistência interna ao escoamento de um combustível. Esta propriedade é considerada uma das mais importantes, pois ela influencia na operação de injeção de combustível no motor, principalmente em baixas temperaturas, quando o aumento da viscosidade afeta a fluidez do combustível (DEMIRBAS, 2005). O controle da viscosidade tem como objetivo permitir a boa atomização do óleo e preservar as características lubrificantes. Os altos valores de viscosidade podem levar a outros problemas como desgaste das partes lubrificadas do sistema de injeção, vazamento da bomba de combustível, atomização incorreta na câmara de combustão e carbonização nos pistões (KNOTHE, 2005).

A viscosidade cinemática foi determinada segundo a norma ASTM D 445 (2006). O procedimento experimental foi realizado em um viscosímetro Cannon-Fenske (SCHOTT GERATE, Modelo N° 520 23). Os procedimentos realizados podem ser observados no apêndice III.

4.3.2 Análises de composição química

A caracterização composicional dos PLO's produzidos foi realizada no laboratório de Infravermelho do Instituto Militar de Engenharia (IME-RJ) e na Central de Análises Químicas do Grupo de Pesquisa Química Aplicada e Tecnologia (CQAT/EST/UEA). Essas análises investigaram a influência das variações

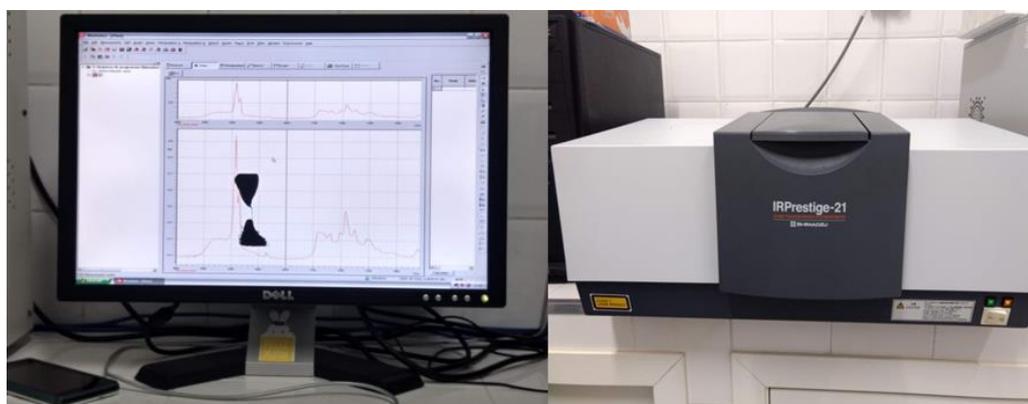
operacionais realizadas no processo reacional de craqueamento térmico-catalítico em escala semipiloto em relação à composição dos PLO's obtidos.

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

O princípio básico da técnica é a radiação infravermelha, que quando absorvida por uma molécula, converte-se em energia de vibração molecular (SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2007). As vibrações moleculares formam um espectro devido às deformações axiais e angulares. A posição exata da banda de absorção e a mudança nos contornos das bandas revelam detalhes importantes da estrutura, porém uma molécula simples pode gerar um espectro complexo. A radiação infravermelha obtida na faixa de 10000-100 cm^{-1} quando absorvidas converte-se em energia de vibração molecular (deformações axiais e deformações angulares).

Os grupos funcionais presentes nos Produtos Líquidos Orgânicos foram caracterizados utilizando a técnica de espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier. Os espectros foram obtidos em espectrômetro FTIR (Shimadzu, modelo Prestige 21) (Figura 26) pertencente ao laboratório de Infravermelho do Instituto Militar de Engenharia (IME-RJ). As amostras foram adicionadas entre as placas de KBr, sendo montadas com uma leve pressão sobre o sólido visando garantir a uniformidade da película formada. Nesta análise também utilizou a resolução espectral de 16 cm^{-1} e com a faixa de varredura entre 500 a 4000 cm^{-1} .

Figura 26 - Espectrômetro FTIR



Fonte: AUTORA (2020)

b) Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-MS)

A cromatografia é um dos métodos de análise moderno e amplamente utilizado devido à facilidade de separação, identificação e quantificação das espécies químicas. Os gases ou substâncias volatilizáveis podem ser separados utilizando-se a técnica de cromatografia gasosa. A separação baseia-se na diferente distribuição das substâncias da amostra entre uma fase estacionária e uma fase móvel (COLLINS *et al.*, 2006).

A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS - *gas chromatography/mass spectrometry*) é uma técnica analítica amplamente utilizada para amostras petroquímicas, embora ainda sejam necessárias etapas de isolamento e derivatização dos compostos mais polares. Contudo, nem sempre ocorre à separação individual dos componentes e, frequentemente, os cromatogramas apresentam as chamadas misturas complexas não resolvidas, as quais tornam a análise muito difícil (GRUBER *et al.*, 2012).

A análise de GC-MS dos produtos foi realizada na Central de Análises Químicas localizado na Universidade Estadual do Amazonas (UEA-AM-Brasil) (Figura 27). A composição química destes produtos foi determinada através de um Cromatógrafo Gasoso (Agilent Technologies, USA, Modelo: GC-7890B) acoplado a um Espectrômetro de Massa MS-5977^a. A coluna capilar de sílica fundida utilizada para a análise foi a SLBTM-5 ms (30 mm × 0.25 mm × 0.25 mm). As condições operacionais de análise encontram-se na Tabela 7.

Figura 27 - Coluna de GC-MS da Central de Análises Químicas da Universidade Estadual do Amazonas.



Fonte: AUTORA (2020)

Tabela 7 - Condições operacionais de análise de CG-MS

Injetor	Injeção das amostras	T (°C)	Fluxo (ml/min)	Split
			6,0	1:50
		250	Variação (°C/min)	Volume (µL)
			10	1,0
Forno	Variação (°C/min)	T (°C)		Tempo de residência (min)
	--	60		1
	5	200		2
	20	230		10
	10	280		39
Detector (MS)	T (°C)	Gás de arraste	Fluxo (ml/min)	T(°C) Quadruplo
	230	Hélio	30,0	150

Fonte: Adaptado de CASTRO (2019).

As condições de temperatura utilizadas na GC-MS foram: temperatura do injetor: 250°C; divisão: 1:50 temperatura do detector: 230 °C e quadrupolo: 150 °C;

volume de injeção:1,0 ml; forno: 60/1 min; 3°C/min; 200°C/2 min; 20°C/min; 230°C/10 min. A intensidade, tempo de retenção e identificação do composto foram registrados para cada pico analisado de acordo à biblioteca de espectros de massa NIST (Standard Reference Database 1A, V14), que faz parte o software.

A identificação é feita baseando-se na similaridade do espectro de massas do pico obtido com os espectros (padrão) que fazem parte do banco de dados da biblioteca. Os teores de todos os compostos oxigenados identificados presentes em cada amostra e os teores de hidrocarbonetos identificados presentes foram separados e estimada a composição química do PLO (fase oleosa) obtido em cada experimento.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOCARVÕES

A caracterização morfológica dos biocarvões produzidos foi realizada conforme os métodos padrões quanto à morfologia física e química, os grupos funcionais presentes na superfície do biocarvão, à composição química elementar; e à natureza e estrutura cristalina das composições químicas. As análises avaliadas foram: Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS) e Difratomia de Raios-X realizada Laboratório de Microscopia da seção de Engenharia de Materiais do IME-RJ (LA/DEM/IME) e a determinação de fertilidade foram realizadas no Laboratório de Solos da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) e Laboratório de Estudos em Gerenciamento de Água e Reuso de Efluentes (GESA/LAMAG/UFPA).

a) Difração de raios – x (DRX)

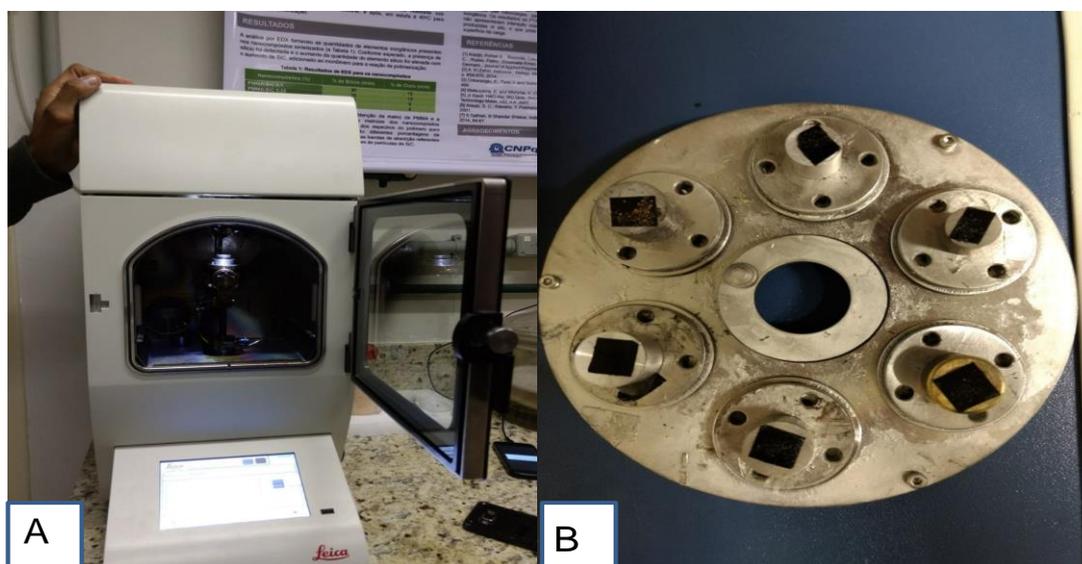
A técnica de DRX foi empregada para a caracterização química dos principais minerais nas amostras de lodo impregnadas com Ca(OH)_2 . Foi realizada no Difrátômetro de raios X modelo Rigaku (Goniômetro Miniflex II, configuração do gerador CU 30 kV/15 mA); modo de varredura: contínuo; velocidade de varredura: 1.000 deg./min.; abertura de amostragem: 0,050 deg.; Eixo de varredura: 2Theta/Thetla; intervalo de varredura variando entre 5° e 75°.

b) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS).

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de caracterização microestrutural. A interação de um fino feixe de elétrons focalizado sobre a área ou o microvolume a ser analisado gera uma série de sinais que podem ser utilizados para caracterizar as propriedades da amostra, tais como, composição, superfície topográfica, cristalografia possibilitando a definição qualitativa ou quantitativa dos elementos químicos presentes na área analisada (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

A estrutura superficial das biomassas das amostras de lodo impregnado foi realizada por um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (MEV - FEG) da FEI Compañi, modelo Quanta 250 – FEG, com sistema de EDS acoplado, utilizando-se stubs e fita de carbono adesivo, aplicadas a um fino filme de platina para tornar a superfície da amostra condutora através de equipamento metalizador. A espessura de filme de recobrimento foi de 17,62 nm a uma taxa de pulverização de 0,09 nm/s, sob ação de vácuo. Esse processo foi executado no dispositivo de revestimento a alto vácuo Leica EM ACE600 (Figura 28).

Figura 28 - Metalizador LEICA (a) e Amostras metalizadas com filme de Pt (b)



Fonte: AUTORA (2020)

Após o processo de metalização, os spindles com as amostras foram introduzidos na câmara de captura de imagens. Dessa forma, foram capturadas imagens com magnitudes 1000x a 5000x, com tensão de aceleração de 15 kv e 20

kv, nas escalas de 100 μm a 20 μm , sob ação vácuo. Em seguida, foram realizadas as leituras de EDS, com auxílio do Software QUANTAX EDS. O equipamento utilizado para as análises foi o microscópio FEI modelo Quanta FEG250 (Figura 29) equipado com detector cátodo de luminescência CENTAURU e detector de estado sólido de BRUKER (EBSD) para quantificação dos elementos químicos contidos nas amostras por EDS. O spectrum de EDS foi realizado em uma área retangular da imagem de magnitude 2500, bem como a análise semiquantitativa dos elementos químicos presentes na amostra.

Figura 29 - Microscópio FEI modelo Quanta FEG250



Fonte: AUTORA (2020)

c) Determinação de Fertilidade dos biocarvões (coques)

Para determinar a fertilidade dos biocarvões foram analisadas as seguintes variáveis:

- a. pH em água;
- b. Matéria orgânica (MO) e carbono orgânico (CO);
- c. Teores de macronutrientes (N, P, K, Ca e Mg);
- d. Condutividade elétrica;
- e. Teor de cinzas

As realizações das análises das variáveis, acima descritas, foram procedidos de acordo com os Métodos de Análises Químicas para Avaliação da Fertilidade do Solo - Métodos Usados na Embrapa Solos (1998), bem como o Manual de Métodos

de Análise do Solo - Embrapa (1997). Os procedimentos utilizados para determinar as variáveis referentes à fertilidade do lodo estão descritos no Apêndice IV.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item são apresentados os resultados dos 9 experimentos realizados na escala semipiloto, devido a quantidade de resultados obtidos, os mesmos foram divididos em três artigos, para uma melhor discussão e compreensão dos assuntos. O primeiro artigo abrangeu os resultados obtidos dos experimentos térmico-catalíticos com a utilização de 5, 10 e 15% de hidróxido de cálcio a temperatura de 475°C e experimento térmico do lodo de esgoto a 475°C. Nesse artigo buscou-se dar enfoque nos biocarvões produzidos e analisados tanto por Difractometria de Raios-X (DRX) quanto por Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Espectroscopia por energia dispersiva (MEV/EDS), além das análises de fertilidade.

Os demais artigos têm como objetivo verificar a influência do catalisador no rendimento e composição do Produto Líquido Orgânico (PLO). O que muda de um artigo para o outro, além da adição de gordura residual com lodo de esgoto no segundo artigo, são os catalisadores utilizados, o segundo e o terceiro artigo consta os resultados da produção de PLO com o catalisador HZSM-5 e Ca(OH)_2 , respectivamente. Dessa forma, alguns trechos dos capítulos acabam sendo repetitivos. Para não tornar a leitura cansativa e evitar o autoplágio os textos são distintos entre si, apesar de em algumas situações apresentarem informações semelhantes, como é o caso dos itens referentes à área de estudo, amostragem e metodologia utilizada.

5.1 ARTIGO 1 : PRODUÇÃO DE BIOCARVÕES DE LODO DE ESGOTO VIA CRAQUEAMENTO TÉRMICO E TÉRMICO-CATALÍTICO NA PRESENÇA DE Ca(OH)_2 .

PRODUCTION OF SEWAGE SLUDGE BIOCHARS VIA THERMAL AND THERMAL-CATALYTIC CRACKING IN THE PRESENCE OF Ca(OH)_2 .

Resumo

Neste trabalho investigou-se o processo de produção de biocarvões a partir do lodo de esgoto não higienizado e higienizado as dosagens de 5, 10 e 15% de Ca(OH)_2 , via craqueamento térmico e térmico-catalítico em escala semipiloto. Os experimentos foram realizados na temperatura de 475 °C a 1,0 atm. As reações produziram produto líquido orgânico (fase oleosa e aquosa), uma fase sólida e gases não condensáveis. Os produtos das reações apresentaram rendimentos para os Experimento 1 (EXP1 – 475 °C, 5% de Ca(OH)_2) de 17,69% (m/m), 69,64% (m/m) e 12,65% (m/m); (EXP2 – 475°C, 10% de Ca(OH)_2) de 18% (m/m), 72,77% (m/m), 9,21% (m/m); (EXP 3 – 475°C, 15% de Ca(OH)_2) 17,65% (m/m), 66,33% (m/m), 16,02 (m/m) e Experimento 4 (EXP 4 – 475 °C, térmico) de 25,19% (m/m), 66% (m/m) e 14,03% (m/m) para as fases orgânica PLO, sólida e gasosa, respectivamente. As fases sólidas (biocarvão) foram caracterizadas por meio de análises físico-químicas e morfológicas. Foram determinados: teor de cinzas, condutividade elétrica, DRX, MEV e EDS. Também foram determinados pH em água, CO, MO, N, P, K, Mg e Ca para identificar o potencial de fertilidade dos biocarvões. A análise morfológica dos biocarvões através do DRX demonstrou a existência de estruturas cristalinas nas amostras, enquanto o MEV identificou uma porosidade perceptível e o EDS quantificou elementos químicos tais como C, O, Mg, Si, K e Ca. Na avaliação do potencial fertilidade do biocarvão, identificaram-se concentrações mais elevadas para MO e N. Os resultados experimentais demonstraram que os biocarvões obtidos apresentaram potencial para aplicação como fertilizante em solos cultiváveis.

Abstract

In this work we investigated the production process of biochars from unhygienized and sanitized sewage sludge at the dosages of 5, 10 and 15% of Ca(OH)_2 , via thermal and thermal-catalytic cracking on a semi-pilot scale. The experiments were carried out at a temperature of 475 ° C to 1.0 atm. The reactions produced an organic liquid product (oily and aqueous phase), a solid phase and non-condensable gases. The reaction products showed yields for Experiments 1 (EXP1 - 475 ° C, 5% Ca(OH)_2) of 17.69% (w/w), 69.64% (w/w) and 12.65 % (w/w); (EXP2 - 475°C, 10% Ca(OH)_2) of 18% (w/w), 72.77% (w/w), 9.21% (w/w); (EXP 3 - 475 ° C, 15% Ca(OH)_2) 17.65% (w/w), 66.33% (w/w), 16.02 (w/w) and Experiment 4 (EXP 4 - 475 ° C, thermal) of 25.19% (w/w), 66% (w/w) and 14.03% (w/w) for the organic PLO, solid and gas phases, respectively. The solid phases (biochar) were characterized by means of physical-chemical and morphological analyzes. The following were determined: ash content, electrical conductivity, XRD, SEM and EDS. PH in water, CO, MO, N, P, K, Mg and Ca were also determined to identify the fertility potential of biochars. Morphological analysis of biochars using XRD demonstrated the existence of crystalline structures in the samples, while the SEM identified a noticeable porosity and the EDS quantified chemical elements such as C, O, Mg, Si, K and Ca. In assessing the potential fertility of biochar, higher concentrations for MO and N. The experimental results showed that the biochars obtained showed great potential for application as a fertilizer in cultivable soils.

Palavras-chave

Craqueamento térmico-catalítico; Aproveitamento de lodo de esgoto; Ca(OH)_2 ; Biocarvão.

Key words

Thermocatalytic cracking; Utilization of sewage sludge; Ca(OH)_2 ; Biochar.

Título resumido

Craqueamento de lodo com catalisador Ca(OH)_2

Short Title

Sludge cracking with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ catalyst.

5.1.1 Introdução

O lodo de esgoto é o principal produto das estações de tratamento de águas residuárias Cao *et al.*, (2013); Wang *et al.*, (2016); Peccia e Westerhoff, (2015); Edwards *et al.*, (2017), sendo produzidas no Brasil cerca de 150 a 220 mil toneladas de lodo por ano Vieira *et al.*, (2012); Pedroza *et al.*, (2010), advindo apenas de 43% de esgoto tratado (SNIS, 2016). Esse resíduo precisa ser removido e encaminhado a um destino final que não venha causar impactos ao meio ambiente (GODOY, 2013; WANG *et al.*, 2013).

Geralmente esse material é descartado em aterros sanitários ou é aplicado como adubo orgânico na agricultura Sampaio *et al.*, (2013). É conhecido por apresentar propriedades desejáveis aos solos agrícolas, como fertilizantes, e sua aplicação possibilita a reciclagem de importantes componentes, como: matéria orgânica (MO), nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K) e aumentar o rendimento das culturas (ONWUDIWE *et al.* 2014; TYAGI e LO 2013; SAMOLADA e ZABANIOTOU , 2014).

Neste contexto, o Plano Nacional de Resíduos Sólidos regulamentou a proibição, a partir de agosto de 2014, sobre a disposição em aterro sanitário de qualquer resíduo passivo de reaproveitamento (PNRS, 2011). Diante dessa problemática, tecnologias adequadas e eficientes para o tratamento e disposição final do lodo vêm sendo estudadas e se tornando imprescindíveis (PEREIRA, 2013), como a cogeração de energia por meio de biogás Felca *et al.*, (2015); aplicação ao reflorestamento Rieling *et al.*, (2014) e, utilização do biossólido na agricultura, sendo que este último tem recebido maior atenção nos últimos anos (ROSSMANN *et al.*, 2014). O aproveitamento também pode ocorrer na construção civil, podendo ser citados os trabalhos de Pavsic *et al.*, (2014) que misturaram lodo de esgoto com cinza de biomassa e agregados reciclados para produzir materiais de baixa resistência com valores de compressão com intervalos de entre 0,5 e 2,5 MPa, e de Wolff *et al.*, (2014), que produziram tijolo de lodo de esgoto com granito cominuído.

Uma forma considerada inovadora para utilização do lodo é a produção de biocarvão, a partir de processos térmicos de transformação que, de acordo com Viana (2013), vem tornando-se uma possibilidade de aplicação dos produtos obtidos, uma vez que apresenta em sua composição, poder calorífico semelhante ao do carvão, podendo ser empregado como fonte de energia limpa. Dentre esses processos de degradação ou transformação térmica de biomassa está o craqueamento térmico (pirólise), que é a decomposição térmica das substâncias orgânicas do lodo de esgoto na ausência de oxigênio em altas temperaturas visando produzir bio-óleo, biocarvão e gás não condensável (CAO *et al.*, 2010, LIU *et al.*, 2011, ZANGH *et al.*, 2017).

Barros *et al.* (2008) definem pirólise como a quebra das moléculas presentes nos óleos e gorduras por aumento da temperatura (acima de 623 K) em ausência de oxigênio e na presença ou não de catalisadores. A quebra térmica e o subsequente rearranjo dos fragmentos moleculares levam à formação de uma mistura de compostos químicos com propriedades muito similares a dos combustíveis fósseis e que podem ser usados diretamente em motores convencionais. Os gases e óleos com alto valor energético, gerados na pirólise, podem ser utilizados como combustíveis potenciais Hossain *et al.*, (2010), com a vantagem que esses produtos são recuperados durante o processo, o que não ocorre em processos de carbonização convencionais (VIANA, 2013).

Kosov *et al.*, (2016) pirolisaram lodo de esgoto a 700°C com o intuito de obter um gás de síntese (syngas), mistura de gás hidrogênio (H₂) e monóxido de carbono (CO) para a geração de energia elétrica e térmica em motores a gasolina. Karaca *et al.*, (2018) buscaram explorar o potencial da pirólise do lodo de esgoto em altas temperaturas (850°C) e altas velocidades de rotação (60Hz), afim de recuperar energia como gás síntese e alcatrão. Li *et al.*, (2018) produziram biocarvões a 300°C e 500°C com resultados positivos quanto a disponibilidade de nutrientes, matéria orgânica recalcitrante e alcalinidade, respectivamente, que são propriedades importantes para o sequestro de carbono (C) e a correção de solos ácidos. Filippis *et al.*, (2013) elaboraram adsorventes sob diferentes condições de pirólise do lodo de esgoto a fim de remover cobre, zinco e cádmio de efluentes. Os resultados mostraram que os materiais adsorventes obtidos do lodo aumentaram a remoção de matéria orgânica e diminuíram a concentração de metais pesados.

Nesse processo (pirólise), o resíduo carbonáceo remanescente, conhecido como coque pode ser considerado um biocarvão que poderá ser utilizado como condicionador do solo. Para Lehmann *et al.*, (2009) o coque é um tipo de carvão feito a partir da pirólise da biomassa entre 300 e 800°C, na ausência total ou parcial de oxigênio, obtendo três produtos: carvão (combustível sólido ou biocarvão), bio-óleo (combustível líquido) e gás combustível contendo CO, CO₂, H₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆ e outros hidrocarbonetos.

Mangrich *et al.* (2011) explicam que a pirólise altera as propriedades químicas do carbono da biomassa, formando um material com estruturas muito mais resistentes à degradação pelos micro-organismos do solo. Assim, materiais orgânicos que seriam rapidamente decompostos, permitindo a liberação de dióxido de carbono (CO₂) e outros gases responsáveis pelo aumento do efeito estufa são, através da pirólise, transformados em biocarvão que se degrada lentamente, criando no solo um estoque de carbono de longo prazo.

Neste contexto, o presente trabalho investigou a viabilidade da produção de biocarvões obtidos através de pirólise do lodo de esgoto, via craqueamento térmico-catalítico, em escala semipiloto, onde se avaliou a influência do percentual de hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) em relação ao incremento das características morfológicas e composicionais dos biocarvões produzidos, visando orientar quanto às possibilidades de reaproveitamento desses materiais.

5.1.2 Metodologia

Coleta e preparação das amostras

O lodo de esgoto foi obtido de um reator UASB (Reator Anaeróbio de Manta de Lodo e Fluxo Ascendente) da Estação de Tratamento de Esgoto da Vila da Barca, localizada na Região Metropolitana de Belém/PA. As amostras foram submetidas aos seguintes processos de preparação: 1) Lodo - secagem térmica em estufa com circulação de ar, SOC. FABBE. Ltda, MOD.170, a 100°C por um período de 72 horas, atingindo um teor de umidade de aproximadamente 7% e moagem (desagregamento) em moinho de bolas, modelo M.B. 12X, WORK INDEK, CIMAQ. Encerrados os procedimentos anteriores de preparação, parte da massa seca foi submetida ao processo de higienização, por meio de estabilização química com

Ca(OH)₂, em proporções de 5,10 e 15% em função do peso seco, utilizando protocolo adaptado de Inlhefeld (1999). Este procedimento foi realizado a fim de repetir em bancada o que normalmente é realizado em estações de tratamento de esgoto, na estabilização química do lodo. As amostras de lodo seco higienizado e não higienizado foram utilizadas nos experimentos de transformação termoquímica, via craqueamento térmico e térmico-catalítico. O estabilizador químico hidróxido de cálcio Ca(OH)₂ passou por tratamento térmico de secagem em estufa de circulação de ar, a 105 °C, por 24 horas. Esse agente químico, posteriormente, funcionou como catalisador no processo de craqueamento.

Processos de Craqueamento térmico e térmico-catalítico

As reações experimentais foram realizadas na unidade de craqueamento semipiloto que foi montada sobre uma estrutura móvel e é constituída por um Reator de aço inoxidável AISI 304 com geometria tubular, com capacidade volumétrica de 2 litros, inserido em uma manta térmica acoplada na resistência circular e controle digital de temperatura. As reações foram divididas em 4 experimentos, dos quais 1 do tipo Craqueamento Térmico e 3 (três) do tipo Craqueamento Térmico-Catalítico com o uso do catalisador já citado. As condições operacionais e os parâmetros de processo dos experimentos podem ser observados na Tabela 8.

Tabela 8- Condições operacionais de processo

Experimentos	Matéria prima (%)	Tipo de craqueamento/ Temperatura (°C)	Catalisador (%)
1	Lodo (95%)	Térmico - Catalítico/475	5 % de Ca(OH) ₂
2	Lodo (90%)	Térmico - Catalítico/475	10 % de Ca(OH) ₂
3	Lodo (85%)	Térmico - Catalítico/475	15 % de Ca(OH) ₂
4	Lodo (100%)	Térmico/475	----

Fonte: AUTORA (2020)

Como os produtos líquidos condensáveis obtidos nos experimentos de craqueamento térmico e térmico-catalítico em escala semipiloto formaram fases diferenciadas (oleosa e aquosa) foi necessário submetê-los ao processo de

separação por meio de decantação, a fase oleosa; foi submetida à lavagem por três vezes com 30 ml água destilada, a temperatura de 50 °C, visando à remoção de resíduo do catalisador.

Rendimentos dos produtos obtidos

Os rendimentos dos produtos obtidos nos experimentos de craqueamento foram calculados utilizando as equações 1, 2 e 3 de rendimento:

$$PLO (\%) = \frac{M_{plc}}{M_{mp}} \times 100\% \quad (\text{Equação 1})$$

$$Coque (\%) = \frac{M_{coque}}{M_{mp}} \times 100\% \quad (\text{Equação 2})$$

$$Gás (\%) = \left(1 - \frac{M_{plc}}{M_{mp}} - \frac{M_{coque}}{M_{mp}} \right) \times 100\% \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

M_{PLO} - Massa do Produto líquido orgânico (bio-óleo - fases oleosa, aquosa);

M_{mp} - Massa do lodo;

M_{coque} - Massa de coque (biocarvão).

Caracterizações dos biocarvões

Os biocarvões obtidos nos experimentos foram submetidos a caracterização por meio de análises físico-químicas e mineralógicas. As análises químicas realizadas para a determinação de fertilidade nos biocarvões obtidos compreenderam as seguintes variáveis: pH em água, carbono orgânico (CO), matéria orgânica (MO), magnésio (Mg), nitrogênio (N), fósforo (P), potássio (K) e cálcio (Ca) que foram procedidas de acordo com os Métodos de Análises Químicas para Avaliação da Fertilidade do Solo - Métodos Usados na Embrapa Solos (1998), bem como o Manual de Métodos de Análise do Solo Embrapa (1997) e Análises de Tecido Vegetal: Manual de Laboratório (1997) e Tedesco *et al.* (1995). Quanto às análises físicas de condutividade elétrica e teor de cinzas, foram respectivamente realizadas utilizando condutivímetro de bancada QUIMIS, modelo STD Q405M, e o método ASTM D 3174-04.

Adicionalmente, foi realizada a caracterização cristalográfica dos biocarvões utilizando a técnica de difratometria de raios-X, onde se utilizou um Difratorômetro de raios X modelo D2 PHASER – BRUKER (radiação $CU\alpha$, goniômetro: tleta/tetla, configuração do gerador CU 30 kV/10 mA, detector: sintilação). O intervalo de

varredura foi 41 minutos variando entre 5° e 75°. A velocidade de varredura foi de 0,003° min⁻¹ e fenda de 0,6.

Por fim, foram obtidas as imagens por meio de microscopia eletrônica de varredura, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (MEV - FEG) da FEI Compañi, modelo Quanta 250 – FEG, com sistema de EDS acoplado, utilizando-se stubs e fita de carbono adesivo, aplicadas a um fino filme de platina para tornar a superfície da amostra condutora através de equipamento metalizador, marca LEICA. O spectrum de EDS foi realizado em uma área retangular da imagem de magnitude 1000x a 5000x, bem como a análise semiquantitativa dos elementos químicos presentes na amostra.

5.1.3 Resultados e Discussão

Rendimentos dos produtos obtidos no processo

A distribuição dos rendimentos dos produtos nos experimentos é apresentada na Tabela 9.

Tabela 9 - Distribuição dos produtos resultantes dos experimentos de craqueamento térmico e térmico-catalítico em escala de semipiloto (% em massa)

Experimentos	Parâmetros Operacionais				Rendimentos dos produtos obtidos				
	T _C (°C)	T _{IC} (°C)	t _{eIC} (min)	t _{eTC} (min)	Biocarvão (%)	PLO _T (%)	PLO _{FO} (%)	PLO _{FA} (%)	Gás (%)
1	475	202	18	75	69,64	17,69	5,26	12,43	12,65
2	475	220	20	80	72,77	18,00	4,95	13,05	9,21
3	475	120	30	94	66,33	17,65	3,55	14,10	16,02
4	475	200	25	75	66,00	25,19	6,11	19,08	14,03

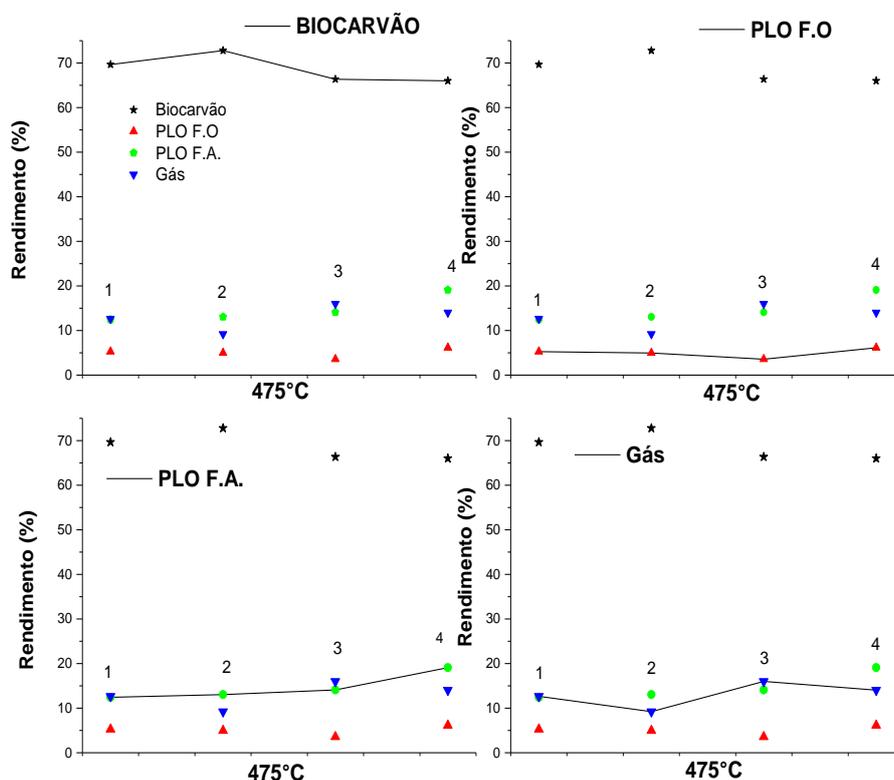
Legenda*: TC – Temperatura de craqueamento; TIC – Temperatura inicial de craqueamento; teIC Tempo inicial de craqueamento; teTC – Tempo total de craqueamento; PLOT – Produto líquido orgânico total; PLOFO – Produto líquido orgânico fase oleosa; PLOFA - Produto líquido orgânico fase aquosa.

FONTE: AUTORA (2020)

Observando os resultados descritos na Figura 30, que apresenta os rendimentos em percentual dos produtos obtidos, pode-se constatar que durante o processo experimental houve a formação de quatro produtos: (1) produto líquido

condensável em fase oleosa (bio-óleo); (2) produto líquido condensável em fase aquosa; (3) Coque (biocarvão) e (4) gases não condensáveis.

Figura 30 - Rendimentos dos produtos obtidos no processo



Fonte: AUTORA (2020)

Com os resultados descritos foi possível constatar que o maior valor médio dos experimentos térmicos–catalíticos encontrado foi para a formação de biocarvão, 69,58%, tendo como valor máximo, 72,77%, para o experimento 2 com 10% Ca(OH)_2 e para o experimento 4 (térmico) foi de 66%, notando-se maior rendimento no processo, que estão similares aos valores encontrados por HOSSAIN *et al.*, (2011).

Enquanto para a formação de PLO o valor médio obtido para os experimentos térmicos – catalíticos foi de 4,58% para a fase oleosa, tendo como valor máximo 5,26 e 6,11% para os experimentos 1 (térmico-catalítico) e 4 (térmico),

respectivamente. Para o PLO na fase aquosa o valor médio ficou em 13,19% e o valor máximo foi de 14,10% para o experimento 3, térmico-catalítico á 15% Ca(OH)_2 , e 19,08% para o experimento 4 (térmico). Além disso, o maior percentual médio de PLO total obtido para os experimentos térmicos – catalíticos foi de 17,78%. Cabe salientar que os rendimentos para a reação de craqueamento, neste estudo experimental realizado a temperatura de 475°C; conforme explicam Santos (2015), são fortemente influenciados pelo efeito da temperatura, natureza da amostra, bem como por uma maior tendência para formação de gás, isso pode ser devido á conversão da matéria orgânica sólida do lodo de esgoto em gases voláteis, e água (NOVAK *et al*, 2009; LU *et al.*, 2013).

Ao relacionar os processos de craqueamento térmico e térmico-catalítico do lodo de esgoto com as concentrações de 5, 10 e 15% de Ca(OH)_2 nos experimentos com os resultados dos rendimentos do produto líquido e biocarvão, conforme observado na (Figura 30), percebe-se um decréscimo (6,11%, 5,26%, 4,95% e 3,55%) para a fase oleosa e alto rendimento (66%, 69,64%, 72,77% e 66,33%) para os biocarvões, associado com a elevação do teor de Ca(OH)_2 , respectivamente. Além disso, houve a formação significativa de água e gases no processo, também verificada por (XU *et al.*, 2013).

5.1.4 Caracterizações dos biocarvões obtidos no processo

Avaliação de Fertilidade

Para avaliar as características de fertilidade nas amostras dos biocarvões obtidos no processo de transformação térmica foram determinados os valores médios de carbono orgânico, matéria orgânica, alguns macronutrientes (N, P e K), condutividade elétrica, cinzas, pH, Mg e Ca como pode ser observado na Tabela 10.

Tabela 10 - Valores dos fertilizantes nos biocarvões

Variável analisada	Experimentos				Estatística Descritiva			
	Exp1	Exp2	Exp3	Exp4	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
C.O (g/kg)	20,18	20,95	31,97	30,20	24,37	6,59	20,18	31,97
M.O. (g/kg)	25,70	26,68	40,73	38,47	31,03	8,40	25,70	40,73
N (g/kg)	9,30	9,26	8,23	10,93	8,93	0,60	8,23	9,30
P (g/kg)	0,18	0,23	0,12	0,25	0,17	0,05	0,12	0,23
K (g/kg)	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02
C.E. (µS/cm)	268	290	344	147	300,67	39,10	268	344
Cinzas (%)	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01
pH	7,96	7,97	8,34	8,39	8,09	0,21	7,96	8,34
Mg (g/kg)	2,04	2,85	4,60	1,72	3,16	1,30	2,04	4,60
Ca (g/kg)	10,46	11,0	23,82	2,92	15,09	7,56	14,46	23,82

Legenda*: C.O - Carbono Orgânico; M.O - Matéria Orgânica; N - Nitrogênio; P – Fósforo; K- Potássio; C.E. - Condutividade Elétrica; pH- Potencial Hidrogeniônico; Mg- Magnésio; Ca- Cálcio.

Fonte: AUTORA (2020)

Nos dados obtidos por Pereira (2015), as concentrações de carbono orgânico (CO) e matéria orgânica (MO) foram de 290,34 g/kg e 500,08 g/kg, respectivamente, enquanto nesta pesquisa obtiveram-se biocarvões com valores médios de carbono orgânico (CO) de 24,37 g/kg e matéria orgânica (MO) de 31,03g/kg para os experimentos térmico-catalíticos, enquanto para o experimento 4 (térmico) o valor foi de 24,37 e 31,03 g/kg, para carbono orgânico e matéria orgânica, respectivamente. Comparando esses resultados foi possível notar uma perda desses componentes nos experimentos após o processo de craqueamento, confirmando que há uma grande transformação da matéria orgânica presente no lodo em produto líquido condensado durante o processo. Assim, os biocarvões ficam com concentrações reduzidas; tais como os teores empobrecidos de carbono e matéria orgânica em biocarvões obtidos experimentalmente em outros estudos, verificados por HOSSAIN *et al.*, (2010); NÓBREGA, (2011).

Em relação aos macronutrientes N, P e K, os mesmos foram comparados com Lu *et al.*, (2013) que pirolisaram lodo de esgoto nas temperaturas de 300 e 400°C e obtiveram resultados de 5,4 e 4,4; 42,6 e 58,8; 3,2 e 2,4 (g/kg) respectivamente. Enquanto que, neste trabalho constataram-se valores mais elevados para nitrogênio e valores mais reduzidos para fósforo e potássio, que pode ser explicado pelo fato de tais compostos normalmente serem mineralizados durante o processo de tratamento anaeróbico e aeróbico de esgoto realizado pelo Reator UASB, fazendo com que grande parte do fósforo saia diluído no efluente tratado. Além de ressaltar

que a concentração de nitrogênio foi reduzida após o aumento da temperatura de craqueamento térmico-catalítico, na ordem de 425, 450 e 475°C.

Para a condutividade elétrica encontrada nos biocarvões obtidos no processo térmico-catalítico, percebeu-se que o aumento da concentração de hidróxido de cálcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ quando comparado ao experimento térmico promoveu alteração significativa entre os valores encontrados, que ficaram em torno de 300 $\mu\text{S}/\text{cm}$. A Condutividade elétrica é importante para o uso agrícola do biocarvão, materiais com alta salinidade deve ser aplicados em doses controladas de modo a evitar potencial toxidez para as plantas (SONG *et al.*, 2014). Os teores de cinzas em todos os experimentos foram similares.

Os valores médios obtidos de pH foram comparados com Srinivasan *et al.*, (2015); Yang *et al.*, (2018) que utilizaram lodo pirolisado á 680°C e 500/ 700°C , e obtiveram valores médios de 7,9 e 7,68 respectivamente, enquanto para este trabalho, o menor valor foi de 7,96 e o maior foi de 8,39, esses valores são justificados em função da biomassa ter passado por um processo de alcalinização com $\text{Ca}(\text{OH})_2$. A aplicação dos biocarvões alcalinos pode diminuir a acidez potencial do solo e do alumínio trocável, que de acordo com Bataglia *et al.* (1983), poderá aumentar a capacidade de fornecer nutrientes para as plantas.

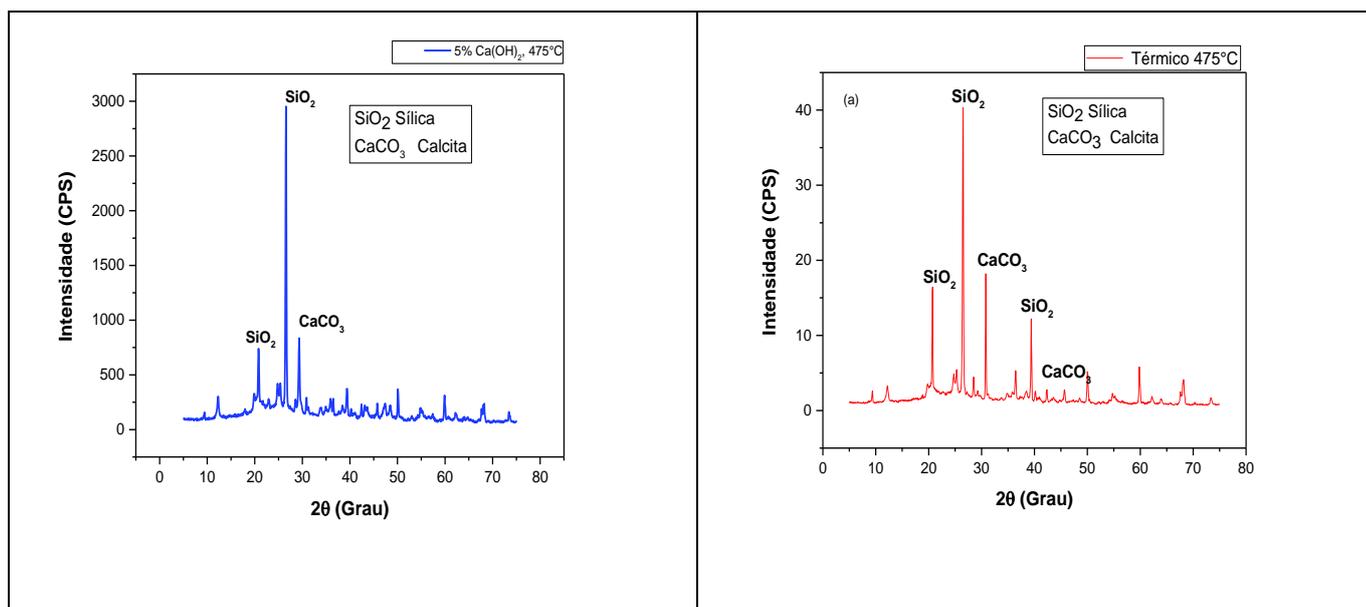
Quanto aos teores observados para magnésio (Mg) e cálcio (Ca) apresentam valores médios de 3,16 e 15,09 (g/kg) que estão consonantes com Conz (2015) que pirolisou dejetos de aves á 650°C, e identificou 4,6 e 53,5 (g/kg⁻¹) para magnésio (Mg) e cálcio (Ca). Esses resultados encontrados confirmaram que a elevação da temperatura de pirólise causa o aumento no teor desses macronutrientes, além do acréscimo na concentração de catalisador básico $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (CATRELL *et al.*, 2012; CONZ, 2015).

Estrutura Cristalina do biochar - Difração de Raios X (DRX)

A técnica do DRX foi empregada para identificar as fases cristalinas contidas nos biocarvões dos difratogramas dos experimentos 1 e 4. Em ambas as amostras de biocarvão (Figura 31) foram identificados dois compostos segundo a posição 2θ , para o pico de maior intensidade, como por exemplo, para a primeira amostra, térmico-catalítico 5% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Exp. 1): 100 % (26,55°) com espaçamento 3,35 e outros com menor intensidade 19,32 % (20,80°) com espaçamento 4,27, que

corresponde a estrutura cristalina quartzo, também chamado de sílica ou óxido de silício (SiO_2), e outros vários picos menores, dentre os quais estão o pico de 24,24 % ($29,33^\circ$), com espaçamento de 3,04 e o pico 5,05 % ($35,94^\circ$) com espaçamento 2,50, que correspondem ao mineral calcita (CaCO_3).

Figura 31 – Difratograma dos biocarvões obtidos no processo.



Fonte: Autora (2020)

E para a segunda amostra, experimento térmico 475°C (Exp. 4), também foram identificados os mesmos compostos segundo a posição 2θ , para o pico de maior intensidade: 100 % ($26,50^\circ$) com espaçamento 3,36, e outros de menor intensidade como 38,47 % ($20,73^\circ$) com espaçamento 4,28 que correspondem á sílica (SiO_2) e para o segundo composto de maior intensidade: 43,82% ($30,81^\circ$) com espaçamento de 2,90 e outros de menor intensidade como 8,25% ($25,29^\circ$) com espaçamento de 3,52 que correspondem ao mineral calcita CaCO_3 .

A presença de quartzo foi predominante nas duas amostras de biocarvões pirolisados em toda faixa de temperatura e concentrações de Ca(OH)_2 presentes neste estudo, o que comprova nos resultados de Ren *et al.*, (2018), que afirmam que os picos de quartzo aumentam em elevadas temperaturas, pois mostra o crescimento da cristalização de quartzo em biocarvões de lodo (ZHANG *et al.*, 2015). A formação de calcita nas amostras é atribuído à reação de hidróxido de cálcio Ca(OH)_2 e compostos contendo carbono (C) durante a pirólise

(HIGASHIKAWA *et al.*, 2010). Portanto, ao adicionar Ca(OH)_2 para a estabilização do lodo de esgoto, acabou promovendo a formação de materiais carbonáceos (calcita) durante o processo de pirólise. Além disso, a calcita é um dos minerais que promovem a alteração do solo, com a finalidade de melhorar a sua qualidade e remediar poluentes (WANG *et al.*, 2010; LI *et al.*, 2014).

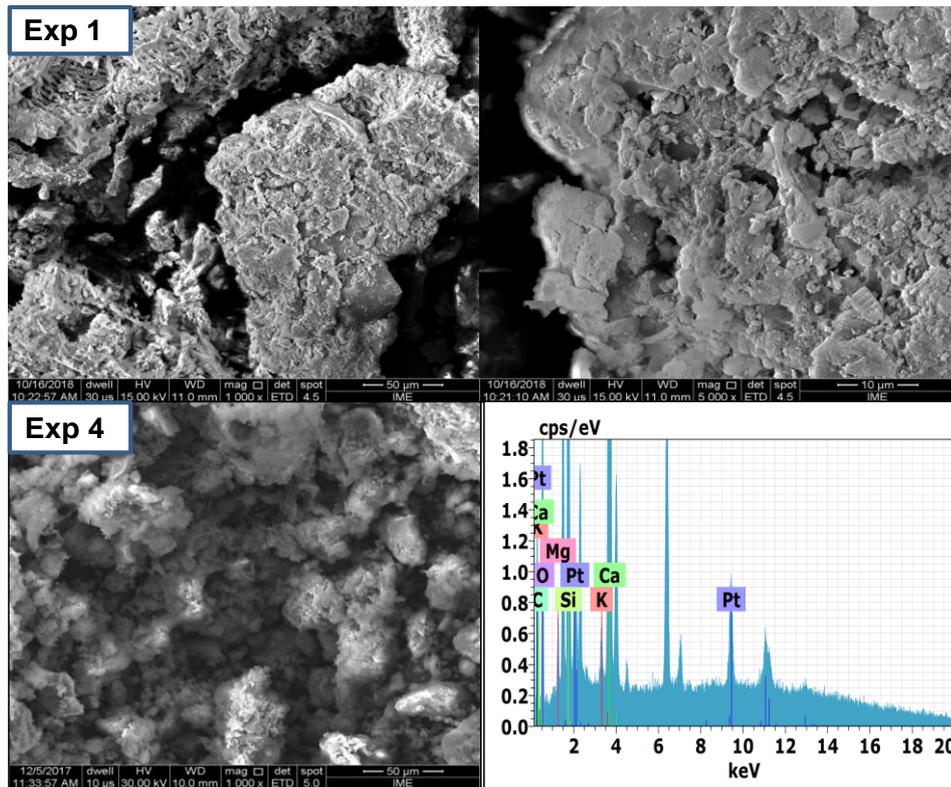
Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A Figura 32 apresenta as ampliações em magnitude de 1000x e 5000x dos biocarvões dos experimentos 1 e 4 obtidas por MEV, enquanto que, a Tabela 11 apresenta os resultados da análise química semi-quantitativa dos elementos encontrados no material.

Observando tais imagens é possível notar que os biocarvões contêm estruturas irregulares e com muitos poros. A presença desses poros pode ser atribuída a fuga de voláteis durante a decomposição do lodo em altas temperaturas (ALLEN – KING *et al.*, 2002). Os poros dos biocarvões das imagens abaixo podem ser classificados como “macroporos residuais” da escala de micrômetros que foram facilmente observados nas imagens do MEV e apresentaram imagens similares nos estudos de SRINIVASAN *et al.*, (2015); SOUZA, (2017).

De certa forma o desprendimento de material volátil também contribui de forma diversa para a liberação de massa e formação de poros. Além disto, temperaturas elevadas, possibilitam o derretimento, fusão e quebras que modificam as estruturas originais e podem ocasionar a formação de porosidade (CONZ, 2015).

Figura 32 Imagens dos biocarvões dos experimentos 1 e 4: ampliações de 1000x e 5000x.



FONTE: AUTORA (2020)

Tabela 11- Composição química semiquantitativa dos biocarvões

Elementos	Experimento 1			Experimento 4		
	Peso (%)	Peso σ (%)	Atômico (%)	Peso (%)	Peso σ (%)	Atômico (%)
Fe	7,94	18,08	8,42	-	-	-
O	7,82	17,80	30,12	12,77	28,46	44,68
Si	7,73	17,61	14,73	5,32	11,86	7,70
C	7,17	16,34	33,12	6,34	14,12	22,58
Br	3,88	8,84	2,76	-	-	-
S	2,37	5,40	3,68	-	-	-
Al	1,71	3,90	2,96	-	-	-
Ca	1,59	3,63	1,78	14,73	32,82	21,70
Ni	1,5	3,41	1,17	-	-	-
Sr	1,38	3,16	0,76	-	-	-
Ti	0,8	1,83	0,50	-	-	-
Mg	-	-	-	2,89	6,46	1,93
K	-	-	-	2,82	6,29	1,40

FONTE: AUTORA (2020)

O resultado da análise por EDS ilustrado na Tabela 11 apresenta de forma semiquantitativa o valor médio dos componentes por meio de uma varredura da

superfície da amostra determinada em três áreas específicas das amostras dos biocarvões dos experimentos 1 e 4. Esse resultado permite observar que C, O, Mg, Si, K e Ca estão presentes como constituintes majoritários nos biocarvões. A platina não aparece na composição apresentada porque foi desconsiderada, pois foi usada no recobrimento da amostra analisada. Os elementos como Ca, K, Al, Mg e Si também foram encontrados na maioria dos biocarvões estudados por Srinivasan *et al.*, (2015), mas em quantidades muito pequenas.

5.1.5 Conclusões

Com base nas avaliações feitas no trabalho, concluiu-se que:

O craqueamento térmico e térmico-catalítico do lodo de esgoto apresentou rendimento baixo para a produção de PLO na fase oleosa. O melhor rendimento entre os produtos obtidos foi observado para produção de biocarvão, que alcançou o valor de 72,77%, para o Exp.2 (10% Ca(OH)_2). Evidenciando que nesses processos os rendimentos dos biocarvões foram satisfatórios.

A avaliação quanto a influência das dosagens de 5,10 e 15% mediante o uso de Ca(OH)_2 para a obtenção dos biocarvões higienizados para fins agrícola, revelou que as maiores concentrações médias das variáveis representativas da fertilidade do lodo e disponibilidade de nitrogênio foram semelhantes em ambas dosagens, concluindo que a adição de Ca(OH)_2 pode melhorar a área superficial e alcalinidade dos biocarvões produzidos, o que pode aumentar a aplicação em potencial dos biocarvões.

Com uma quantidade significativa e rica de componentes orgânicos no lodo de esgoto, o processo de craqueamento térmico e térmico-catalítico tem sido reconhecido como uma alternativa viável para que possa converter o lodo de esgoto em materiais carbonáceos de alto valor agregado (biocarvão). Embora, neste estudo, os experimentos não tenham sido realizados diretamente para a aplicação do biocarvão no solo, uma série de caracterizações foram extensivamente conduzidas em relação à aplicação do biocarvão no solo.

Nas análises das imagens obtidas por MEV, os mesmos apresentaram superfície descontínua perceptível, adicionalmente comprovada pelo teste de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), no qual foi identificada uma série de

elementos químicos presentes nos biocarvões, observando também a coerência nos percentuais das amostras, além da predominância do carbono (C) sobre o cálcio (Ca). Outros elementos como Fe, Mg e Al também foram encontrados, mas em percentuais menores e também a presença de alguns compostos inorgânicos.

Com os resultados obtidos pode-se afirmar que a reutilização o lodo de esgoto é viável para a produção de biocarvão, pois possui tais características que possibilitam aplicabilidade na agricultura e a remediação de solos. Contudo, o uso desses materiais no solo devem atender as restrições quanto a sua aplicabilidade, impostas pela Legislação Ambiental Brasileira.

5.2 **ARTIGO 2:** PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS DE LODO DE ESGOTO E GORDURA RESIDUAL VIA CRAQUEAMENTO TÉRMICO E TÉRMICO-CATALÍTICO NA PRESENÇA DE HZSM-5.

PRODUCTION OF BIOFUELS FROM SEWAGE SLUDGE AND RESIDUAL FAT THROUGH THERMAL AND THERMAL-CATALYTIC CRACKING IN THE PRESENCE OF HZSM-5.

Resumo

O presente trabalho investigou o processo de craqueamento térmico e térmico-catalítico do lodo de esgoto proveniente de Reator UASB e gordura residual provenientes das Caixas Retentoras de Gordura do Restaurante Universitário da UFPA, com ênfase no aproveitamento desses materiais. Os experimentos foram realizados na unidade semipiloto de craqueamento com o objetivo de produzir Produto Líquido Orgânico (PLO) através do emprego de HZSM-5 como catalisador com 5% m/m. A influência do catalisador foi avaliada nas temperaturas de 425, 450 e 475°C por meio do rendimento e qualidade dos PLOs através análises físico – químicas como: Índice de Acidez, Densidade e Viscosidade Cinemática e análise composicional por Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectros de Massas (GC-MS). Os resultados obtidos revelaram que o experimento de lodo e gordura com adição de 5% (m/m) de catalisador HZSM-5 a 475°C, apresentou o maior rendimento (14,73% m/m) em PLO. Quanto aos rendimentos para biocarvões e gases não condensáveis produzidos nos processos, os melhores resultados foram verificados para os experimentos de lodo e gordura com adição de 5% (m/m) de catalisador HZSM-5 a 425°C e lodo térmico a 450°C, respectivamente. Os resultados obtidos indicam viabilidade na produção de biocombustíveis, a partir do craqueamento do lodo de esgoto e gordura residual.

Abstract

The present work investigated the thermal and thermal-catalytic cracking process of sewage sludge from UASB Reactor and residual fat from the Fat Retaining Boxes of the UFPA University Restaurant, with emphasis on the use of these materials. The

experiments were performed in the semi pilot cracking unit with the objective of producing Organic Liquid Product (LOP) by using HZSM-5 as a 5% m/m catalyst. The influence of the catalyst was evaluated at temperatures of 425, 450 and 475°C through the yield and quality of PLOs through physical-chemical analysis such as: Acidity Index, Density and Kinematic Viscosity and compositional analysis such as Gas Chromatography Coupled to Mass Spectra (GC-MS). The results obtained revealed that the sludge and fat experiment with the addition of 5% (m / m) of HZSM-5 catalyst at 475 ° C, showed the highest yield (14.73% w/w) in PLO. As for the yields for biochars and non-condensable gases produced in the processes, the best results were verified for the sludge and fat experiments with the addition of 5% (m / m) of HZSM-5 catalyst at 425 ° C and thermal sludge at 450 ° C, respectively. The results obtained indicate the feasibility of producing biofuels from the cracking of sewage sludge and residual fat.

Palavras-chave

Craqueamento térmico-catalítico; Aproveitamento de lodo de esgoto e gordura residual; Bio-óleo; Biocarvão.

Key words

Thermal-catalytic cracking; Utilization of sewage sludge and residual fat; Bio-oil; Biochar.

Título resumido

Craqueamento de lodo e gordura residual com o catalisador HZSM-5

Short Title

Sludge and residual fat cracking with HZSM-5 catalyst

5.2.1 Introdução

A demanda por energia vem aumentando consideravelmente devido ao crescimento da população mundial e da industrialização. Segundo a agência internacional de energia (AIE), a população mundial deverá subir de 7,4 bilhões em

2016 para 9,1 bilhões em 2040, enquanto a demanda global de energia vem crescendo 30% entre os anos de 2016 e 2040 (IEA, 2017).

Outra consequência do aumento da industrialização é a procura por estabelecimentos de alimentação (restaurantes, cozinhas e *fast food*), que geram um grande fluxo de efluentes residuais, que contém sólidos em suspensão, gorduras, óleos e graxas (WANG *et al.*, 2008; AZIZ *et al.*, 2011). Os despejos inadequados desses efluentes contendo esses materiais resultam em bloqueios nos esgotos públicos, causando uma redução do seu desempenho e a capacidade de transporte ao longo do tempo, além de causar também, entupimentos dos canos, odores desagradáveis e corrosão das linhas de esgoto devido às reações anaeróbicas.

Nos Estados Unidos as caixas retentoras de gordura são responsáveis por aproximadamente 40-50% dos transbordamentos dos esgotos sanitários (DUCOSTE *et al.*, 2008). No Reino Unido, ocorrem mais de 25.000 mil inundações por ano, devido aos bloqueios dos esgotos, dos quais se acredita que as caixas de gordura contribuem para mais de 50% dos incidentes (WILLIAMS *et al.*, 2012). Na Austrália as mesmas causaram 21% dos bloqueios nos sistemas de águas residuárias (MARLOW *et al.*, 2011).

Diante disso, cresce o número de estações de tratamento de águas residuárias e do volume do lodo de esgoto resultante dessas estações, nos anos de 2007 a 2015, o lodo produzido teve um crescimento médio anual de 13% (LI *et al.*, 2018). Na China, por exemplo, é relatado que foram gerados aproximadamente 34 - 40 milhões de toneladas de lodo de esgoto em 2015 (Xu *et al.*, 2018; Yang *et al.*, 2018) e espera-se que chegue a 60 milhões de toneladas em 2020 (LI *et al.*, 2018; LISHAN *et al.*, 2018).

O custo anual estimado para a remoção dessas unidades de tratamento de esgoto foi estimado em 25 bilhões de dólares e 50 milhões para os Estados Unidos e Reino Unido, respectivamente (WILLIAMS, *et al.* 2012). Todos esses fatores acabam se tornando um desafio na gestão para as políticas ambientais (US EPA 2004; WONG & LAN, 2007; LONG *et al.*, 2012). Esses resíduos precisam ser removidos e encaminhados a um destino final que não venha causar impactos ao meio ambiente (GODOY, 2013; WANG *et al.*, 2013).

Entre as várias alternativas de recursos renováveis, a biomassa tem sido conhecida como uma fonte potencial de energia para atender a demanda global. Os biocombustíveis, incluindo produtos líquidos, gasosos e sólidos, podem ser obtidos a partir de diferentes biomassas. Podem ser originadas de resíduos industriais (beneficiamento de grãos, papel, madeira, alimentos, dentre outros), resíduos urbanos como lodo e gordura de esgoto e composto orgânico de aterro sanitário etc. (ABREU *et al.*, 2010). Diversas tecnologias podem ser utilizadas para processar os recursos a partir de biomassa, são eles: combustão, gaseificação, pirólise (craqueamento térmico), liquefação, torrefação, carbonização hidrotérmica, digestão anaeróbica entre outros (LIU *et al.*, 2015; UEMURA *et al.*, 2015; ATIENZA-MARTÍNEZ *et al.*, 2017; ZENG *et al.*, 2017; SCHWITALLA *et al.*, 2018).

Entre as rotas termoquímicas mencionadas, a pirólise (craqueamento térmico) ganhou uma atenção significativa por sua capacidade de aperfeiçoar o processo de conversão e maximizar o rendimento do produto por meio de vários tipos de reatores (ZHANG *et al.*, 2017; ABDUL AZIZ *et al.*, 2012). Este método envolve a quebra de materiais à base de carbono em fragmentos menores por aquecimento em uma atmosfera anóxica a 400-800°C, produzindo biochar, bio-óleo e biogás (ARAZO *et al.*, 2017; WEI *et al.*, 2018).

O Biocarvão é o produto da combustão incompleta de restos de material orgânico ou de culturas voltadas à sua produção. Possui alto teor de carbono e grande área superficial devido a sua porosidade em consequência do processo de queima (MADARI *et al.*, 2009). É conhecido também pelo nome de (*biochar*) que é a sua denominação internacional. É um termo recém-criado que define um produto rico em carbono obtido quando a biomassa, como madeira, folhas e estrume, é aquecida em um compartimento fechado com pouco ou nenhum suprimento de oxigênio (O₂), e em temperaturas que variam de 300°C a 800°C (LEHMANN; STEPHEN, 2009). O biochar de lodo de esgoto pode apresentar grande variação na sua composição e caracterização, pois o tipo de tratamento, a natureza do material utilizado pode influenciar na formação do biocarvão (HOSSAIN *et al.*, 2009).

A transformação termoquímica de materiais à base de lipídios, a exemplo da gordura residual, para a produção de combustíveis de materiais renováveis pode ser realizado por craqueamento térmico de óleos vegetais, incluindo soja, palma e mamona Lima *et al.*, (2004), sementes oleosas como linhaça Kockar *et al.*, (2004),

resíduo de azeite Uzun *et al.*, (2007) ou por craqueamento térmico-catalítico de óleos vegetais como soja Lima *et al.*, (2004); Buzetzki *et al.*, (2011), óleo residual de soja Prado *et al.*, (2009), palma Mota *et al.*, (2014), bem como compostos de ácidos graxos (STORCK *et al.*, 1998).

Na maioria desses estudos, tem sido utilizado como catalisador o HZSM-5 Lima *et al.*, (2004); Tian *et al.*, (2008); Ooi *et al.*, (2004), que é considerado um tipo de peneira molecular pelo fato de reter moléculas grandes de materiais que tem particulados porosos, além de ter seletividade na reação de compostos de moléculas grandes. Bem como metais de transição suportados em alumina - (NiMo /- Al₂O₃) Mariadassou, (1993), catalisador REY (Rare Earth) Onay *et al.*, (2004), MCM - 41 / ZSM – 5 Twaiq, (2004), os silicatos de alumínio, tais como H - mordenita , HY , sílica , argila suportada - alumínio (AL - PILC) e composto de sílica – alumina (OOI *et al.*, 2004).

No entanto, a aplicação da zeólita HZSM-5 como catalisador na quebra catalítica de biomassa, até o momento não havia sido usado na transformação termoquímica do *blend* composto por óleos e gorduras e lodo de esgoto. Neste contexto, este estudo teve como objetivo investigar sistematicamente o craqueamento térmico-catalítico do lodo de esgoto com gordura residual das caixas retentoras de gordura, em escala semipiloto, visando orientar quanto às possibilidades de reaproveitamento desses materiais.

5.2.2 Metodologia

Coleta e preparação das amostras

O lodo de esgoto foi obtido de um reator UASB (Reator Anaeróbio de Manta de Lodo e Fluxo Ascendente) da Estação de Tratamento de Esgoto da Vila da Barca, localizada na Região Metropolitana de Belém/PA, já a gordura residual foi coletada das caixas retentoras de gordura do sistema de tratamento de esgoto do Restaurante Universitário da Universidade Federal do Pará. As amostras foram submetidas aos seguintes processos de preparação: 1) Lodo - secagem térmica em estufa com circulação de ar, SOC. FABBE. Ltda, MOD.170, a 100°C por um período de 72 horas, atingindo um teor de umidade de aproximadamente 7% e moagem (desagregamento) em moinho de bolas, modelo M.B. 12X, WORK INDEK, CIMAQ.

Encerrados os procedimentos anteriores de preparação, parte da massa seca foi submetida ao processo de higienização, por meio de estabilização química com Ca(OH)_2 , em proporções em função do peso seco, utilizando protocolo adaptado de (INLHFELD, 1999). Este procedimento foi realizado a fim de repetir em bancada o que normalmente é realizado em estações de tratamento de esgoto, na estabilização química do lodo de esgoto. As amostras de lodo seco higienizado foram utilizadas nos experimentos de transformação termoquímica. O estabilizador químico hidróxido de cálcio Ca(OH)_2 passou por tratamento térmico de secagem em estufa de circulação de ar, a $\pm 105^\circ\text{C}$, por 24 horas. 2) Gordura residual - tratamento térmico (aquecimento variando de 70 a 100°C) para liquefazê-las, separação da água e peneiramento (peneira de 10 Mesh) para remoção de sólidos grosseiros. O catalisador utilizado no processo, HZSM-5, foi calcinado em forno mufla durante duas horas, com uma taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, a temperatura de 550°C .

Processos de Craqueamento térmico e térmico-catalítico

A unidade de craqueamento semipiloto, no laboratório de Catálise do Instituto Militar de Engenharia (IME) foi montada sobre uma estrutura móvel, que é constituída por um Reator de aço inoxidável AISI 304 com geometria tubular, com capacidade volumétrica de 2 litros, inserido em uma manta térmica acoplada na resistência circular e controle digital de temperatura. Na unidade em escala semipiloto foram realizados 4 experimentos, dos quais 1 do tipo Craqueamento Térmico e 3 (três) do tipo Craqueamento Térmico com o uso do catalisador HZSM-5. As condições operacionais e os parâmetros de processo do experimento podem ser observados na Tabela 12.

Tabela 12 Condições operacionais do processo

Experimentos	Matéria prima (%)	Tipo de craqueamento/ Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Catalisador (%)
1	Lodo (60%) + Gordura (40%)	Térmico - Catalítico/425	HZSM-5 (5%)
2	Lodo (60%) + Gordura (40%)	Térmico - Catalítico/450	HZSM-5 (5%)
3	Lodo (60%) + Gordura (40%)	Térmico - Catalítico/475	HZSM-5 (5%)
4	Lodo	Térmico/450	----

Fonte: AUTORA (2020)

Como os produtos líquidos condensáveis obtidos nos experimentos de craqueamento térmico e térmico-catalítico em escala semipiloto formaram fases diferenciadas (oleosa e aquosa) foi necessário submetê-los ao processo de separação por meio de decantação, a fase oleosa foi submetida à lavagem por três vezes, com 30 ml de água destilada, a temperatura de 50 °C, visando à remoção de resíduo do catalisador.

Rendimentos dos produtos obtidos

Os rendimentos dos produtos obtidos nos experimentos de craqueamento foram calculados utilizando as equações 1, 2 e 3 de rendimento:

$$PLO (\%) = \frac{M_{plc}}{M_{mp}} \times 100\% \quad (\text{Equação 1})$$

$$Coque (\%) = \frac{M_{coque}}{M_{mp}} \times 100\% \quad (\text{Equação 2})$$

$$Gás (\%) = \left(1 - \frac{M_{plc}}{M_{mp}} - \frac{M_{coque}}{M_{mp}} \right) \times 100\% \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

M_{PLO} - Massa do Produto líquido orgânico (bio-óleo - fases oleosa, aquosa);

M_{mp} - Massa do lodo + gordura ou massa do lodo

M_{coque} - Massa de coque (biocarvão).

5.2.3 Caracterizações do produto líquido orgânico (PLO) obtido no experimento

Índice de acidez, densidade absoluta e viscosidade cinemática.

O índice de acidez do PLO (produto líquido condensável, fase oleosa) foi determinado pelo método titulométrico, utilizando-se uma solução alcoólica de KOH (0,2 N) e uma solução indicadora de fenolftaleína (1% em álcool etílico 95%). Este método é uma adaptação do método oficial AOCS Ca 5-40. A análise da densidade absoluta do PLO foi determinada segundo a metodologia oficial da ABNT NBR 7148, a qual estabelece a massa por unidade de volume da amostra contida em um picnômetro calibrado numa determinada temperatura, a qual pode ser feita diretamente sobre as amostras de teste (líquidos à temperatura ambiente). Quanto à viscosidade cinemática, foi determinada segundo a norma ASTM D 445 (2012). O procedimento experimental foi realizado em um viscosímetro Cannon-Fenske

(SCHOTT GERATE, Modelo N° 520 23). Esta análise foi conduzida no equipamento utilizando um banho termostático na temperatura de 40 °C.

Cromatografia gasosa acoplada ao espectro de massas (GC-ms)

A identificação dos componentes presentes nas amostras oleosas dos experimentos realizados em escala semipiloto foi realizada por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa (CG-MS). A separação e a identificação dos componentes presentes foram realizadas no equipamento Agilent Technologies – Modelo CG-7890B acoplado a Espectrômetro de Massas modelo MS-5977A, coluna capilar de sílica fundida SLBTM-5ms (30m x 0,25mm x 0,25um). As condições utilizadas no CG-MS foram: temperatura do injetor: 250 °C; split: 1:50 temperatura do detector: fonte: 230 °C e quadrupolo: 150 °C; volume de injeção: 1,0 uL; forno: 60 °C/1 min. – 3,0 °C.min⁻¹ – 200 °C/2 min. – 20,0 °C.min⁻¹ – 230 °C/10min. O tratamento dos dados foi realizado no software Data Analysis e a partir da interpretação dos cromatogramas foi registrada a intensidade, o tempo de retenção e a identificação do composto para cada pico obtido, de acordo com a biblioteca de espectros de massas da National Institute of Standards and Technology (NIST Standard Reference Database 1^a v14) que faz parte do software.

5.2.4 Resultados e Discussão

Rendimentos dos produtos obtidos no processo

Os parâmetros operacionais e a distribuição dos rendimentos dos produtos obtidos dos experimentos de craqueamento (pirólise) em escala semipiloto são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Distribuição dos produtos resultantes dos experimentos de craqueamento térmico e térmico - catalítico em escala de semipiloto (% em massa).

Experimentos	Parâmetros Operacionais				Rendimentos dos produtos obtidos				
	T _c (°C)	T _{IC} (°C)	t _{eIC} (min)	t _{eTC} (min)	Biocarvão (%)	PLO _T (%)	PLO _{FO} (%)	PLO _{FA} (%)	Gás (%)
1	425	228	30	65	38,73	28,4	12,27	16,13	32,9
2	450	226	20	65	45,11	24,66	11,30	13,36	30,23
3	475	220	18	68	40,67	29,16	14,73	14,43	30,17

4	425	140	32	80	68,68	22,65	6,02	16,63	8,67
---	-----	-----	----	----	-------	-------	------	-------	------

Legenda*: TC – Temperatura de craqueamento; TIC – Temperatura inicial de craqueamento; teIC Tempo inicial de craqueamento; teTC – Tempo total de craqueamento; PLO_T – Produto líquido orgânico total; PLO_{FO} – Produto líquido orgânico fase oleosa; PLO_{FA} - Produto líquido orgânico fase aquosa.

Fonte: AUTORA (2020)

Observando os resultados descritos na Tabela 13 pode-se constatar que durante o processo experimental houve a formação de quatro produtos: (1) produto líquido condensável em fase oleosa (bio-óleo); (2) produto líquido condensável em fase aquosa; (3) biocarvão e (4) gases não condensáveis.

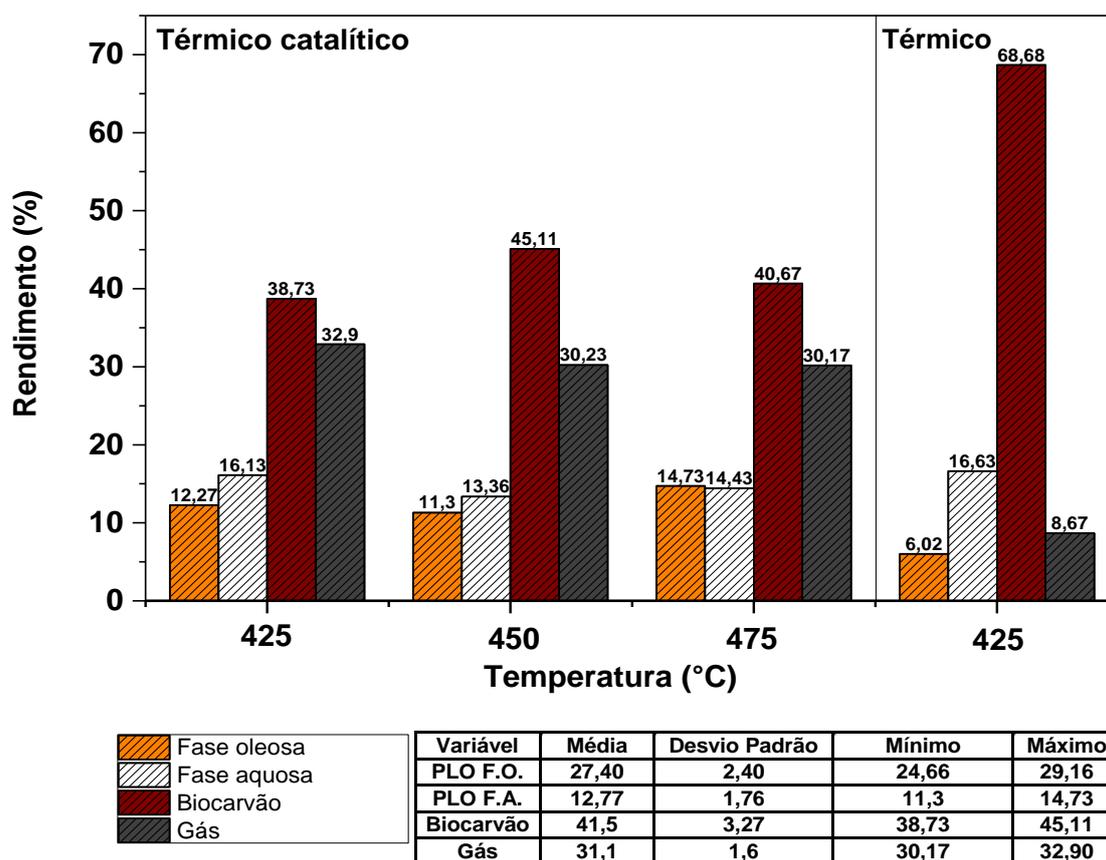
O efeito da temperatura de craqueamento tem grande influência na distribuição dos produtos do lodo de esgoto e gordura residual, os resultados mostraram que os produtos das reações apresentaram os melhores rendimentos para a produção de biocarvão, que obtiveram valor médio para os processos térmicos – catalíticos de 41,5% (Figura 33) e térmico do lodo de 68,68% em massa. Em relação aos PLO's da fase oleosa obtidos, o melhor resultado foi constatado no Exp. 3, atingindo um rendimento máximo de 14,73% em massa a temperatura de 475°C; conseqüentemente reduzindo o rendimento do biocarvão que ficou em 40,67% neste processo.

A formação da fase oleosa se deve principalmente à desvolatilização da matéria orgânica no lodo de esgoto, que foi promovida pela elevação da temperatura, pois havia mais energia disponível para quebrar as fortes ligações orgânicas. Sendo a principal razão para o aumento inicial do rendimento da fase oleosa com o aumento da temperatura, a queda no rendimento do óleo abaixo da temperatura ideal, temperaturas acima de 500°C, foi provavelmente devido às reações secundárias, como o craqueamento térmico dos compostos voláteis (descarbonilação). O craqueamento térmico é uma reação endotérmica e foi comprovado a sua eficiência em temperaturas superiores a aproximadamente 500° ou 550° C (XIE *et al.*, 2014).

Pode-se observar que o pré-tratamento realizado em ambas as matérias primas (lodo de esgoto e gordura residual) não foi completamente eficiente para remover toda a água do material residual, pois o teor de umidade ainda é representativo para os experimento 1 e 4 que obtiveram rendimentos de fase aquosa de 16,63 e 16,13%, respectivamente. O gás variou entre 32,9%, em massa, usando

o catalisador HZSM-5 e 8,67% sem o uso do catalisador, para os experimentos 1 e 4, respectivamente. O seu rendimento é calculado pela diferença entre a massa total da matéria-prima, do rendimento do produto sólido e do rendimento do produto líquido, enquanto o teor total de água é calculado com base no rendimento das frações aquosas e oleosas. O rendimento de carvão e fração oleosa mostra uma correlação negativa com a temperatura de pirólise, porque a reação de decomposição é mais ativa em temperaturas mais altas. Isso contribui para a quebra de grandes compostos orgânicos em moléculas menores, o que resulta em aumento da produção de gás e água (LIU *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2020; NOVAK *et al.*, 2009; LU *et al.*, 2013; XU *et al.*, 2013).

Figura 33 – Rendimentos dos produtos obtidos no processo



Fonte: AUTORA (2020)

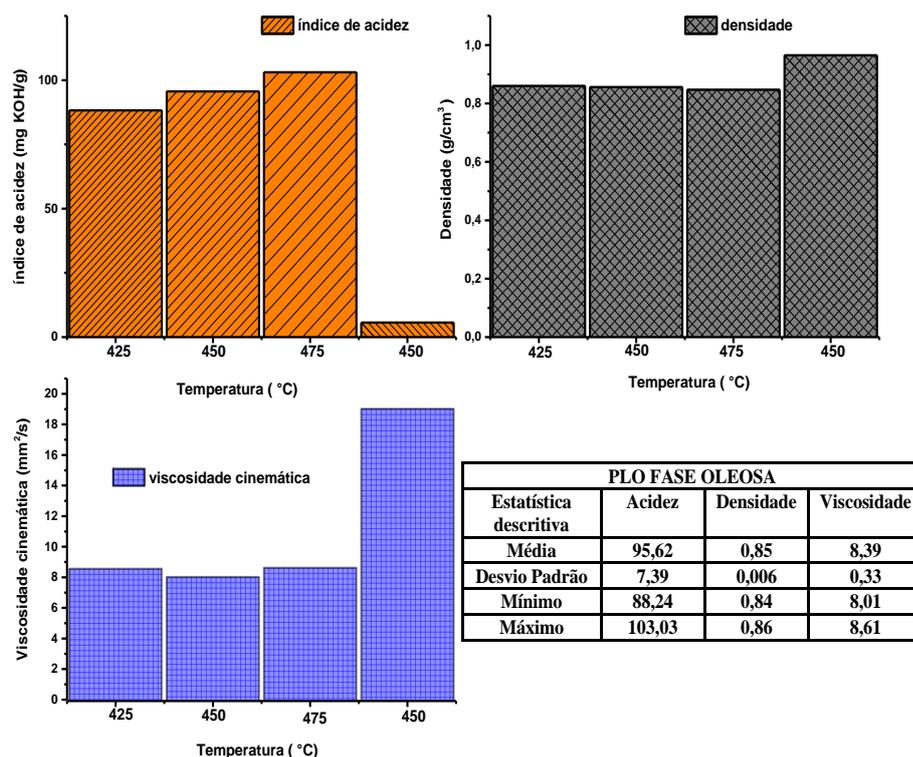
5.2.5 Caracterizações do PLO (fase oleosa) obtido no processo

Índice de acidez, densidade absoluta e viscosidade cinemática do PLO (fase oleosa).

A Figura 34 apresenta os resultados das análises de índice de acidez, densidade absoluta e viscosidade cinemática das alíquotas de PLO na fase oleosa obtidos no processo. O valor médio do índice de acidez dos experimentos usando o catalisador HZSM-5 ficou em 95,62 mg KHO.g⁻¹, enquanto para o experimento 4 (térmico) ficou em 5,62 mg KHO.g⁻¹. Esse valor elevado do primeiro para o índice de acidez, pode ser justificado devido à presença de ácidos graxos presente na gordura residual, constatado por Almeida *et al.*, (2016) e De Oliveira (2019) que caracterizaram a mesma a gordura residual utilizada neste estudo e encontraram valores para o índice de acidez de 72,73 e 135,07 KHO.g⁻¹ nas amostras testadas, respectivamente.

Podemos comparar também com outros autores a exemplo de Santos *et al* (2010), que realizaram experimentos de craqueamento térmico a 350 e 400°C de sebo bovino e obtiveram um produto líquido orgânico com valor de acidez de 87,07 mg KOH.g⁻¹, Prado & Antoniosi Filho (2009) em seus experimentos de craqueamento térmico-catalítico de óleo de soja obtiveram valores de índices de acidez entre 44,6 a 90,8 mg KOH.g⁻¹, valores estes semelhantes a este estudo.

Figura 34 - Índice de acidez, densidade absoluta e viscosidade cinemática das alíquotas de PLO (fase oleosa) dos experimentos.



Fonte: AUTORA (2020)

Em relação à densidade analisada obtiveram-se valores médios para as amostras catalíticas da fase oleosa com valor de $0,85 \text{ g/cm}^3$, também influenciada pela presença da gordura residual que é normalmente menos densa que o lodo de esgoto, enquanto para a amostra do Exp.4 o valor para densidade foi de $0,94 \text{ g/cm}^3$. Esses valores estão consonantes com Pereira (2019) que em seus experimentos de craqueamento térmico-catalítico usando lodo + gordura residual e o catalisador Na_2CO_3 (carbonato de cálcio) obteve valores entre $0,92$ e $0,96 \text{ g/cm}^3$, Almeida *et al.*, (2016) também em seus experimentos de craqueamento térmico-catalítico usando a gordura residual e 5% de lama vermelha como catalisador obtiveram valores para densidade entre $0,85$ e $0,95 \text{ g/cm}^3$ e De Oliveira (2019) que em seus estudos de

craqueamento térmico-catalítico com gordura residual e 5,10, e 15% de lama vermelha como catalisador, obteve valores de densidade entre 0,80 e 0,85 g/cm³.

Para os valores de viscosidade cinemática foi encontrado valor médio para os experimentos térmico-catalíticos de 8,39 mm²/s e para o experimento térmico de 19,01 mm²/s, valores semelhantes a Pereira (2019) que realizou processo de craqueamento do lodo de esgoto á 440°C e teve como resultado um valor de viscosidade de 9,33 mm²/s.

Cromatografia gasosa acoplada ao espectro de massas (GC-ms)

As análises cromatográficas foram realizadas para a identificação e quantificação dos compostos químicos presentes nos PLO's (fase oleosa) produzidos a partir do craqueamento térmico-catalítico do lodo de esgoto e gordura residual utilizando como catalisador o HZSM-5 e do craqueamento térmico do lodo, em escala semipiloto, para as temperaturas investigadas. Na Tabela 14 estão descritos os grupos funcionais (hidrocarbonetos, compostos oxigenados, nitrogenados e organoclorados) identificados, bem como as porcentagens em área dos picos observados.

A partir da análise do CG-MS os compostos químicos identificados foram hidrocarbonetos parafínicos e olefínicos, aromáticos (monoaromático e poliaromático), compostos oxigenados (ésteres, ésteres metílicos de ácidos graxos, ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos) e compostos contendo nitrogênio e cloro. Como critério para a escolha do melhor resultado para a aplicação de biocombustíveis, foi selecionado o valor da soma dos percentuais de área de hidrocarbonetos na composição dos PLO's.

Tabela 14- Quantificação de compostos por GC-MS dos PLO's (fase oleosa) obtidos

Composição (%)	EXP1	EXP2	EXP3	EXP4
Parafina	47,27	45,93	34,66	18,66
Olefina	14,61	13,57	10,13	-
Olefina Cíclica	-	-	-	2,66
Monoaromático	-	-	3,64	20,11
Poliaromático	-	-	-	24,24
Total de Hidrocarbonetos	61,88	59,5	48,43	65,67
Álcool	4,88	2,26	4,78	20,21
Aldeído	9,27	9,02	7,13	0,33
Ácido Carboxílico	1,3	0,3	9,0	-

Cetona	-	-	-	6,85
Éster	5,32	-	-	-
Éster metílico de ácido graxo	-	-	6,41	-
Total de Compostos Oxigenados	20,77	11,58	27,32	27,39
Compostos Nitrogenados	17,28	28,91	26,63	2,65
Compostos Organoclorados	-	-	-	6,05
Outros	-	-	-	2,91

Fonte: AUTORA (2020)

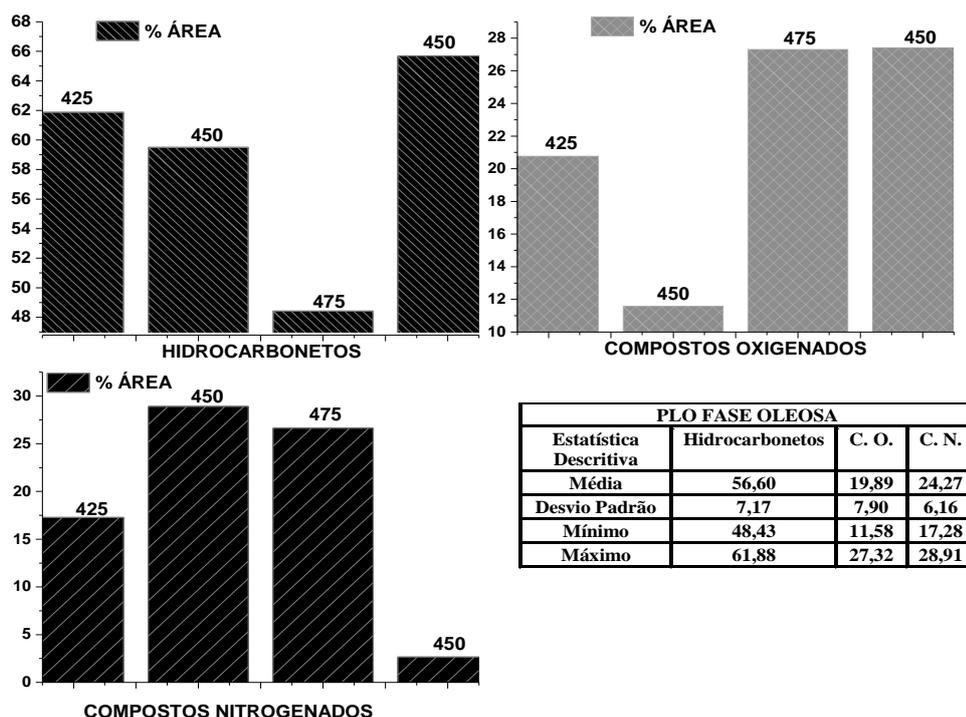
Os valores médios do percentual de área dos hidrocarbonetos para os experimentos térmico-catalíticos, de acordo com as inferências de estatística descritiva (Figura 34), foram de 56,60%. Em relação à subdivisão dos hidrocarbonetos compondo as amostras de PLOs formadas, foram observados, valores máximos que alcançaram: 47,27 % de parafinas e 14,61% de olefinas no PLO Fase Oleosa para o Exp. 1; 20,11% de monoaromáticos e 24,24% de poliaromáticos no PLO Fase Oleosa para o Exp. 4, os resultados demonstram que os produtos oleosos do craqueamento térmico do lodo e térmico-catalítico do lodo e gordura podem conter em sua composição concentrações elevadas de compostos aromáticos, condição já verificada nos produtos oleosos, de acordo com a literatura de referência (PEREIRA, 2019; LANGUER, 2015; ALMEIDA, 2016).

Compostos aromáticos em concentrações elevadas são indiferentes às propriedades dos biocombustíveis, tendo os seus limites estabelecidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gases naturais e Combustíveis (ANP), por meio da Resolução nº. 40 de 25 de outubro de 2013. No entanto, deve-se considerar a importância da sua aplicação em vários setores da indústria, a exemplo da farmácia, alimentícia, química, entre outros, servindo como matéria-prima na fabricação de diversos produtos (NOVAIS & ANTUNES, 2016; BETTIN, S. M. & FRANCO, 2001).

Em relação aos compostos oxigenados, os valores médios dos experimentos térmico-catalíticos ficaram em 19,89%, representados por álcoois (11,92 %), aldeídos (25,42 %) e por ácidos carboxílicos (10,6%). A formação de ácidos carboxílicos é devida, de acordo com Pereira (2019), a presença de 6-Ácido octadecanóico e o 9-Ácido octadecanóico. Podendo ter sido causada também, pela adição de material graxo (gordura) usado como matéria-prima, juntamente com o lodo além do uso do catalisador ácido HZSM-5. Enquanto o valor do percentual de

área dos compostos oxigenados do experimento térmico do lodo (Exp. 4) ficou em 27,39%, similar ao resultado da mesma autora que obteve valor de 28,85%.

Figura 35- Análise composicional, por grupo formado, das amostras de PLOs obtidos nos experimentos.



Legenda *: PLO: Produto Líquido Orgânico; C.O: Composto Oxigenado; C.N: Composto Nitrogenado.

Fonte: AUTORA (2020)

Quantos ao valor médio de compostos nitrogenados dos experimentos térmico-catalíticos, esses ficaram em 24,27%. Essas amostras forneceram uma variedade de compostos nitrogenados que ficou em 49%, que para Veras *et al.*, (2015), esses compostos são oriundos da proteína que é uma das principais que compõe o lodo de esgoto, enquanto as amidas são provavelmente derivadas dos produtos da pirólise de quitina e amino-açúcares (VERAS *et al.*, 2015; CAO *et al.*, 2010).

5.2.6 Conclusões

Com base nas avaliações feitas no trabalho, concluiu-se que:

O *blend* (mistura) de lodo de esgoto e gordura residual, com a adição do catalisador HZSM-5, mostraram-se como matéria-prima viável para o aproveitamento por meio de craqueamento térmico-catalítico, com a possibilidade de aplicações dos produtos obtidos nas indústrias químicas. Os experimentos de craqueamento térmico utilizando o lodo como matéria-prima obteve rendimento baixo quanto à produção de PLO, que apresentou valores maiores quando misturado lodo e gordura residual. O melhor rendimento entre os produtos foi observado para a formação de gases e coque que ficaram em 32,9 e 68,68%.

Quanto aos resultados das análises físico-químicas realizadas nos PLOs obtidos nos processos, o valor de índice de acidez do PLO obtido no processo de craqueamento térmico do lodo, $5,62 \text{ KOH.g}^{-1}$, não foi considerado elevado ao comparar com os valores do índice de acidez dos PLOs obtidos dos experimentos de craqueamento térmico-catalíticos, que apresentou valor médio de $95,62 \text{ KOH.g}^{-1}$. As densidades dos PLOs de todos os experimentos obedeceram às especificações estabelecidas pela ANP N°65.

Os melhores resultados obtidos para as análises de cromatografias dos PLO's foram para os experimentos 4 (65,67% de hidrocarbonetos) térmico do lodo e experimento 1 (61,88% de hidrocarbonetos) lodo+ gordura residual com adição de 5% do catalisador HZSM-5, estes poderão ser aproveitados na produção de biocombustíveis, porém, recomenda-se um melhoramento desses produtos para verificar a sua aplicabilidade. É importante destacar que a utilização desses materiais residuais para fins energéticos contribuem para a preservação do meio ambiente, a partir de materiais sem valor comercial agregado foi possível à obtenção de biocombustíveis de boa qualidade que podem ser misturados aos derivados de petróleo.

5.3 **ARTIGO 3:** ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA E COMPOSICIONAL DO BIO-ÓLEO OBTIDO A PARTIR DO CRAQUEAMENTO TÉRMICO E TÉRMICO-CATALÍTICO DE LODO DE ESGOTO COM Ca(OH)_2

CHEMICAL AND PHYSICAL AND CHEMICAL ANALYSIS OF THE BIO-OIL OBTAINED FROM THE THERMAL AND THERMAL-CATALYTIC CRACKING OF SEWAGE SLUDGE WITH Ca(OH)_2

Resumo

O presente trabalho investigou o processo de craqueamento térmico e térmico-catalítico do lodo de esgoto proveniente de Reator UASB, com ênfase no aproveitamento desse material. Os experimentos foram realizados na unidade semipiloto de craqueamento do Instituto Militar de Engenharia (IME/RJ), com o objetivo de produzir Produto Líquido Orgânico (PLO) por meio do emprego de hidróxido de cálcio, Ca(OH)_2 , como catalisador nas proporções de 5, 10 e 15% (m/m). A influência do catalisador foi avaliada nas temperaturas de 475°C através de análises físico – químicas como: Índice de Acidez (2,35 mg KOH/g), Densidade (6,79 g/cm³) e Viscosidade Cinemática (0,97 mm²/s) e análise composicional como Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectros de Massas (GC-MS) e Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR). A análise por cromatografia gasosa com espectrometria de massa revelou nos experimentos a presença de hidrocarbonetos, ácidos carboxílicos, compostos organoclorados e nitrogenados e o FT-IR mostrou bandas que se referem aos estiramentos de ligações dos grupos de CH_2 , CH_3 e CO_2 . Os resultados experimentais indicam a viabilidade na produção de biocombustíveis, a partir do craqueamento do lodo de esgoto na presença de Ca(OH)_2 .

Abstract

The present work investigated the thermal and thermal-catalytic cracking process of sewage sludge from UASB Reactor, with emphasis on the use of this material. The experiments were carried out in the semi-pilot cracking unit of the Military Engineering Institute (IME / RJ), with the objective of producing Liquid Organic Product (PLO) through the use of calcium hydroxide, Ca(OH)_2 , as a catalyst in the

proportions of 5, 10 and 15% (w / w). The influence of the catalyst was evaluated at temperatures of 475 ° C through physical - chemical analyzes such as: Acidity Index (2.35 mg KOH / g), Density (6.79 g / cm³) and Kinematic Viscosity (0.97 mm² / s) and compositional analysis such as Gas Chromatography Coupled to Mass Spectra (GC-MS) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR). The analysis by gas chromatography with mass spectrometry revealed in the experiments the presence of hydrocarbons, carboxylic acids, organochlorine and nitrogen compounds and the FT-IR showed bands that refer to the stretches of bonds of the CH₂, CH₃ and CO₂ groups. The experimental results indicate the viability in the production of biofuels, from the cracking of sewage sludge in the presence of Ca (OH)₂.

Palavras-chave

Craqueamento térmico-catalítico; Aproveitamento de lodo de esgoto; Ca(OH)₂; Bio-óleo.

Key words

Thermal-catalytic cracking; Utilization of sewage sludge; Ca(OH)₂; Bio-oil.

Título resumido

Craqueamento de lodo com catalisador Ca(OH)₂

Short Title

Sludge cracking with Ca(OH)₂ catalyst.

5.3.1 Introdução

O aumento na produção de lodo de esgoto vem causando uma séria preocupação devido ao seu rápido aumento e aos riscos potenciais para a saúde humana e para o meio ambiente. O seu valor de aquecimento, no estado seco, chega a 13MJ/kg em comparação com a madeira (cerca de 18MJ/kg), além da sua capacidade de produzir vários produtos químicos que indicam que ele pode substituir os combustíveis fósseis (LIU *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2020).

A incineração é comumente aplicada para reduzir o seu volume e extinguir completamente os poluentes orgânicos presentes em sua composição, além da

geração de energia, a notável redução do volume de lodo de esgoto por meio da incineração é atraente para países que têm dificuldade em garantir aterros sanitários. Por exemplo, no Japão, mais de dois milhões de toneladas de lodo de esgoto (em base seca) foram gerados em 2002 e cerca de 90% dele foi incinerado (SANNOMIYA & KATO, 2004).

No entanto, essa conversão térmica em larga escala do material sólido em gás requer uma limpeza extensiva de gases de combustão e um descarte seguro de metais pesados tóxicos concentrados no resíduo final. As regulamentações relacionadas à incineração e aterro estipulam critérios rígidos para as emissões de gases e exigem informações detalhadas sobre a composição e a lixiviação dos resíduos (LOPES *et al.*, 2003).

Para Werther & Ogada (1999) os custos de capital e operacionais da purificação de gás e eliminação de cinzas são forças motrizes para buscar alternativas à combustão do lodo de esgoto. Sendo assim, a pirólise do lodo de esgoto pode ser considerada uma alternativa.

A Pirólise é a degradação térmica do material na ausência de ar ou em uma atmosfera ausente em oxigênio. Os três principais produtos da pirólise são gás, líquido (óleo ou alcatrão) e resíduo carbonáceo (carvão). Muitos pesquisadores investigaram o rendimento do produto e as características da pirólise de lodo de esgoto (GASCÓ *et al.*, 2005; SHEN & ZHANG, 2005; DOMÍNGUEZ *et al.*, 2006; KARAYILDIRIM *et al.*, 2006).

Em comparação à incineração, a pirólise tem as seguintes vantagens: a quantidade de gás de combustão a ser limpa diminui, a geração de gases ácidos e dioxinas é inibida sob condições de redução, e a liberação de metais pesados concentrados no resíduo da pirólise é bem suprimida.

Os produtos gerados no processo de pirólise como bio-óleo, gases e biocarvão podem ser usados como combustíveis ou na indústria petroquímica. O biocarvão obtido além de ser queimado como combustível pode ser aplicado na produção de carvão ativado, sendo um excelente adsorvente para compostos tóxicos (CARVALHO; VIEIRA, 2011; CARVALHO, 2012). Além do biocarvão, o gás pode ser aproveitado como biocombustível na produção de calor e geração de energia e o bio-óleo além do reaproveitamento como combustível podem ser usados

como uma fonte de produtos químicos (SÁNCHEZ *et al.*, 2009; CARDOSO *et al.*, 2011).

Como biocombustível pode ser usado em sistemas de combustão, como motores, caldeiras e turbinas. Para ser utilizado nesses equipamentos, depende da melhoria de algumas de suas propriedades físico-químicas. Entre essas propriedades, encontram-se índice de acidez, densidade e viscosidade cinemática (FONTES *et al.*, 2009).

Neste contexto, o presente trabalho investigou a viabilidade da produção de bio-óleo obtidos por meio de pirólise via craqueamento térmico e térmico-catalítico de lodo de esgoto, em escala semipiloto, onde se avaliou a influência do percentual de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) em relação as características físico-químicas e composicionais dos bio-óleos produzidos, visando orientar quanto às possibilidades de reaproveitamento desses materiais.

5.3.2 Metodologia

Coleta e preparação das amostras

O lodo de esgoto foi obtido de um reator UASB (Reator Anaeróbio de Manta de Lodo e Fluxo Ascendente) da Estação de Tratamento de Esgoto da Vila da Barca, localizada na Região Metropolitana de Belém/PA. As amostras foram submetidas aos seguintes processos de preparação: 1) Lodo - secagem térmica em estufa com circulação de ar, SOC. FABBE. Ltda, MOD.170, a 100°C por um período de 72 horas, atingindo um teor de umidade de aproximadamente 7% e moagem (desagregamento) em moinho de bolas, modelo M.B. 12X, WORK INDEK, CIMAQ. Encerrados os procedimentos anteriores de preparação, parte da massa seca foi submetida ao processo de higienização, por meio de estabilização química com $\text{Ca}(\text{OH})_2$, em proporções de 5,10 e 15% em função do peso seco, utilizando protocolo adaptado de Inlhefeld (1999). Este procedimento foi realizado a fim de repetir em bancada o que normalmente é realizado em estações de tratamento de esgoto, na estabilização química do lodo. As amostras de lodo seco higienizado e não higienizado foram utilizadas nos experimentos de transformação termoquímica, via craqueamento térmico e térmico-catalítico. O estabilizador químico hidróxido de cálcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ passou por tratamento térmico de secagem em estufa de circulação

de ar, a ± 105 °C, por 24 horas. Esse agente químico, posteriormente, funcionou como catalisador no processo de craqueamento.

Processos de Craqueamento térmico e térmico-catalítico

As reações experimentais foram realizadas na unidade de craqueamento semipiloto que foi montada sobre uma estrutura móvel e é constituída por um Reator de aço inoxidável AISI 304 com geometria tubular, com capacidade volumétrica de 2 litros, inserido em uma manta térmica acoplada na resistência circular e controle digital de temperatura. As reações foram divididas em 4 experimentos, dos quais 1 do tipo Craqueamento e 3 (três) do tipo Craqueamento Térmico-Catalítico com o uso do catalisador já citado. As condições operacionais e os parâmetros de processo dos experimentos podem ser observados na Tabela 15.

Tabela 15 - Condições operacionais de processo

Experimentos	Matéria prima (%)	Tipo de craqueamento/ Temperatura (°C)	Catalisador (%)
1	Lodo (95%)	Térmico - Catalítico/475	5 % de Ca(OH) ₂
2	Lodo (90%)	Térmico - Catalítico/475	10 % de Ca(OH) ₂
3	Lodo (85%)	Térmico - Catalítico/475	15 % de Ca(OH) ₂
4	Lodo (100%)	Térmico/425	----

Fonte: AUTORA (2020)

Como os produtos líquidos condensáveis obtidos nos experimentos de craqueamento térmico e térmico-catalítico em escala semipiloto formaram fases diferenciadas (oleosa e aquosa) foi necessário submetê-los ao processo de separação por meio de decantação, a fase oleosa; foi submetida à lavagem por três vezes com 30 ml água destilada, a temperatura de 50 °C, visando à remoção de resíduo do catalisador.

5.3.3 Caracterização físico-química e composicional do bio-óleo (PLO fase oleosa)

Índice de acidez, Densidade e Viscosidade Cinemática das alíquotas de bio-óleo

O índice de acidez do PLO (fase oleosa) foi determinado pelo método titulométrico, utilizando-se uma solução alcoólica de KOH (0,2 N) e uma solução indicadora de fenolftaleína (1% em álcool etílico 95%). Este método é uma adaptação do método oficial AOCS Ca 5-40. A análise da densidade absoluta do PLO foi determinada segundo a metodologia oficial da ABNT NBR 7148, a qual estabelece a massa por unidade de volume da amostra contida em um picnômetro calibrado numa determinada temperatura, a qual pode ser feita diretamente sobre as amostras de teste (líquidos à temperatura ambiente). Quanto à viscosidade cinemática, foi determinada segundo a norma ASTM D 445 (2012). O procedimento experimental foi realizado em um viscosímetro Cannon-Fenske (SCHOTT GERATE, Modelo N° 520 23). Esta análise foi conduzida no equipamento utilizando um banho termostático na temperatura de 40 °C.

Cromatografia gasosa acoplada ao espectro de massas (GC-MS)

A identificação dos componentes presentes nas alíquotas oleosas foi realizada por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa (CG-MS). A separação e a identificação dos componentes presentes foram realizadas no equipamento Agilent Technologies – Modelo CG-7890B acoplado a Espectrômetro de Massas modelo MS-5977A, coluna capilar de sílica fundida SLBTM-5ms (30m x 0,25mm x 0,25um). As condições utilizadas no CG-MS foram: temperatura do injetor: 250 °C; split: 1:50 temperatura do detector: fonte: 230 °C e quadrupolo: 150 °C; volume de injeção: 1,0 uL; forno: 60 °C/1 min. – 3,0 °C.min⁻¹ – 200 °C/2 min. – 20,0 °C.min⁻¹ – 230 °C/10min. O tratamento dos dados foi realizado no software Data Analysis e a partir da interpretação dos cromatogramas foi registrada a intensidade, o tempo de retenção e a identificação do composto para cada pico obtido, de acordo com a biblioteca de espectros de massas da National Institute of Standards and Technology (NIST Standard Reference Database 1^a v14) que faz parte do software.

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

Os grupos funcionais presentes nos Produtos Líquidos Orgânicos foram caracterizados utilizando a técnica de espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier. Os espectros foram obtidos em espectrômetro FTIR (Shimadzu, modelo Prestige 21) pertencente ao laboratório de Infravermelho do

Instituto Militar de Engenharia (IME-RJ). As amostras foram adicionadas entre as placas de KBr, sendo montadas com uma leve pressão sobre o sólido visando garantir a uniformidade da película formada. Nesta análise também utilizou a resolução espectral de 16 cm^{-1} e com a faixa de varredura entre 500 a 4000 cm^{-1} .

5.3.4 Resultados e Discussões

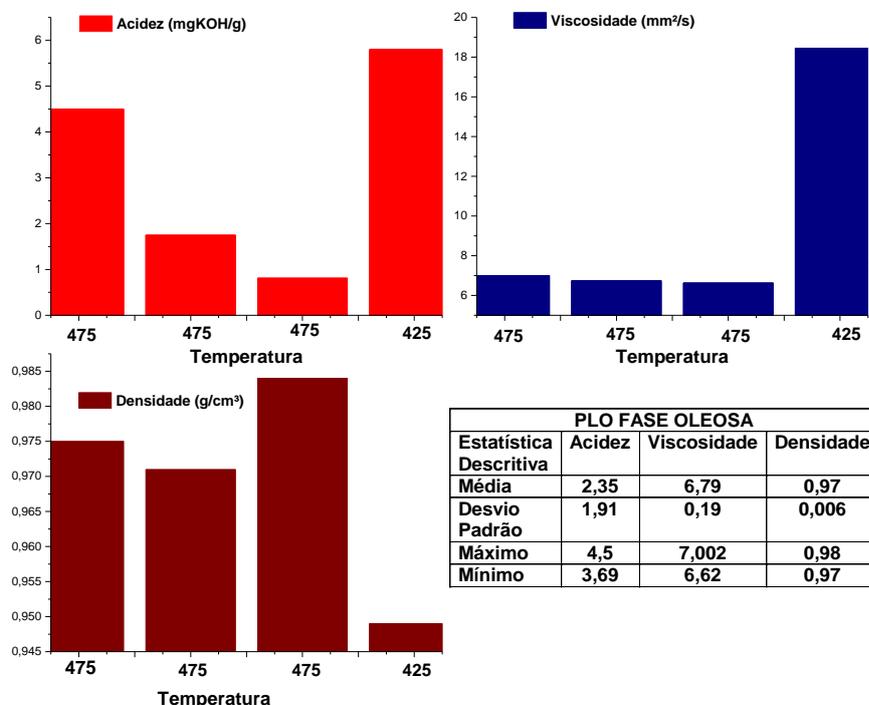
Índice de acidez, densidade absoluta e viscosidade cinemática do PLO (fase oleosa).

A Figura 36 apresenta os resultados das análises de índice de acidez, densidade absoluta e viscosidade cinemática das alíquotas de PLO na fase oleosa obtidos no processo. O valor médio do índice de acidez dos experimentos usando o catalisador $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ficou em $2,35\text{ mg KHO.g}^{-1}$, enquanto para o experimento 4 (térmico) ficou em $5,80\text{ mg KHO.g}^{-1}$. Os valores médios estão consonantes com Pereira (2019) que em seus experimentos de craqueamento térmico-catalítico na escala de bancada usou lodo e 10% de catalisador $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (hidróxido de cálcio), e obteve valor médio de $3,17\text{ mg KHO.g}^{-1}$.

Em relação à viscosidade analisada obtiveram-se valores médios para as amostras catalíticas da fase oleosa com valor de $6,79\text{ mm}^2/\text{s}$ e para a amostra térmica o valor para viscosidade foi de $18,44\text{ mm}^2/\text{s}$. Esses valores estão consonantes com Alexandre (2013), que pirolisou lodo de esgoto doméstico, e obteve resultados para viscosidade do PLO (fase oleosa) entre $10,1$ a $13,3\text{ mm}^2/\text{s}$, bem superiores aos encontrados por Vieira (2004) e Pedroza (2011) que pirolisaram lodo de indústria de petróleo e obtiveram resultados entre $0,96$ e $0,97\text{ mm}^2/\text{s}$ e lodo doméstico anaeróbio com resultados entre $1,05$ e $1,09\text{ mm}^2/\text{s}$, respectivamente. E inferior aos dados apresentados por KARAYILDIRIM *et al.*, (2006) de $30,1\text{ mm}^2/\text{s}$ em PLO de lodo petroquímico.

Os resultados elevados para a viscosidade do PLO pode estar associado ao tempo entre a produção do mesmo e o tempo (dias) que levou a realização da análise. De acordo com Figueiredo *et al.*, (2011) durante este período pode ter ocorrido reações de polimerização e oxidação que causaram alterações na viscosidade, levando ao seu aumento.

Figura 36 - Índice de acidez, densidade absoluta e viscosidade cinemática das alíquotas de PLO (fase oleosa) dos experimentos.



FONTE: AUTORA (2020)

Os valores médios de densidade para as alíquotas catalíticas ficaram em $0,97\text{g/cm}^3$ e para o térmico foi em $0,95\text{ g/cm}^3$, e estão de acordo com o valor obtido por Alexandre (2013) que foi de $0,98\text{ g/cm}^3$ e Vieira (2004) que está entre $0,96\text{-}0,97\text{ g/cm}^3$. A diferença na composição química pode ser a causa das diferentes densidades, no caso do PLO (fase oleosa) de lodo petroquímico, achado por Vieira (2004) é de se esperar uma densidade menor, pois os hidrocarbonetos são maioria na composição do produto líquido orgânico (PLO). Enquanto no PLO de lodo de esgoto doméstico há uma presença grande de ácidos graxos e um percentual menor de organoclorados que influenciam no aumento da densidade.

Cromatografia gasosa acoplada ao espectro de massas (GC-ms)

As análises cromatográficas foram realizadas para a identificação e quantificação dos compostos químicos presentes nos PLO's (fase oleosa) produzidos a partir do craqueamento térmico do lodo a temperatura de 425°C e térmico-catalítico do lodo de esgoto utilizando como catalisador o Ca(OH)₂ em proporções de 5, 10 e 15%, em escala semipiloto, para as temperaturas investigadas. Na Tabela 16 estão descritos os grupos funcionais (hidrocarbonetos, compostos oxigenados, nitrogenados e organoclorados) identificados, bem como as porcentagens em área dos picos observados.

A partir da análise do CG-MS os compostos químicos identificados foram hidrocarbonetos parafínicos e olefínicos, aromáticos (monoaromático e poliaromático), compostos oxigenados (ésteres, ésteres metílicos de ácidos graxos, ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos) e compostos contendo nitrogênio e cloro. Como critério para a escolha do melhor resultado para a aplicação de biocombustíveis, foi selecionado o valor da soma dos percentuais de área de hidrocarbonetos na composição dos PLO's.

Tabela 16 - Quantificação de compostos por GC-MS dos PLO's (fase oleosa) obtidos

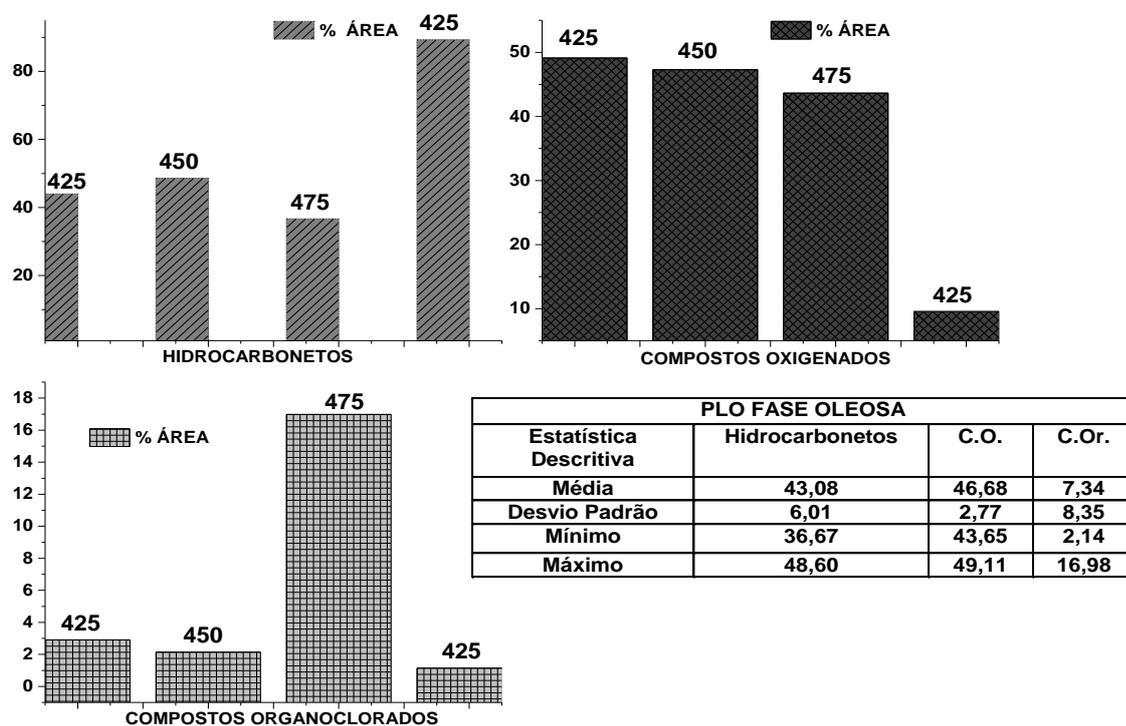
Composição (%)	EXP1	EXP2	EXP3	EXP4
Parafina	15,78	19,90	-	10,74
Olefina	11,77	15,30	13,76	-
Olefina Cíclica	-	-	-	-
Monoaromático	16,44	13,40	22,97	40,66
Poliaromático	-	-	-	37,88
Total de Hidrocarbonetos	43,99	48,6	36,67	89,28
Álcool	32,64	27,70	37,7	8,60
Aldeído	7,63	3,80	-	0,97
Ácido Carboxílico	2,91	6,45	1,15	-
Cetona	3,23	3,40	4,80	-
Éster	2,7	5,93	-	-
Éster metílico de ácido graxo	-	-	-	-
Total de Compostos Oxigenados	49,11	47,28	43,65	9,56
Compostos Nitrogenados	0,86	-	1,02	-
Compostos Organoclorados	2,91	2,14	16,98	1,15

FONTE: AUTORA (2020)

Os valores médios do percentual de área dos hidrocarbonetos para os experimentos térmico-catalíticos, de acordo com as inferências de estatística

descritiva (Figura 36), foram de 43,08%. Sendo o experimento térmico do lodo com a maior percentagem de hidrocarbonetos (89,28%). Segundo Borges (2014), os hidrocarbonetos são compostos de alto valor agregado, especialmente os hidrocarbonetos aromáticos, os quais têm importâncias industriais como químicos e aditivos para aumentar a octanagem de combustíveis, o mecanismo de reação de Diels-Alder, também conhecido pela reação de ciclo adição (adição conjugada de um dieno conjugado com alceno que sob ação do calor produzem um ciclohexeno), foi sugerido como responsável pela formação dos hidrocarbonetos aromáticos. Os alcanos, durante a pirólise em altas temperaturas, produzem os hidrocarbonetos aromáticos via desidrogenação dos alcanos para os alcenos e dienos juntamente com a ciclização e subsequente aromatização (HUANG *et al.*, 2014).

Figura 37 - Análise composicional, por grupo formado, das amostras de PLOs obtidos nos experimentos.



Legenda*: PLO: Produto Líquido Orgânico; C.O.: Compostos Orgânicos; C.Or.: Compostos Organoclorados.

Em relação à subdivisão dos hidrocarbonetos compondo as amostras de PLOs das amostras térmico-catalíticas obtidas, foram observados, valores máximos que alcançaram: 19,90 % de parafinas e 15,30% de olefinas no PLO Fase Oleosa para o Exp. 2 (10% Ca(OH)₂); 22,97% de monoaromáticos no PLO Fase Oleosa para o Exp. 3 (15% Ca(OH)₂).

A notável presença de poliaromáticos presentes no bio-óleo (PLO fase oleosa), da pirólise do lodo de esgoto já foi verificada por Dominguez *et al.*, (2003); Languer, (2015), que explicam que os hidrocarbonetos poliaromáticos geralmente não se encontram nos grupos dos compostos do bio-óleo, no entanto, a sua determinação é importante devido a sua alta toxicidade em baixas concentrações e o seu potencial carcinogênico.

Observou-se vários compostos presentes nas amostras dos experimentos térmicos e térmico-catalíticos, tais como: Etil benzeno, 1,3 – dimetil –benzeno, 1,2,4-Trimetil-benzeno, Naftaleno, p-xileno, 1-etilideno-1H- indeno, 2,3-dimetil-Undecano, 1-metil-Naftaleno e antraceno. De acordo com Aires (2002), esses principais hidrocarbonetos presentes são de ampla utilização na indústria petroquímica para a fabricação de plásticos, borrachas sintéticas, nylons e outros produtos utilizados na indústria bélica.

Quanto ao percentual de compostos oxigenados o maior valor encontrado foi para os experimentos térmico-catalíticos que obtiveram uma média de 46,68%, e foram identificados na forma de álcoois, aldeídos, cetonas e ésteres; contendo carbonos na faixa de C8-C17. Para Veros (2014) compostos como álcoois e ésteres são conhecidos como pré-combustíveis, pois pode ser transformados em hidrocarbonetos por meio de reações simples como desidratação. Juntamente com os hidrocarbonetos, eles formam a fração de grande interesse do bio-óleo.

Neste estudo, foi encontrada uma variedade maior de álcoois. Em geral, foram obtidos compostos nas faixas de C15–C16 para o experimento térmico do lodo (Exp. 4) e C8-C17 para os térmicos – catalíticos, sendo os compostos entre C15 e C16 como o 3,7,11 trimetil-1-dodecanol (C₁₅H₃₂O) e o 2-hexadecanol (C₁₆H₃₄O), produzidos em maior quantidade, ver apêndice. Essa variação entre os compostos obtidos e os reportados na literatura pode estar associada à composição

e características do lodo, que segundo Akhtar e Amin (2012) é um fator que influencia nos compostos produzidos por meio da pirólise.

Os experimentos com 5 e 10% de Ca(OH)_2 a 475°C produziram compostos como o Éster 2-etilhexil de ácido butírico e acetato de metila, respectivamente. O ácido burítico geralmente é usado em uma variedade de aplicações, incluindo perfumes, aromas e aditivos para alimentação animal e o acetato de metila muito aplicado como solvente em colas e esmaltes de unhas, em reações químicas, e para extrações (DOMÍNGUEZ *et al.* 2005 & JINDAROM *et al.* 2007).

A variedade de cetonas e aldeídos obtidos com o craqueamento térmico e térmico-catalítico referente a todos os experimentos foi relativamente baixa. A diferença entre elas foi o valor da área percentual desses compostos, sendo maior para o Experimento 3 (5% Ca(OH)_2). Os experimentos permitiram a identificação de cetonas cíclicas como tetraciclo [3.3.1.1.(3,9) decan-10-ona, ver apêndice, conforme citado por Zuo *et al.* (2013). Entre os aldeídos obtidos em maior quantidade estão os compostos de baixo peso molecular como o ciclohexeno-1-propanal e (E)-2-dodecenal. Porém, os artigos encontrados na literatura apenas citam a obtenção de aldeídos entre os produtos de pirólise, mas não apresentam os compostos. O único aldeído citado foi o hexadecanal por Jindarom *et al.* (2007). Também foi identificada a presença de compostos organoclorados e nitrogenados, porém em percentual baixo (7,34%) e (1,02%), respectivamente.

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

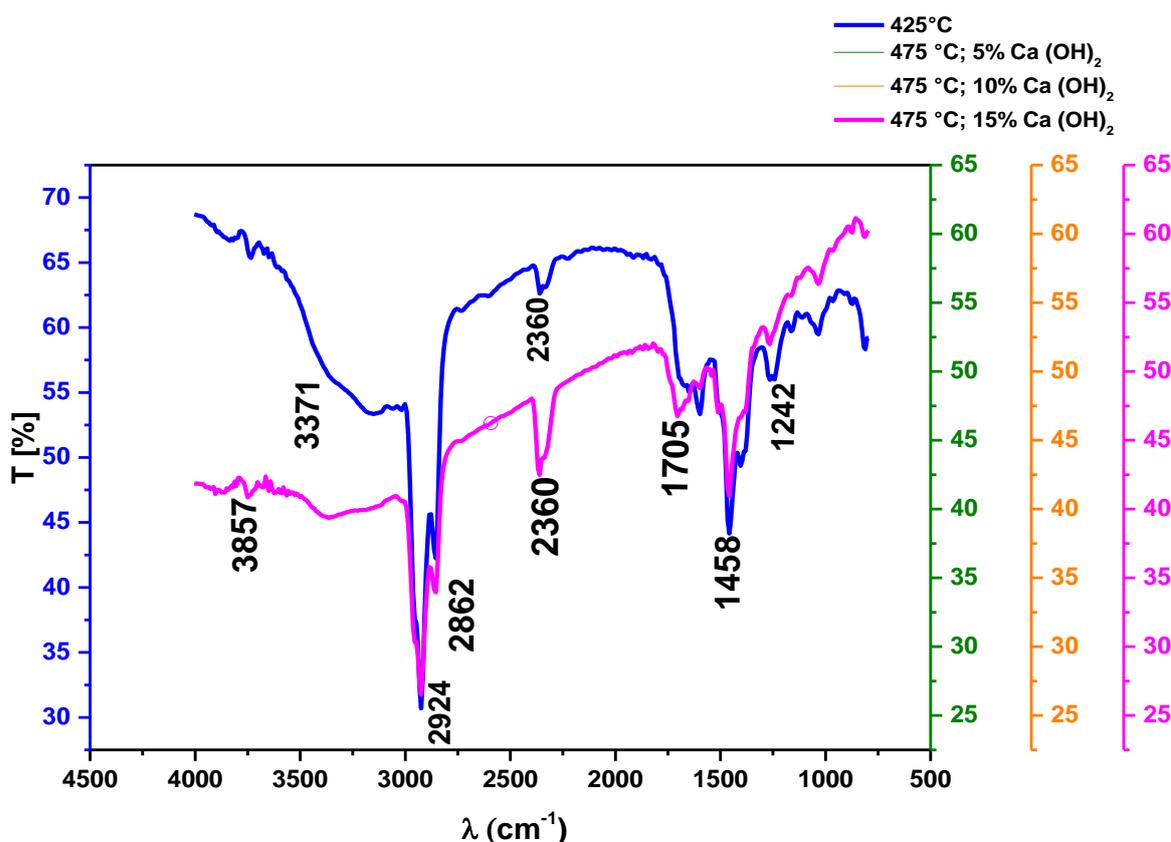
Na Figura 37 são apresentados os espectros FT-IR dos PLOs fase oleosa, dos experimentos obtidos nos experimentos de craqueamento térmico-catalítico do lodo com 5, 10 e 15% de Ca(OH)_2 e lodo térmico, que apesar da variação do percentual de catalisador utilizado nos experimentos térmicos-catalíticos foi constatado uma sobreposição dos espectogramas.

Observando os resultados ilustrados foi possível identificar em todos os espectrogramas dos PLOs obtidos nos grupos experimentais, uma banda de aproximadamente 2924 a 2925 cm^{-1} , que é características da deformação axial assimétrica do CH_2 . Neles também se nota presença de bandas de 2924 cm^{-1} e 2854 cm^{-1} que se referem aos estiramentos assimétricos de ligações C-H alifáticas

do grupo metileno (CH_2) e metila (CH_3). Estas bandas são evidenciadas exclusivamente nas amostras do lodo in natura, pois as ligações de C-H podem ser facilmente rompidas com mudanças bruscas de temperatura (ZHANG *et al.*, 2011).

Ainda de acordo com os mesmos espectros, pode-se visualizar uma banda de média intensidade próxima a $1458,18 \text{ cm}^{-1}$, como sendo característica da deformação angular simétrica da ligação C-H do grupo metila (CH_3). A banda de deformação axial de aproximadamente $1705,07$ é confirmada em todos os espectrogramas analisados, sendo característica de carbonila de ácidos carboxílicos (C=O), essa banda fica menor para os lodos pirolisados, uma vez que essas ligações são rompidas durante a pirólise (SONAI, 2012). Os mesmos resultados foram observados por Pokorna *et al.* (2009), nos espectros de FT-IR de bio-óleo de pirólise de lodo digerido anaerobicamente.

Figura 38 - Espectrogramas FT-IR dos PLOs fase oleosa



Fonte: AUTORA (2020)

Para os espectrogramas das amostras dos experimentos do lodo com 5,10% e 15% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, foi visualizado uma banda de deformação axial larga de O-H em ligação hidrogênio intermolecular de 37449 a 3363 cm^{-1} , corresponde ao estiramento O-H de grupos hidroxílicos de fenol, álcool e grupos carboxílicos, estando também presente nessa banda a presença de água nestas amostras e o estiramento N-H de grupos aminas e amidas (GASCO *et al.*, 2007; SONAI, 2012).

5.3.5 Conclusões

Ao analisar as frações líquidas obtidas dos experimentos de craqueamento térmicos e térmico-catalíticos é necessário levar em consideração a diferença das mesmas em relação aos combustíveis de petróleo, em relação às propriedades físico-químicas e composicionais. O PLO do lodo de esgoto obtido do processo térmico utilizado nesse estudo apresenta alta quantidade de água, além de uma quantidade de substâncias de sólidos suspensos, maior densidade que os combustíveis fósseis e uma acidez elevada. Tais propriedades devem ser levadas em consideração quando é analisado as suas possíveis aplicações.

A Resolução ANP nº 14/2012 estabelece que o biodiesel não deva apresentar um índice de acidez superior a 0,5 mg KOH.g^{-1} . Os valores de acidez de ambas os experimentos térmicos e térmico-catalíticos foram de (5,80 a 2,35 mg KOH.g^{-1}) respectivamente, ficando acima do estabelecido para o biodiesel, sendo necessário o PLO da fase oleosa passar por um tratamento alcalino.

A densidade obtida do PLO do lodo foi de 0,95 para o experimento térmico e 0,97 g/cm^3 para os térmico-catalíticos, valores similares à densidade da água que é de 0,99 g/cm^3 . Para alguns autores, essa análise está relacionada com o conteúdo de água presente no líquido. Enquanto que os valores para a viscosidade cinemática variaram de (0,97-18,44 mm^2/s) para térmico-catalíticos e térmico, respectivamente.

Nas análises composicionais de GC-MS e FT-IR, foi identificados hidrocarbonetos aromáticos, alcanos, cicloalcanos, cetonas, ésteres, compostos nitrogenados, compostos com silício, compostos com diversos grupos funcionais, álcoois, alcenos, açúcares e ácidos carboxílicos. Muitos dos compostos identificados possuem propriedades importantes do ponto de vista industrial, sendo considerados compostos de valor agregado. Os produtos do processo de craqueamento térmico e

térmico-catalítico têm propriedades interessantes e podem ter diversas utilidades, sendo necessário analisar a sua viabilidade econômica.

6 REFERENCIAS

AIRES, J. R. LTC no manejo de borras de petróleo. 2002. 125f. Tese (Doutorado em Geoquímica Ambiental). Instituto de Química, Departamento de Geoquímica, Programa de Pós-graduação em Geociências, Universidade Federal Fluminense, Niterói.

ABREU-JUNIOR, C.H.; BOARETTO, A.E.; MURAOKA, T.; KIEHL, J. Uso agrícola de resíduos orgânicos potencialmente poluentes: Propriedades químicas do solo e produção vegetal. Tópicos em Ciência do Solo, Viçosa, v.4, p.391-470, 2005.

ABREU, Y.V., OLIVEIRA, M.A.G., GUERRA, S.M.G. “Energia, economia, rotas tecnológicas - textos selecionados”. Eumed. net. Universidade de Malagá. Malagá. Espanha. 2010.

ABDUL, S.M., WAHI, R., NGAINI, Z., HAMDAN, S. Bio-oils from microwave pyrolysis of agricultural wastes. Fuel Process. Technol., 106(2013), pp.744-750.

ADEBANJO, A. O.; DALAI, A. K.; BAKHSHI, N. N. Energy and Fuels. 2005, 19, 1735.
AGROPALMA. Composição química e caracterização físico-química do óleo de palma. Disponível em: <http://www.agropalma.com.br>. Acesso em Novembro de 2018.

ANDREOLI. C. V.; SPERLING M. V.; FERNANDES F. (2001). Lodo de esgotos: Tratamento e disposição final. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG; Companhia de Saneamento do Paraná. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. V. 6, 484 p.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E COMBUSTÍVEL - ANP. Resolução Nº 40, de 25 de outubro de 2013. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 2013.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS.
Resolução ANP nº 19, de 15.4.2015. DOU 17.4.2015.

AHMAD, A.L., YASIN, C.J.C., DEREK, J.K., Microalgae as a sustainable energy source for biodiesel production: a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 15 (2011), pp. 584-593.

AKHTAR, J.; AMIN, N. S. A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, p. 5101-5109, 2012.

ALEXANDRE, G. P. Avaliação da produção de bio-óleo por termocatálise com óxido de cálcio de lodo de esgoto doméstico. 2013. 124 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia) – Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2013.

ALÉM-SOBRINHO, P. Tratamento de esgoto e geração de lodo. In: *Biossólido na agricultura*. Capítulo 7. Sabesp, Escola Politécnica-USP, ESALQ-USP/Nupegel, UNESP – Jaboticabal. São Paulo, 2001.

ALLEN-KING *et al.*, 2002 RM Allen-King, P. Grathwohl, WP Ball New modeling paradigms for the sorption of hydrophobic organic chemicals for heterogeneous carbonaceous matter in soils, sediments and rocks. *Adv. Water resource.* , 25 (2002), pp. 985 – 1016.

ALEME, H. G. Determinação de parâmetros físico-químicos do óleo diesel a partir de curvas de destilação utilizando técnicas quimométricas. 2011. 174 p. Tese (Doutorado em Ciências-Químicas) – Instituto Federal de Minas. Belo Horizonte.

ALMEIDA, S. H; CORRÊA, O.A ; EID, J.G ; RIBEIRO, H.J ; CASTRO, D.A.R ; PEREIRA, M.S ; PEREIRA, L.M ; ANDRADE MÂNCIO, A ; SANTOS, M.C ; DA SILVA SOUZA, J.A ; BORGES, L. E.P ; MENDONÇA, N.M ; MACHADO, N.T. Production of biofuels by thermal catalytic cracking of scum from grease traps in pilot scale. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, March 2016, Vol.118, pp.20-33.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM D3174-04, Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal. ASTMInternational, West Conshohocken, PA, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM D445-12, Standard test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (and calculation of dynamic viscosity), ASTMInternational, West Conshohocken, PA, 2012.

APHA; AWWA; WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater. 20th edn, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA, 1998.

ARAZO, R.O., GENUINO, D.A.D., DE LUNA, M.D.G., CAPAREDA, S.C. Bio-oil production from dry sewage sludge by fast pyrolysis in an electrically-heated fluidized bed reactor Sustain. Environ. Res., 27 (2017), pp. 7-14.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7175: cal hidratada para argamassas. Rio de Janeiro: ABNT, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8160: Sistemas prediais de esgoto. Projeto e execução. Rio de Janeiro: ABNT, 1995.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004: Resíduos Sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7148: Petróleo e derivados de petróleo. Determinação da massa específica, densidade relativa e °API — Método do densímetro. Rio de Janeiro: ABNT, 2013.

P.K.; KALRA, N.; CHANDER, S.; PATHAK, H. InfoCrop: A dynamic simulation model for the assessment of crop yields, losses due to pests, and environmental impact of

agro-ecosystems in tropical environments. I. Model description. *Agricultural Systems*, Netherlands, v.89, p.1-25, 2006 a.

ASSUNÇÃO, F. P. C. Estudo do aproveitamento de lodo de esgoto através da rota de craqueamento térmico em escala de bancada. Trabalho de Conclusão de Curso. (Faculdade de Engenharia Sanitária e Ambiental). Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém. 2017.

ATKINS, P.W., JONES, L. *Princípios de Química: questionando a vida moderna o meio ambiente*. 3 ed. Guanabara Koogan, 2006.

ATIENZA-MARTÍNEZ, M., FONTS, I., LÁZARO, L., CEAMANOS, J., GEA, G. Fast pyrolysis of torrefied sewage sludge in a fluidized bed reactor, *Chem. Eng. J.* 259 (2015) 467–480.

ATIENZA-MARTÍNEZ, M., RUBIO, I., FONTS, I., CEAMANOS, J., GEA, G. Effect of torrefaction on the catalytic post-treatment of sewage sludge pyrolysis vapors using γ -Al₂O₃. *Chem. Eng. J.*, 308 (2017), pp. 264-274.

AOCS. 2009. *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society*. Champaign.

AZIZ, T., HOLT, L., KEENER, K., GRONINGER, J., DUCOSTE, J. Performance of grease abatement devices for removal of fat oil, and grease, *J. Environ. Eng.* 137 (1) (2011) 84- 92.

BAI, R., LIU, P., YANG, J., LIU, C., GU, Y. Facile synthesis of 2-Aminothiophenes using NaAlO₂ as an eco-effective and recyclable catalyst. *ACS Sus. Chem. Eng.*, 3 (2015), pp. 1292-1297.

BARROS, A.A.C., WUST, E., MEIER, H.F. Evaluate the waste fatty acid by scientific and technical study to obtain biodiesel. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.13, n.3, p.255-262. Rio de Janeiro, 2008.

BATAGLIA, O. C.; FURLANI, A. M. C.; TEIXEIRA, J. P. F.; FURLANI, P. R.; GALLO, J. R. Métodos de análise q A.O.C.S.- AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. Official methods and recommended practices., 4^a.ed. Champaign, 1989. p. irreg. Química de plantas. Campinas: Instituto Agronômico, 1983,48p. (Boletim Técnico, 78).

BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos–PNRS, prevê a elaboração do Plano Nacional de Resíduos Sólidos, 2010.

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

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

BETTIN, S. M. & FRANCO, D. Wagner. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em aguardentes. Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas, 25(2): 234-238, abr.-jun. 2005.

BENTSEN, N.S., JACK, M.J., FELBY, C., BJ Thorsen Energia , 69 (2014) , pp. 506 – 515.

BILLAUD, F., DOMINGUEZ, V., BROUTIN, P., BUSSON, C. Production of hydrocarbons by pyrolysis of methyl esters from rapeseed oil, J. Am. Oil Chem. Soc. 72 (1995) 1149–1154

BRIDGWATER, A.V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. Biomass and Energy, p.1 – 27, 2011.

BOUKHA, Z., FITIAN, L., LÓPEZHARO, M., MORA, M., RUIZ, R.J. SANCHIDRIÁN, J.C., BLANCO, G., CALVINO, J.J., CIFREDO, A.G., TRASABORES, S. Influence of the calcination temperature on the nano-structural properties, surface basicity, and catalytic behavior of alumina-supported lanthana samples. *J. Catal.*, 272 (2010), pp. 121-130.

BORGES, F. C. Estudo do processo termoquímico de biomassas com micro-ondas: pirólise rápida de biomassas residuais e microalgas. 132 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

BUZETZKI, E., SIDOROVÁ, K., CVENGROSOVÁ, Z., CVENGROS, J. Effects of oil type on products obtained by cracking of oils and fats, *Fuel Process. Technol.* 92. (2011) 2041–2047.

CAO, X.; HARRIS, W. Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation. *Biores. Technol.*, v.101, n.14, pp.5222-5228, 2010.

CAO, Y., Pawlowski, A., 2012. Sewage sludge-to-energy approaches based on anaerobic digestion and pyrolysis: brief overview and energy efficiency assessment. *Renew. Sust. Energy Rev.* 16, pages 1657-1665.

CANTRELL, K.B; HUNT, P.G; UCHIMYA, M; NOVAK, J.M; RO, K.S. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. *Bioresource Technology*, Oxford, v.107, pp.419-428, 2012.

CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A. & VALADARES, J.M.A.S. Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas. Campinas, Instituto Agronômico de Campinas, 1986. 94 pp. (Boletim Técnico, 106).

CAESB (2013). SIESG – Sistema de Esgotamento Sanitário. CAESB – companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal, Brasília, Brasil.

CARDOSO, A. S.; SERRA, J. C. V.; ZUKOWSKI, J. C.; VIEIRA, G. E. G. A utilização de Biodiesel em Motores de Combustão Interna: Aspectos Técnicos e Ambientais. *Biomassa & Energia*, Viçosa, MG. v. 4, n. 2, p. 163-172, Dez. 2011.

CARDOSO, P.N.D. Influência do uso de resíduos industriais nas propriedades mecânicas e reológicas de argamassas utilizadas na indústria da construção civil. Tese de Doutorado – Programa de pós-graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, Universidade Federal do Pará, 2018.

CARVALHO, M. B. Avaliação do processo de ativação física e da capacidade de adsorção da fração sólida obtida a partir da pirólise de lodo de esgoto digerido doméstico. 2012. 98 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia) – Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2012.

CARVALHO, M. B.; VIEIRA, G. E. G. Características e Utilização de Adsorvente Carbonoso Obtido em Processo de Pirólise a Partir de Lodo de ETE – Uma Revisão. *Biomassa & Energia*, Viçosa, v. 4, n. 2, p. 113-120, Dez. 2011.

CASTRO, G.F.L.A., SILVA, R.O., SCALIZE, S.P. Cenário da disposição do lodo de esgoto: uma revisão das publicações ocorridas no Brasil de 2004 a 2014. *Multi-Science Journal* 2015; 1(2):66-73.

CASTRO, R.A.D. ESTUDO DO PROCESSO DE PIRÓLISE DE SEMENTES DE AÇAI (Euterpe oleracea Mart.) PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS. Tese de Doutorado – Programa de pós-graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, Universidade Federal do Pará, 2019.

CAMPOS, J.R. (coord). Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo. Rio de Janeiro: ABES, 1999. 435 p.

CLARKE, O.B., SMITH, R.S. Review of "emerging" organic contaminants in sewage sludge and assessment of international research priorities for the use of sewage sludge. *Environ Int.*, 37 (2011), p. 226 – 247.

CHEW, T. L.; BHATIA, S. Effect of catalyst additives on the production of biofuels from palm oil cracking in a transport riser reactor. *Bioresource Technology*, v. 100, p.2540–2545, 2009.

CHRISTODOULOU, A., STAMATELATOU, K. Overview of legislation on sewage sludge management in developed countries worldwide. *Water Sci. Technol.*, 73 (2016), pp. 453-462.

CHEN, T., ZHANG, Y., WANG, H., LU, W., ZHOU, Z., ZHANG, Y., REN, L. Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge, *Bioresour. Technol.* 164 (2014). Pages 47–54.

CHEN, H., CHEN, D., HONG, L. Influences of activation agent impregnated sewage sludge pyrolysis on emission characteristics of volatile combustion and De-NO_x performance of activated char, *Appl. Energy* 156 (2015) 767–775.

CHEN, X., YANG, L., MYNENI, S.C.B., DENG, Y. Leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from sewage sludge-derived biochar. *Chemical Engineering Journal*. V. 373,2019, pp.840-845.

CHERNICHARO, C. A. L.; *Princípios do tratamento biológico de águas residuárias*, 1ª ed., DESA-UFMG: Belo Horizonte, 1997.

CHERNICHARO, Carlos Augusto de Lemos. *Princípio do tratamento biológico de águas residuárias*. 2ª. ed. Belo Horizonte: UFMG 2007.

CHERNICHARO, A.A.L., BRESSANI-RIBEIRO, T., GARCIA, G.B., LERMONTOV, A., PEREIRA, C.B., PLATZER, C.J., POSSETTI, G.R.C., LEITES, M.A.L.,

ROSSETO, R. Panorama do tratamento de esgoto sanitário nas regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste do Brasil: tecnologias mais empregadas. Revista DAE, v. 66, n. 213, p. 5-19, 2018.

COLINS, H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. *Fundamentos da cromatografia*, p.15. Campinas: Editora Unicamp, 2006.

CHIGOMBE, P; SAHA, B; WAKEMAN, R.J. Surface modification and characterization of a coal- based activated carbon. Carbon, v.43, n.15, pp.3132 – 3143, 2005.

COSTA, F., ALMEIDA, H.S., MACHADO, N., PEREIRA, L., MENDONÇA, N. BORGES, L. BIOCOMBUSTÍVEL VIA ROTA DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO-CATALÍTICO A PARTIR DO SABÃO DA GORDURA RESIDUAL DO RESTAURANTE UNIVERSITÁRIO, RU/UFPA. XXI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 2016.

CORRÊA, I. M. R. Estudo do processo de destilação do produto craqueado do óleo de palma (*Elaeis guineensis jacq*) em escala de bancada. 2011. 50 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.

CORRÊA, O.A. Produção de biocombustíveis em diferentes escalas via craqueamento térmico-catalítico de resíduos de caixas de gordura com catalisador Na_2CO_3 . Dissertação de mestrado – Programa de pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, 2015.

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

CONZ, R.F. Caracterização de matérias – primas e biochars para aplicação na agricultura – versão revisada com a resolução CoPGR 6018 de 2011. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba (2015). 132 pp.

DEBIRMAS, A. Diesel fuel from vegetable oil via transesterification and soap pyrolysis, *Energy Sources* 24 (2002) 835–841.

DEMIRBAS, A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 31, 466-487, 2005.

DEMIRBAS, A. Competitive liquid biofuels from biomass. *Applied Energy*, v. 88, 17-28, 2011.

DE OLIVEIRA et al. Caracterização físico-química de resíduos oleosos do saneamento e dos óleos e graxas extraídos visando a com versão em biocombustíveis. *Quim. Nova*, Vol. 37, No. 4, 597-602, 2014.

DE OLIVEIRA, R. M. Craqueamento termocatalítico de resíduos sólidos de caixas de gordura utilizando como catalisador a lama vermelha ativada. Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação de Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia. Instituto de tecnologia, Universidade Federal do Pará. Belém, 2019.

DEVI, P., SAROHA, A.K. Risk analysis of pyrolyzed biochar made from paper mill effluent treatment plant sludge for bioavailability and eco-toxicity of heavy metals, *Bioresour. Technol.* 162 (2014) 308–315.

DRECHSEL, P., QADIR, M., WICHELNS, D. *Wastewater: Economic Asset in an Urbanizing World* Springer (2015).

DOMÍNGUEZ, A.; MENÉNDEZ, J. A.; INGUANZO, M.; BERNAD, P. L.; PIS, J. J. Gas chromatographic–mass spectrometric study of the oil fractions produced by microwave-assisted pyrolysis of different sewage sludges. *Journal of Chromatography A*, v. 1012, p. 193–206, 2003.

DOMINGUÉZ, 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 (2006), pp. 1185-1193.

DOMÍNGUEZ, A.; MENÉNDEZ, J. A.; INGUANZO, M.; PIS, J. J. Investigations into the characteristics of oils produced from microwave pyrolysis of sewage sludge. *Fuel Processing Technology*, v. 86, p. 1007-1020, 2005.

DUCOSTE, J. J., KEENER, K. M., GRONINGER, J. W. and HOLT, L. M. (2008b) 'Fats, roots, oils, and grease (FROG) in centralized and decentralized systems', Water Environment Research Foundation: Alexandria, Virginia.

EPA – United States Environmental Protection Agency. Disponível em: <http://www.epa.gov>. Acesso em 12 de julho de 2019.

EUROTAST DATABASE: Sewage Sludge Production and Disposal from Urban Wastewater (2015). Acesso: 20 jul 2018.

NEYENS, E., BAEYENS, J. A review of thermal sludge pre-treatment processes to improve dewaterability. *J. Hazard. Mater.*, 98 (1–3) (2003), pp. 51-67.

ENDERS, A. et al. Characterization of biochars to evaluate recalcitrance and agronomic performance. *Bioresource technology*, v. 114, p. 644–653, 2012.

EDWARDS, M., OTHMAN, E., CROSSIN, S. Anaerobic co-digestion of municipal food waste and sewage sludge: a comparative life cycle assessment in the context of a waste service provision. *Bioresour. Technol.*, 223 (2017), pp. 237 – 249.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Análises químicas para avaliação da fertilidade do solo - Métodos Usados na Embrapa Solos. Documentos- Número 3. Outubro, 1998.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Manual de métodos de análise de solo / Centro Nacional de Pesquisa de Solos. – 2. Ed. rev. atual. – Rio de Janeiro (EMBRAPA-CNPS. Documentos; 1) 212p. : il. 1997.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais. Embrapa Monitoramento por Satélite. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 8 Campinas, 26 pp. : il. 2010.

FABA, L., DIAZ, E., ORDONEZ, S. Improvement on the catalytic performance of Mg-Zr mixed oxides for furfural-acetone aldol condensation by supporting on mesoporous carbons. *ChemSusChem*, 6 (2013), pp. 463-473.

FARIAS, E.A.; LELES, M.I.G.; IONASHIRO, M.; ZUPPA, T.O.; ANTONIOSI FILHO, N.R. 2012. Estudo da estabilidade térmica de óleos e gorduras vegetais por TG/DTG e DTA. *Eclética Química*, 27: 10-14.

FARZADKIA, M., BAZRAFSHAN, E. Lime stabilization of waste activated sludge *Health Scope*, 16 (2014), p. 17.

FAN, L., CHEN, P., ZHANG, Y., LIU, S., LIU, Y., WANG, Y., DAI, L., RUAN, R. 2017a. Fast microwave-assisted catalytic co-pyrolysis of lignin and low-density polyethylene with HZSM-5 and MgO for improved bio-oil yield and quality. *Bioresour Technol*, 225, 199-205.

FRANCISQUETO, L. D. O. S. Comportamento de Reatores UASB Frente a Variações Horárias de Vazão de Esgoto Sanitário. p. 178, 2007.

FERREIRA, C.C. Estudo sistemático do processo para obtenção e desacidificação das frações de gasolina verde, querosene verde e diesel verde via destilação fracionada. Dissertação de Mestrado – Programa de pós-graduação em engenharia química, Universidade Federal do Pará, Belém, 2016.

FELCA, A. T. A. Análise do Potencial Energético proveniente do lodo de esgoto produzido pelas Estações de Tratamento do Sul de Minas Gerais. 2016. 91 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Energia) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2016.

FENG, L., WANG, R., JIA, L., WU, H. Can biochar application improve nitrogen removal in constructed wetlands for treating anaerobically-digested swine wastewater? *Chemical Engineering Journal*, 1 January 2020.

FIGUEIREDO, F. A. B. Pirólise e gaseificação de casca de castanha de caju: avaliação da produção de gás, líquidos e sólidos. 96 f.. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

FIJALKOWSKI, K. et al. Occurrence changes of *Escherichia coli* (including O157: h7 serotype) in wastewater and sewage sludge by quantitation method of (EMA) real time—PCR *Desalin. Water Treat.*, v.52 (2014), pp. 3965-3972.

FYTILI, D.; ZABANIOTOU, A. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2008,12, 116–140.

FILIPPIS, P. D.; PALMA, L.D.; PETRUCCI, E.; SCARSELLA, M., VERDONE, N. Production and Characterization of Adsorbent Materials from Sewage Sludge by Pyrolysis. *Chemical Engineering Transactions*. Vol. 32, 2013.

FIGUEIREDO, C.C.D., CHAGAS, J.K.M., DA SILVA, J., PAZ-FERREIRO, J. Short-term effects of a sewage sludge biochar amendment on total and available heavy metal content of a tropical soil. *Geoderma*. v.344, 2019, pp.31-39.

FOGLER, H.S. *Elementos de Engenharia de reações Químicas*. Editora LTC, 4 ed.2009.

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

G.N. da Rocha Filho, D. Brodzki, G. Djéga-Mariadassou, Formation of alkanes, alkylcycloalkanes and alkylbenzenes during the catalytic hydrocracking of vegetable oils, *Fuel* 72 (4) (1993) 543–549.

GAO, N., LI, J., QI, B., LI, A., DUAN, Y., WANG, Z. Thermal analysis and products distribution of dried sewage sludge pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 105 (2014) 43–48

GAO, N., QUAN, C., LIU, B., LI, Z., WU, C., LI, A. Continuous pyrolysis of sewage sludge in a screw-feeding reactor: products characterization and ecological risk assessment of heavy metals, *Energy Fuels* 31 (2017) 5063–5072.

GASCÓ, G., BLANCO, CG., GUERREO, F., MÉNDEZ LÁZARO, A. M. A influência da matéria orgânica na pirólise de lodo de esgoto. *J. Anal. Appl. Pyrol.* , 74 (2005), pp. 413 – 420.

GASCO, G.; CUETO, M. J.; MÉNDEZ, A. The effect of acid treatment on the pyrolysis behavior of sewage sludges. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 80, n. 2, p. 496–501, 2007.

GASPERI, R. P. Caracterização de resíduos de caixas de gordura e avaliação da flotação como alternativa para o pré-tratamento. Dissertação de mestrado. EESC-USP, São Carlos, 2012.

GRAY *et al.*, 2014. M. Gray, MG Johnson, MI Dragila, M. Kleber Water abstraction in biochars: the roles of porosity and hydrophobicity. *Biomass Biomass*, 61 (2014), pp. 196 – 205.

GONÇALVES, R. F.; LIMA, M. R. P.; PASSAMANI, F. R. F. Características Físico – Químicas e Microbiológicas do lodo de lagoas. Capítulo 4. Departamento de Hidráulica e Saneamento. Universidade Federal do Espírito Santo, 1999, 79p.

GOLCHIN, A. et al. The effects of vegetation and burning on the chemical composition of soil organic matter in a volcanic ash soil as shown by ¹³C NMR spectroscopy: I whole soil and humic acid fraction. *Geoderma*, Amsterdam, v. 76, p. 155-174, 1997.

GODOY, Lucia Camilo de. A logística na destinação do lodo de esgoto. *Revista Científica On-line Tecnologia, Gestão e Humanismo*. Faculdade de Tecnologia de Guaratinguetá, São Paulo:Revista v.2, n.1, nov. 2013.

GUJER, W., ZEHNDER, A.J.B.1983.Conversion processes in anaerobic digestion. *Water Science and Technology* .v.15, p.127-167.

GRUBER, L. D. A.; DAMASCENO, F. C; CARAMÃO, E. B.; JACQUES, R. A.; GELLER, A. M.; de CAMPOS, M. C. V. Ácidos Naftênicos no Petróleo. *Química Nova*, V. 35, No. 7, pp. 1423-1433, 2012.

HIGASHIKAWA, F.S.; SILVA, C.A.; BETTIOL, W. Chemical and physical properties of organic residues. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.34, p.1743-1752, 2010.

HILSDORF, J. W.; de BARROS, N. D.; TASSINARI, C. A.; COSTA, I. *Química Tecnológica*. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

HOUDKOVÁ, I., BORÁN, J., UCEKAJ, V., ELSÄBER, T., STEHLÍK, P. Thermal processing of sewage sludge – II. *Applied Thermal Engineering*. v.28, Issue 16, 2008, pp. 2083-2088.

HONG, J., HONG, J., OTAKI, M., JOLLIET, O. Environmental and economic life cycle assessment for sewage sludge treatment processes in Japan. *Waste Manag.*, 29 (2009), pp. 696-703.

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

HOSSAIN, M.K.; STREZOV, V.; CHAN, K.Y. NELSON, P.F. Agronomic properties of wastewater sludge biochar and bioavailability of metals in production of cherry tomato (*Lycopersicon esculentum*). *Chemosphere*. 78:1167–1171 (2010).

HOSSAIN, M. K. et al. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. *Journal of environmental management*, v. 92, n. 1, pp. 223 – 228, 2011.

HUANG, X.; CAO, J.; SHI, P.; ZHAO, X.; FENG, X.; ZHAO, Y.; FAN, X.; WEI, X.; TAKARADA, T. Influences of pyrolysis conditions in the production and chemical composition of the bio-oils from fast pyrolysis of sewage sludge. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 110, p. 353–362, 2014.

HUMS, M. E., CAIRNCROOS, R. A., and SPATARI, S. (2016). Life-cycle assessment of biodiesel produced from grease trap waste. *Environ. Sci. Technol.*, 50, 2718–2726.

IEA. *World Energy Outlook (WEO) Publicações da IEA*, Paris, França (2017).

INTERNATIONAL BIOCHAR INITIATIVE. Standardized product definition and product testing guidelines for biochar that is used in soil. 2012. Acesso em: 10 de julho de 2019.

ILHENFELD, R. G. K. Riscos associados ao uso do lodo de esgoto. In: Andreoli Cleverton Vitorio; (Ed. Tec.). Programa de Pesquisa em Saneamento Básico PROSAB: Uso e Manejo de lodo de esgoto na agricultura. Curitiba. Sanepar, P.27-40. 1999.

J. Mabrouki *et al.* *Comptes Rendus Chimie*. Simulation of the rapid pyrolysis of Tunisian biomass raw materials for the production of. Vol. 19 (2016), pages 466-474.

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

JIN, J., LI, Y., ZHANG, J., WU, S., CAO, Y., LIANG, P., ZHANG, J., WONG, M.H., WANG, M., SHAN, S. Influence of pyrolysis temperature on properties and environmental safety of heavy metals in biochars derived from municipal sewage sludge, *J. Hazard. Mater.* 320 (2016) 417–426

JORDÃO, E.P; VOLSCHAN JR., I. Tratamento de esgotos em empreendimentos habitacionais. Brasília: CAIXA, 2009. 130 p.

JORDÃO, E.P e PESSÔA, C.A. Tratamento de Esgotos Domésticos. 7ª ed. Rio de Janeiro: ABES, 2014. 1087 p.

JUNMING, X., JIANCHUN, J., YUNJUAN, S., JIE, C. Production of hydrocarbon fuels from pyrolysis of soybean oils using a basic catalyst. *Bioresour. Technol.*, 101 (2010), pp. 9803-9806.

KANDEL, K., ALTHAUS, M.S., PEERAPHATDIT, C., KOBAYASHI, T., TREWYN, G.B., PRUSKI, M., SLOWING. Substrate inhibition in the heterogeneous catalyzed aldol condensation: a mechanistic study of supported organocatalysts. *J. Catal.*, 291 (2012), pp. 63-68.

KECHAGIOPOULOS P.N., VOUTETAKIS S.S., LEMONIDOU A.A., VASALOS I.A., Hydrogen production via steam reforming of the aqueous phase of bio-oil in a fixed bed reactor, *Energi Fuel* 20 (2006) 2155–2163.

KARACA, C.SOZEN, S.ORHON, D., OKUTAN, H.High temperature pyrolysis of sewage sludge as a sustainable process for energy recovery. *Waste Management* 78 (2018) 217

KELLER, C.T., ISABETTINI, S., VERBOEKEND, D., RODRIGUES, G.E., PÉREZ-RAMÍREZ, J. Hierarchical high-silica zeolites as superior base catalysts. *Chem. Sci.*, 5 (2014), pp. 677-684.

KOSOV, F.V., LAVRENOV, A.V., LARINA, M.O.L., ZAICHENKO, M.V. Use of Two-stage Pyrolysis for Bio-waste Recycling. v., 2016, *Chemical Engineering Transactions*, 50, 151-156.

KOOKANA, R.S.; SARMAH, A.K.; ZWIETEN, L.; VAN; KRULL, E.; SINGH, B. Biochar application to soil: agronomic and environmental benefits and unintended consequences. *Advances in Agronomy*, San Diego, v. 112, p. 103-143, 2011.

KONWER, D., TAYLOR, S.E., GORDON, B.E., OTVOS, J. W., E CALVIN, M. Liquid fuels from *Messua ferra* L. seed oil. *J. Am. oil Chem. Soc*, v 66, p.223- 226. 1989.

KROISS, H. *Water Sci Technol* (2004) 49 (10): 1-10.

KOKAR, O.M., ONAY, O., ACIKGOZ, C. Fast pyrolysis of linseed: product yields and compositions, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 71 (2) (2004) 417–429.

KNOTHE; G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Processing Technology*, V. 86 (10), p. 1059-1070, 2005.

KHIARI, B., MARIAS, F., ZAGROUBA, F., VAXELAIRE, J. Analytical study of the pyrolysis process in a wastewater treatment pilot station, *Desalination* 167 (2004) 39–47.

KARAYILDIRIM, T., YANIK, J., YUKSEL, M., BOCKHORN, H. Characterisation of products from pyrolysis of waste sludges. *Fuel*, 85 (2006), pp. 1498-1508

LANGUER, M. P. Estudo da produção de bio-óleo a partir da pirólise de lodos sanitários. Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 101p., 2015.

LEITE, A.T. Compostagem termofílica de lodo de esgoto: higienização e produção de biossólido para uso agrícola. Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo. Faculdade de Saúde pública. Programa de pós-graduação ambiente, saúde e sustentabilidade. São Paulo, 2015.

LEHMANN, J. et al. Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferralsol of the Central Amazon basin:fertilizer, manure and charcoal amendments. *Plant and Soil*, Netherlands, v. 249, p. 343-357, 2003.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. Biochar for environmental management: an introduction. In: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (Ed.). *Biochar for environmental management: science and technology*. London: Earthscan, 2009. pp.1-12.

LETTINGA G. *My Anaerobic Sustainability Story*, Lettinga Foundation, 2014.

Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010 que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências; e legislação correlata.

LI, L., QUAN, J., LIU, F., YU, S., XIE, C., ZHANG, B., GE, X. Liquid hydrocarbon fuels from catalytic cracking of waste cooking oils using basic mesoporous molecular sieves K₂O/Ba-MCM-41 as catalysts. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 1 (11) (2013), pp. 1412-1416.

Liu Y, Yang M, Wu Y, Wang H, Chen Y, Wu W (2011). Reducing CH₄ and CO₂ emissions from waterlogged paddy soil with biochar. *J Soils Sediments* 11:930–939

LI, X., CHEN, L., MEI, Q., DONG, B., DAI, X., DING, G., ZENG, Y.E. Microplastics in sewage sludge from the wastewater treatment plants in China. *Water Research*. v.142, (2018), pp75-851.

LISHAN, X., TAO, L., YIN, W., ZHILONG, Y., JIANGFU, L. Comparative life cycle assessment of sludge management: A case study of Xiamen, China. *Journal of Cleaner Production*. v.192, (2018), pp 354-363.

LIN, K.-H., NAI, N, ZENG, J.-Y., CHIANG, H.-L. Temperature influence on product distribution and characteristics of derived residue and oil in wet sludge pyrolysis using microwave heating, *Scie. Total Environ*. 584 (2017) 1248–1255.

LIMA, D. G., SOARES, V. C.D., RIBEIRO, E.B., CARVALHO, D.A., CARDOSO, E. C.V., RAISSI, F. C., MUNDIM, K.C., RUBIM, J. C., SUAREZ, P.A.Z. Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 71 (2) (2004) 987–996.

LHAMAS, D. E. L. et al. Estudo do Processo de Craqueamento Termocatalítico do Óleo de Palma (*Elaeis guineensis*) Neutralizado em Escala Semi-Piloto e Escala Laboratorial. In: 4° Simpósio Nacional de Biocombustíveis, 2011, Rio de Janeiro.

LI, L., QUAN, J., LIU, F., YU, S., XIE, C., ZHANG, B., GE, X. Liquid hydrocarbon fuels from catalytic cracking of waste cooking oils using basic mesoporous molecular sieves K₂O/Ba-MCM-41 as catalysts. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 1 (11) (2013), pp. 1412-1416.

LI, X., CHEN, L., MEI, Q., DONG, B., DAI, X., DING, G., ZENG, Y.E. Microplastics in sewage sludge from the wastewater treatment plants in China. *Water Research*. v.142, (2018), pp75-851.

LIU, Y.; YANG, M; WU, Y; WANG, H; CHEN, Y; WU, W .(2011). Reducing CH₄ and CO₂ emissions from waterlogged paddy soil with biochar. *J Soils Sediments* 11:930–939.

LIU,C; WANG, H; KARIM, A.M; SUN,J; WANG, Y. Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Chem Soc Rev*, 43 (22) (2014), pp. 7594-7623.

LIU, J., FU, J., NING, X., SUN, S., WANG, Y., XIE, W., HUANG, S., ZHONG, S. An experimental and thermodynamic equilibrium investigation of the Pb, Zn, Cr, Cu, Mn and Ni partitioning during sewage sludge incineration. *J. Environ. Sci. (China)*, 35 (2015), pp. 43-54

LIU,G., SONG, H., WU, J. Wu. Thermogravimetric study and kinetic analysis of dried industrial sludge pyrolysis, *Waste Manag.* 41 (2015) 128–133.

LOPES, A.S. Manual internacional de fertilidade do solo. Piracicaba: Potafós, 1998. 177p.

LOPES, M.H., ABELHA, P., LAPA, N., OLIVEIRA, J.S., CABRITA, I., GULYURTLU, I. The behaviour of ashes and heavy metals during the co-combustion of sewage sludges in a fluidised bed *Waste Manage.*, 23 (2003), pp. 859-870.

LONG, H.J., AZIZ, N.T., LOS REYES III, L.F., JOEL, J. Ducoste, Anaerobic co-digestion of fat, oil, and grease (FOG): a review of gas production and process limitations, *Process Saf. Environ. Prot.* 90 (2012) 231–245.

LORENZETTI, C., CONTI, R., FABBRI, D., YANIK, J. A comparative study on the catalytic effect of HZSM-5 on upgrading of pyrolysis vapors derived from lignocellulosic and proteinaceous biomass. *Fuel*, v.166, p. 446-452, 2016.

Lu H, Zhang W, Yang Y, Huang X, Wang S, Qiu R (2012) Relative distribution of Pb²⁺ + sorption mechanisms by sludge-derived biochar. *Water Res* 46:854–862.

LU, H., ZHANG, W., WANG, S., ZHUANG, L., YANG, Y., QIU, R. Characterization of sewage sludge-derived biochars from different feedstocks and pyrolysis temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 102 (2013) 137–143.

MADARI, B.E., T.J.F. CUNHA, E.H. NOVOTNY, D.M.B.P. MILORI, L. MARTIN NETO, V.M. BENITES, M.R. CAELHO & G.A. SANTOS. 2009. Matéria orgânica dos solos antrópicos da Amazônia (terra preta de índio). Suas características e papel na sustentabilidade da fertilidade do solo. Em: As terras pretas de índio da Amazônia: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas. Embrapa Amazônia Ocidental, Manaus. pp.172-188.

MARLOW, D.R., BOULAIRE, F., BEALE, D.J., GRUNDY, C., and MOGLIA, M. (2011). Sewer Performance Reporting: Factors That Influence Blockages. J. Infrastruct. Syst. 17, 42–51.

MASEK, O.; BROWNSORT, P.; CROSS, A.; SOHI, S. Influence of production conditions on the yield and environmental stability of biochar, Fuels 103. 2013. 151–155.

MANGRICH, A. S.; MAIA, C. M. B. F. & NOVOTNY, E. H. Biocarvão: as terras pretas de índios e o seqüestro de carbono. Ciência. Hoje, 47: 48-52, 2011.

MARLOW, D.R., BOULAIRE, F., BEALE, D.J., GRUNDY, C., and MOGLIA, M. (2011). Sewer Performance Reporting: Factors That Influence Blockages. J. Infrastruct. Syst. 17, 42–51.

MELO, W. J.; MARQUES, M. O.; MELO, V. P. O uso agrícola do biossólido e as propriedades do solo. In: Biossólidos na agricultura. Capítulo 12. Sabesp, Escola Politécnica-USP, ESALQ-USP/Nupegel, UNESP-Jaboticabal. São Paulo, 2001.

METCALF; EDDY. Desind of Facilities for the Treatment and Disposal of Sludge. In:Wastewater Engineering. New York, Mc Graw - Hill, 1991.

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

MENEZES, E. W.; SILVA, R.; CATALUÑA, R.; ORTEGA, R. J. C. *Effect of ethers and ether/ethanol additives on the physicochemical properties of diesel fuel and on engine tests. Fuel*, v. 85, pp. 815–822, 2006

MININNI, G., BLANCH, R.A., LUCENA, F., BERSELLI, S. EU policy on sewage sludge utilization and perspectives on new approaches of sludge management. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 22 (2015), pp. 7361-7374.

MOSTAFAZADEH, K.A., SOLOMATNIKOVA, O., DROGUI, P., TYAGI, D.R. A review of recent research and developments in fast pyrolysis and bio-oil upgrading. *Biomass Convers. Biorefin.*, 8 (2018), pp. 739-773.

MORETTO, E.; FETT, R. *Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos*. Ed. Varela, São Paulo, 1998, 150p.

MOTA, S. A. P. *Craqueamento Termo-catalítico de óleos vegetais em diferentes escalas de produção*. 2013. 332 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais). Universidade de Federal do Pará. Belém. 2013.

MOTA, S.A.P., MANCIO, A.A., LHAMAS, D.E.L., DE ABREU, D.H., DA SILVA, M.S., DOS SANTOS, W.G., DE CASTRO D.A.R., DE OLIVEIRA, R.M., ARAÚJO, M.E., BORGES, L.E.P., MACHADO, N.T. Production of green diesel by thermal catalytic cracking of crude palm oil (*Elaeis guineensis* Jacq) in a pilot plant, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 110 (2014) 1–11.

MONTEFRIO, M. J.; XINWEN, T.; OBBARD, J. P.; *Appl. Energy* 2010, 87, 3155.

NASCIMENTO, A. L.; SAMPAIO, R. A.; JUNIO, G. R. Z.; FERNANDES, L. A., CRUZ, S. F.; CARNEIRO, J. P.; DE LIMA, N. N. Atributos químicos do solo adubado com lodo de esgoto estabilizado por diferentes processos e cultivado com girassol. *Bioscience Journal*, v. 30, n.1, 2013.

NETO, F.F.G. Classificação de óleos vegetais utilizando voltametria de onda quadrada e métodos quimiométricos. 2008. 117 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa - PB 2008.

NÓBREGA, I. P. C. Efeitos do Biochar nas propriedades físicas e químicas do solo: Sequestro de carbono no solo. Dissertação de mestrado, Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa. 46 p. 2011.

Novak JM, Lima I, Xing B, Gaskin JW, Steiner C, Das KC, Ahmenda M, Rehrah D, Watts DW, Busscher WJ, Schomberg H (2009) Characterization of designer biochar produced at different temperatures and their effects on loamy sand. *Ann Environ Sci* 3:195–206.

NOVAK, J.M; BUSSCHER, W.J; LAIRD, D.L; AHMEDNA, M; WATTS, D.W.M.A.S. Niandou Impact of biochar amendment on fertility of a southeastern coastal plain soil. *Soil Science*, 174 (2) (2009), pp. 105-112.

NOVAIS, V. D. L. & ANTUNES, M. T. Vivá: química: volume 3: ensino médio. – Curitiba: Positivo, 2016.

NOVOTONY, E.H.; MAIA, C.M.B.F.; CARVALHO, M.T.M.; MADARI, B.E. Biochar: pyrogenic carbon for agricultural use – a critical review. *Rev Bras Cienc Solo*. 39:321–344, 2015.

OASMAA, A.; PEACOCKE, C. Properties and fuel use of biomass derived fast pyrolysis liquids – A guide. Finlândia: VTT Publications, 2010. 134 p.

OLIVEIRA, L. B.; ARAUJO, M. S. M.; ROSA, L. P.; BARATA, M.; LAROVERE, E. L.; *Renewable Sustainable Energy Rev*. 2008, 12, 883.

OLIVEIRA, M.R. Estudo da obtenção de biocombustíveis a partir da rota tecnológica de craqueamento utilizando carbonato de sódio e lama vermelha como catalisadores. 2013. Dissertação em Mestrado de Engenharia Química – Universidade Federal do Pará. Belém – PA.

ONAY, O., KOCKAR, O.M., 2004. Fixed-bed Pyrolysis of Rapeseed (*Brassica napus* L.). *Biomass Bioenergy* 26 (3), 289–299.

ONWUDIWE, N.; BENEDICT, O. U.; OGBONNA, P. E; EJIOFOR, E. E. Municipal solid waste and NPK fertilizer effects on soil physical properties and maize performance in Nsukka, Southeast Nigeria, *African Journal of Biotechnology*, Vol. 13(1), pp. 68-75, 1 January, 2014.

OOI, Y.S., ZAKARIA, R., MOHAMED, A., BHATIA, S. Catalytic Conversion of Palm Oil-Based Fatty Acid Mixture to Liquid Fuel. *Biomass and Bioenergy*. 2004; 27:477-484.

OLSZEWSKI et al., M.J. The effect of liming on antibacterial and hormone levels in wastewater biosolids. *J. Environ. Sci. Health Part A.*, 48 (2013), pp. 862-870.

ONWUDIWE, N.; BENEDICT, O. U.; OGBONNA, P. E; EJIOFOR, E. E. Municipal solid waste and NPK fertilizer effects on soil physical properties and maize performance in Nsukka, Southeast Nigeria, *African Journal of Biotechnology*, Vol. 13(1), pp. 68-75, 1 January, 2014.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE – OMS. Health guidelines for the use wastewater in agriculture and aquaculture. Technical Report Series 778. World Health Organization. Geneva, 1989.

PARNAUDEAU, V.; DIGNAC, M.F. The organic matter composition of various wastewater sludges and their neutral detergent fractions as revealed by pyrolysis GC/MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. v. 78, n. 1, p: 140-52. 2007.

PAVSIC, P., MLADENOVIC, A., MAUKO, A., KRAMAR, S., VONCINA, E., PAVSIC VRTAC K and BUKOVEC, P. 2014. Sewage sludge/biomass ash based products for sustainable construction. *Journal of Cleaner Production* 67, 117-124.

PECCIA, J., & WESTERHOFF, P. (2015). We Should Expect More out of Our Sewage Sludge. *Environmental Science and Technology*, 49(14), 8271-8276.

PEDROZA, M. M.; CHAVES C.A.; ARRUDA, M. G.; PEDROSA, A. L. Processo de pirólise de lodo residual para produção de biocombustíveis. In: Anais da 8ª. Jornada de Iniciação Científica e Extensão do Instituto Federal do Tocantins. Gurupi: IFTO, 2017.

PEDROZA, M. M.; VIEIRA, G. E. G.; SOUSA, J. F.; PICKLER, A. C.; LEAL, E. R. M.; MILHOMEN, C. C. Produção e tratamento de lodo de esgoto – uma revisão. *Revista Liberato, Novo Hamburgo*, v. 11, p. 147 - 157 jul. /dez. 2010.

PEREIRA, L. M. Estudo da influência do agente alcalinizante na qualidade do lodo higienizado oriundo de sistema de tratamento de esgoto sanitário multifamiliar visando à disposição agrícola - Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Pará. Instituto de tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil. Belém, 2013.

PEREIRA, L.M.; MENDONÇA, N. M.; CARVALHO, B. G. P.; PEREIRA, L. M.. Avaliação das concentrações de N, P, K e metais pesados no lodo de esgoto higienizado com Ca(OH)_2 , visando a disposição agrícola em solo da região Amazônica. In: 28º Congresso de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2015, Rio de Janeiro: ABES 2015. V. II.

PEREIRA, M. S. Estudo do Processo de Craqueamento Termocatalítico de Polímeros (Polietileno, Polipropileno e Poliestireno) para Produção de Combustível. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, Belém, 2016.

PEREIRA, M.A. Estudo do processo de craqueamento térmico-catalítico do sebo bovino para produção de biocombustível. Tese (Doutorado) – Universidade Federal

do Pará. Instituto de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, Belém, 2017.

PEREIRA, L. M. Estudo do processo de craqueamento de lodo de esgoto, em diferentes escalas, visando alternativas de aproveitamento - Tese de Doutorado, Universidade Federal do Pará. Instituto de tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia. Belém, 2019.

PRADO, C. M. R. "Produção e caracterização de biocombustíveis por craqueamento de óleos vegetais via catálise com bauxita". 2009. 137 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química, 2009.

PRADO, C.M.R., ANTONIOSI FILHO, N.R. Production and characterization of the biofuels obtained by thermal cracking and thermal catalytic cracking of vegetable oils, J. Anal. Appl. Pyrolysis 86 (2009) 338–347.

POKORNA E.; POSTELMANS N.; JENICEK P.; SCHREURS S.; CARLEER R.; YPERMAN J.. Study of bio-oils and solids from flash pyrolysis of sewage sludges. Fuel Journal, 88: 1344-1350, 2009.

PAVSIC, P., MLADENOVIC, A., MAUKO, A., KRAMAR, S., VONCINA, E., PAVSIC VRTAC K and BUKOVEC, P. 2014. Sewage sludge/biomass ash based products for sustainable construction. Journal of Cleaner Production 67, pages 117-124.

QUIRINO, R. L. Estudo do efeito da presença de alumina dopada com TiO₂ e ZrO₂ no craqueamento do óleo de soja. 2006. 58 f. Dissertação (mestrado em química – físico-química). Instituto de Química. Universidade de Brasília. Brasília. 2006.

RASRENDRA C.B., GIRISUTA B., VAN DE BOVENKAMP H.H., WINKELMAN J.G.M., LEIJENHORST E.J., VENDERBOSCH R.H., WINDT M., MEIER D., HEERES H.J., Recoveri ofacetic acid from an aqueous pirolisis oil phase bi reactive extraction usingtri-n-octilamine, 2011.

RATTON, A. R. Produção de hidrocarbonetos a partir do craqueamento de resíduos provenientes de caixa de gordura. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciências em Química) – Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, 2012.

RADHAKTISHAN, R., DO, M.D., JAENICKE, S., G-K, S.Y. ChuahPotassium phosphate as a solid base catalyst for the catalytic transfer hydrogenation of aldehydes and ketones. ACS Catal., 1 (2011), pp. 1631-1636.

Resolução CONAMA Nº 430 de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes complementam e alteram a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Diário Oficial da União. República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 16 maio 2011.

Resolução n.º 357, de 17 de março de 2005. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, 18 mar. 2005. Seção 1, p. 58-63.

Resolução nº 270, de 22 de setembro de 2005. Ministério da Saúde – Agência de Vigilância Sanitária. Diário Oficial da República Federativa do Brasil. 2005.

Report European Commission, 2009. Environmental, Economic and Social Impacts of the Use of Sewage Sludge on Land. Final Report Part II: Report on Options and Impacts. The report has been prepared by Milieu Ltd, together with partners WRc and Risk & Policy Analysts Ltd (RPA) for European Commission under Study Contract DG ENV.G.4/ETU/2008/0076r.

RIBEIRO, S.J.H. Estudo comparativo dos processos de separação na obtenção do biodiesel de óleo de palma bruto (*Elaeis guineensis*, jacq). 2014. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química – Programa de pós-graduação em engenharia química, Instituto de Tecnologia – Universidade Federal do Pará.

REN, N., TANG, Y., & Li, M. (2018). Mineral additive enhanced carbon retention and stabilization in sewage sludge-derived biochar. *Process Safety and Environmental Protection*, 115, 70–78. doi:10.1016/j.psep.2017.11.006.

RISSOLI, C.A. (2004). Estudo de parâmetros operacionais do reator UASB tratando esgoto doméstico e avaliação da biodegradabilidade do seu efluente. Dissertação de Mestrado, Publicação PTARH.DM –073/04, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 125p.

RIELING, Ronaldo de Castro; ZAMPAR, Rafael; NAVARRETE, Luis Pereira; SILVA, João Paulo Da. Efeito residual do lodo de esgoto na produção de mudas de espécies nativas para reflorestamento. *SaBios: Rev. Saúde e Biol.*, v.9, n.2, p.31-39, mai./ago., 2014.

ROSSMANN, Maike; VIEIRA, Danielle Biajoli; AVELAR, Fabiana Ferreira; MATOS, Antônio Teixeira de. Redução da viabilidade de ovos de helmintos em lodo de esgoto doméstico Caleado. *Engenharia na agricultura, viçosa - MG*, V.22 N.1, JANEIRO / FEVEREIRO 2014 43-49.

SÁNCHEZ, M. E.; MENÉNDEZ, J. A.; DOMÍNGUEZ, A.; PIS, J. J.; MARTÍNEZ, O.; CALVO, L. F.; BERNAD, P. L. Effect of pyrolysis temperature on the composition of the oils obtained from sewage sludge. *Biomass and Bioenergy*, Oviedo, V. 33, p. 933-940, Mar. 2009.

SANNOMIYA, T., KATO, H., 2004. Estado e tarefa na utilização de lamas de esgoto. *Saisei a Riyou*, 103, pp. 13-25.

SAMOLADA, M.C., ZABANIOTOU, A.A. Comparative assessment of municipal sewage sludge incineration, gasification and pyrolysis for a sustainable sludge-to-energy management in Greece, *Waste Manage. (Oxford)* 34 (2014) 411–420.

SANTOS, A. L. F. Produção de bio-óleo a partir do craqueamento térmico de gorduras residuais derivadas de biomassa animal e vegetal, 2007. Dissertação

(Mestrado em Química) – Instituto de Química. Universidade de Brasília. Brasília. 2007.

SCHWAB, A.W., DYKSTRA, G.J., SELKE, E., SORENSON, S.C., PRYDE, H. Diesel fuel from thermal decomposition of soybean oil, J. Am. Oil Chem. Soc. 65 (1988) 1781–1785.

SHEN L., ZHANG, D.-K. Pirólise em baixa temperatura de lodo de esgoto e lixo putrescível para produção de óleo combustível. Combustível, 84 (2005), pp. 809 - 815

SANTOS, A. L. F.; MARTINS, D. U.; IHA, O. K. et al. Agro-industrial residues as low-price feedstock for diesel-like fuel production by thermal cracking. Bioresource Technology. n. 101, p. 6157 – 6162, 2010.

SAMPAIO, A. (2013) Afinal, queremos ou não viabilizar o uso agrícola do lodo produzido em estações de esgoto sanitário? Uma avaliação crítica da Resolução CONAMA 375. Revista DAE, n. 193, p. 16-27.

SANG, O.Y., TWAIQ, F. T, R. ZAKARIA, A.R., MOHAMED, S., BHATIA. Biofuel production from catalytic cracking of palm oil, Energy Sources 25 (2003) 859–869.

SANTOS, W. G. Craqueamento termocatalítico do óleo de fritura residual. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Química). Universidade de Federal do Pará. Belém. 2013.

SANTOS, M.C. Estudo do processo de craqueamento termocatalítico da borra de neutralização do óleo de palma para produção de biocombustível. 2015. 241 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia) – Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.

SABER, M., NAKHSHINIEV, B., YOSHIKAWA, K. A review of production and upgrading of algal bio-oil, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* , v.58, p. 918-930, 2016.

SAMOLADA, M., ZABANIOTOU, A. Comparative assessment of municipal sewage sludge incineration, gasification and pyrolysis for a sustainable sludge-to-energy management in Greece *Waste Manag.*, 34 (2014), pp. 411-420.

SHEN, W., TOMPSETT, A.G., HAMMOND, D.K., XING, R., DOGAN, F., GREY, P.C., CONNER, C.W., AUERBACH, M.S., HUBER, W.G. Liquid phase aldol condensation reactions with MgO–ZrO₂ and shape-selective nitrogen-substituted NaY. *Appl. Catal. A*, 392 (2011), pp. 57-68.

SIEBIELSKA, I. Comparison of changes in selected polycyclic aromatic hydrocarbons concentrations during the composting and anaerobic digestion processes of municipal waste and sewage sludge mixtures. *Water Sci. Tech.*, 70 (2014), pp. 1617-1624.

SILVA, I. M. C. B. da. Métodos de preparação industrial de solventes e reagentes químicos: Hidróxido Sódio. *Revista virtual de química*. Vol. 4, número 1, 2012. Disponível em: <http://www.uff.br/rvg>. Acesso em: 20 de fevereiro de 2019. SILVA, F.C da. "Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes." Brasília: EMBRAPA Comunicação para transferência de tecnologia, 2009.

SILVA, M.S. Craqueamento termocatalítico do óleo de buriti (*mauritia flexuosa* L.), óleo de palma (*elaeis guineensis*) e sabões do óleo de buriti (*mauritia flexuosa* L). 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pará, 2011.

SOARES, M. R. (2004). Coeficiente de distribuição (kd) de metais pesados em solos do estado de São Paulo. 2004. 202p. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo. São Paulo: 2004.

SONAI, G. G. Ativação de adsorventes carbonosos para a remoção de corantes de efluentes têxteis. 151 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

SUAREZ, A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. *Química Nova*, v. 30, p. 667-676, 2007.

SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUES, J. P.; MELQUIZEDEQUE, B. A. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: Desafios tecnológicos para viabilizá-los. *Química nova*, v. 32, n. 3, 768, 2009.

SCHMIDT, M. W. I.; SKJEMSTAD, J. O. Carbon isotope geochemistry and nanomorphology of soil black carbon: black chernozemic soils in central Europe originate from ancient biomass burning. *Global Biogeochemistry Cycles*, Mainz, v. 16, p. 1123, 2002.

STEINER, C. et al. Long term effects of manure, charcoal and mineral fertilization on crop production and fertility on a highly weathered Central Amazonian upland soil. *Plant and Soil*, Berlin, v. 291, n. 1-2, p. 275-290, 2007.

STUMBORG, M., WONG, A., HOGAN, E. Hydroprocessed vegetable oils for diesel fuel improvement. *Bioresource Technology*, 5613-18, 1996.

SOHI, S. P.; KRULL, E.; LOPEZ-CAPEL, R.; BOL, A. Review of biochar and its use and function in soil. In: SPARKS, D. L. (Ed.). *Advances in Agronomy*. Burlington: Academic Press, v. 105, p.47-82, 2010.

SOUZA, M.A. Desemulsificação e Purificação de Resíduos Gordurosos Provenientes de Esgoto Doméstico. 122 p. Dissertação (Mestrado), Centro de Ciências Tecnológicas, Universidade Regional de Blumenau, FURB, Blumenau, 2003.

SCHWITALLA, D., REINMÖLLER, M., FORMAN, C., WOLFERSDORF, C., GOOTZ, M., BAI, J., GUHL, S., NEUROTH, M., MEYER, B. Ash and slag properties for co-gasification of sewage sludge and coal: An experimentally validated modeling approach. *Fuel Process. Technol.*, 175 (2018), pp. 1-9, 10.1016/j.fuproc.2018.02.026.

STORCK, S., BRETINGER, H., MAIER, W.F. Characterization of micro- and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis, *Appl. Catal. A: Gen.* 174 (1998) 137–146.

SRINIVASAN, P., Sarmah, A., Smernik, R., Das, O., Farid, M., Gao, W. *Science of the Total Environment* 512–513 (2015) 495–505.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SONG et al., 2014 D. Song, B.S. Robinson, R.H. Chan, V.Z. Marmarelis, I. Opris, R.E. Hampson, *et al.* Identification of functional synaptic plasticity from spiking activities using nonlinear dynamical modeling.

SOUZA, M. A.; *Dissertação de Mestrado, Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, Brasil, 2003.*

SOUZA, H. G. S.; MACHADO, N. T.; ALMEIDA, H. S.; PEREIRA, M. P. Caracterização do biochar obtido a partir do processo de craqueamento térmico e termocatalítico em escala piloto do lodo de esgoto oriundo da estação de tratamento de esgoto (ete) vila da barca através de análises físico-químicas e mev-eds. XII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica UFSCar – São Carlos – SP, 2017.

TANG, S., SHAO, N., ZHENG, C., YAN, F., ZHANG, Z. Amino-functionalized sewage sludge-derived biochar as sustainable efficient adsorbent for Cu(II) removal. *Waste Management*. v 90, 2019, pp. 17-28.

TEIXEIRA, L. F.; VIEIRA, G. E.; CORREIA, L. A. GOLEN, A. G. Rendimento dos produtos da pirólise de lodo de esgoto anaeróbico em reator de leito fixo em diferentes temperaturas. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Santa Catarina. Florianópolis: 2014.

TIAN, H; LI, C; YANG, SHAN. H. Alternative Processing Technology for Converting Vegetable Oils and Animal Fats to Clean Fuels and Light Olefins. Chinese Journal of Chemical Engineering, Volume 16, Issue 3, June 2008, pp. 394-400.

TRINH, T. N.; JENSEN, P. A.; DAM-JOHANSEN, K.; KNUDSEN, N. O.; SORENSEN, H. R.; Hvilsted, S. Influence of the pyrolysis temperature on sewage sludge product distribution, bio-oil, and char properties, Energy Fuels 27 (2013) 1419–1427.

TSUTYA M. et al. Biossólidos na agricultura. 1ª ed. 468 p. São Paulo: SABESP, 2001.

TYAGI, K.V., LO, S-L. Sludge: a waste or renewable source for energy and resources recovery. Renew. Sustain. Energy Rev., 25 (2013), pp. 708-728.

TU, Q., and McDONELL, B. E. (2016). Monte Carlo analysis of life cycle energy consumption and greenhouse gas (GHG) emission for biodiesel production from trap grease. J. Clean. Prod., 112, 2674–2683.

TWAIQ, F.A., ZABID, N.A.M., BHATIA, S. Catalytic conversion of palm oil to hydrocarbons; performance of various zeolite catalysts, Ind. Eng. Chem. Res. 38 (1999) 3230–3237

TWAIQ, F.A., MOHAMED, A.R., BHATIA, S. Liquid hydrocarbon fuels from palm oil by catalytic cracking over aluminosilicate mesoporous catalysts with various Si/Al ratios, Microporous Mesoporous Mater. 64 (2003) 95–107.

TWAIQ, FAROUQ, A. A., MOHAMAD, A. R., BHATIA, S. "Performance of composite catalysts in palm oil cracking for the production of liquid fuels and chemicals". Fuel Processing Technology, Vol. 85, N° 11, 2004, 1283-1300.

TYAGI, K.V., LO, S-L. Sludge: a waste or renewable source for energy and resources recovery. Renew. Sustain. Energy Rev., 25 (2013), pp. 708-728.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Test methods for evaluating solid waste. Vol. IA: Laboratory manual physical/chemical methods, SW 846, 3rd ed. U.S..Gov. Print. office, Washington, DC. 1995b.

US Environmental Protection Agency (2012) National Pretreatment Program: Controlling Fats, Oils, and Grease Discharges from Food Service Establishments, EPA-833-F-12-003, Office of Water.

UEMURA, Y., MATSUMOTO, R., SAADON, S., MATSUMURA, Y. A study on torrefaction of Laminaria japonica. Fuel Process. Technol., 138 (2015), pp. 133-138, 10.1016/j.fuproc.2015.05.016.

UZUN, B.B., PÜTÜN, E., PÜTÜN, E.A. Composition of products obtained via fast pyrolysis of olive-oil residue: effect of pyrolysis temperature, J. Anal. Appl. Pyrolysis 79 (1–2) (2007) 15–147.

VALDERRAMA, A. Biodegradación de residuos sólidos agropecuarios y uso del bioabono como acondicionador del suelo. 54f. Dissertação (Trabajo para optar al título de Especialista en Biotecnología). Universidad Pontificia Bolivariana, Escuela de Ingenierías, Medellín, 2013.

VAN HAANDEL, A. C.; LETTINGA, G. Tratamento anaeróbico de esgotos - Um manual para regiões de climas quentes. Campina Grande, Brasil.: Universidade Federal da Paraíba, 1994.

VIANA, M. M. (2013). Obtenção e utilização de produtos de pirólise do lodo de esgoto para adsorção de poluentes em meio aquoso. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Brasil, 199p.

VIEIRA, G. E. G. Fontes Alternativas de Energia – Processo Aperfeiçoado de Conversão Térmica. 2004. 185 p. Tese (Doutorado em Química Orgânica) – Instituto de Química. Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2004.

VIEIRA, G. E. G., PEDROZA, M. M., SOUSA, J. F. de, PEDROZA, C. M. O processo de pirólise como alternativa para o aproveitamento do potencial energético de lodo de esgoto – uma revisão. Revista Liberato, Novo Hamburgo, v. 12, n. 17, p. 01-106, jan./jun. 2011.

VERAS, T.S., IATA, R., NERIS, J.C e PACHECO FILHO, J.G.A. Estudo dos compostos nitrogenados e oxigenados obtidos a partir da pirólise térmica do lodo de esgoto anaeróbico coletado na ETE-Mangueira. Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ), XX., 2014. Anais eletrônicos, Florianópolis- Santa Catarina.

VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. Vol. 1. 3ª ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005. (Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias, n. I).

VIANA, M. M. (2013). Obtenção e utilização de produtos de pirólise do lodo de esgoto para adsorção de poluentes em meio aquoso. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Brasil, 199p.

WANG, M-Z., LEE, S-J., PARK, Y-J., WU, Z-C., YUAN, H-Z. Optimization of biodiesel production from trap grease via acid catalysis, Korean J. Chem. Eng. 25 (4) (2008) 670–674.

WANG, Z.Y., WANG, F., CAO, J.Q., Wang, J., 2010. Pyrolysis of pine wood in a slowly heating fixed-bed reactor: Potassium carbonate versus calcium hydroxide as a catalyst. *Fuel Process. Technol.* 91(8), 942-950.

WANG, S., GUO, Z., CAI, Q., GUO, L. Catalytic conversion of carboxylic acids in bio-oil for liquid hydrocarbons production. *Biomass Bioenergy*, 45 (2012), pp. 138-143.

WANG, Z.; ZHENG, P.; BAO, M.S.; BAI, L.Y. Study on passivation sewage sludge with coal fly ash. *Environ. Sci. Technol.* 2013, 36, 343–347.

WANG, D.X., LI, C.X., ZHANG, B., LIN, J.J., CHI, Q.Q., WANG, Y. Migration and risk assessment of heavy metals in sewage sludge during hydrothermal treatment combined with pyrolysis, *Bioresour. Technol.* 221 (2016) 560-567.

WANG, S., PERSSON, H., YANG, W., JONSSON, P. Pyrolysis study of hydrothermal carbonization-treated digested sewage sludge using a Py-GC/MS and a bench-scale pyrolyzer. *Rev Fuel.* 262 (2020) 116335.

WEI, F., CAO, J.P., ZHAO, X.Y., REN, J., GU, B., WEI, X.Y. Formation of aromatics and removal of nitrogen in catalytic fast pyrolysis of sewage sludge: a study of sewage sludge and model amino acids. *Fuel*, 218 (2018), pp. 148-154, 10.1016/j.fuel.2018.01.025.

WERTHER, T. O. Combustão de lodo de esgoto. *Prog. Energy Combust.* , 25 (1999), pp. 55 - 116

WILLIAMS, J. B., CLARKSON, C., MANT, C., DRINKWATER, A. and MAY, E. (2012) 'Fat, oil and grease deposits in sewers: Characterisation of deposits and formation mechanisms', *Water Research*, 46(19), 6319-6328.

WONG, H.N., LAW, L.P., LAI, H.S. Field tests on a grease trap effluent filter, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 4 (3) (2007) 345–350.

WILLIAMS, J.B. CLARKSON, C., MANT, C., DRINKWATER, A., MAY, E., 2012. Fat, oil and grease deposits in sewers: characterization of deposits and formation mechanisms. *Water Res.* 46(19), 6319 – 6328.

WIGGERS, R.V., ZONTA, R.G., FRANÇA, P.A., SCHARF, R.D., SIMIONATTO, L.E., ENDER, L., MEIER, F.H. Meier Challenges associated with choosing operational conditions for triglyceride thermal cracking aiming to improve biofuel quality. *Fuel*, 107 (2013), pp. 601-608.

WOLFF, E. SCHWABE, W. K. CONCEIÇÃO, S. V. Utilization of water treatment plant sludge in structural ceramics. In *Journal of Cleaner Production*. June 2014.

WOLFF, E. SCHWABE, W. K. CONCEIÇÃO, S. V. Utilization of water treatment plant sludge in structural ceramics. In *Journal of Cleaner Production*. June 2014.

WONG, H.N., LAW, L.P., LAI, H.S. Field tests on a grease trap effluent filter, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 4 (3) (2007) 345–350.

WONG, M. The role of sewage sludge biochar in methylmercury formation and accumulation in rice. *Chemosphere*. v. 218, 2019, pp.527-533.

XU, J.; JIANG, J.; ZHANG, T.; DAI, W. Biofuel Production from Catalytic Cracking of Triglyceride Materials Followed by an Esterification Reaction in a Scale-up Reaction. *Energy Fuels* .v.27, p. 255-261, 2013.

Q.L. Xie, P. Peng, S.Y. Liu, M. Min, Y.L. Cheng, Y.Q. Wan, Y. Li, X.Y. Lin, Y.H. Liu, P. Chen, R. Ruan, Fast microwave-assisted catalytic pyrolysis of sewage sludge for bio-oil production, *Bioresour. Technol.* 172 (2014) 162–168

XU, J.; JIANG, J.; ZHANG, T.; DAI, W. Biofuel Production from Catalytic Cracking of Triglyceride Materials Followed by an Esterification Reaction in a Scale-up Reaction. *Energy Fuels* .v.27, p. 255-261, 2013.

XU, Q., LIU, X., FU, Y., LI, Y., WANG, D., WANG, Q., LIU, Y., AN, H., ZHAO, J., WU, Y., LI, X., YANG, Q., ZENG, G. Feasibility of enhancing short-chain fatty acids production from waste activated sludge after free ammonia pretreatment: role and significance of rhamnolipid. *Bioresour. Technol.*, 267 (2018), pp. 141-148.

YANG, G., ZHANG, G., WANG, H. Current state of sludge production, management, treatment and disposal in China. *Water Res.*, 78 (2015), pp. 60-73.

YANG, G., XU, Q., WANG, D., TANG, L., XIA, J., WANG, Q., ZENG, G., YANG, Q., LI, X. Free ammonia-based sludge treatment reduces sludge production in the wastewater treatment process *Chemosphere*, 205 (2018), pp.484-492, 10.1016/j.chemosphere.2018.04.140.

YANG et al., 2018 P. YANG, P. ZHOU, Y. LI, C. QU, N. Zhang. Recent development in pyrolytic catalysts of oil sludge *Pet. Sci. Technol.*, 36 (2018), pp. 520-524.

YAN, S., DIMAGGIO, C., WANG, H., MOHAN, S., KIM, M., YANG, L., SALLEY, O.S., SIMON, Y.K. Catalytic conversion of triglycerides to liquid biofuels through transesterification cracking, and hydrotreatment processes. *Curr. Catal.*, 1 (2012), pp. 41-51.

YU, F., GAO, L., WANG, W., ZHANG, G., JI, J. Bio-fuel production from the catalytic pyrolysis of soybean oil over Me-Al-MCM-41 (Me = La, Ni or Fe) mesoporous materials. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 104 (2013), pp. 325-329

YOUSSEF, E.A., NAKHLA, G., CHARPENTIER, P.A. Oleic acid gasification over supported metal catalysts in supercritical water: hydrogen production and product distribution. *Int. J. Hydrogen Energy*, 36 (8) (2011), pp. 4830 – 4842.

ZAKER, A., CHENA, Z., WANG, X., ZHANG, Q. Microwave – assisted pyrolysis of sewage sludge: A review. *Fuel Processing Technology*, 187 (2019), pp. 84–104.

ZENG, J., XIAO, R., ZHANG, H., WANG, Y., ZENG, D., Z. Ma. Chemical looping pyrolysis-gasification of biomass for high H₂/CO syngas production. *Fuel Process. Technol.*, 168 (2017), pp. 116-122, 10.1016/j.fuproc.2017.08.036.

ZUO, W.; JIN, B.; HUANG, Y.; SUN, Y. LI, R.; JIA, J. Pyrolysis of high-ash sewage sludge in a circulating fluidized bed reactor for production of liquids rich in heterocyclic nitrogenated compounds. *Bioresource Technology*, v. 127, p. 44-48, 2013.

ZHANG Q., CHANG J., WANG T.J., XU I., Review of biomass pirolisis oil propertie sand upgrading research, *Energi Convers. Manage.* 48 (2007) 87–92.

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

ZHANG, J., LU, F., ZHANG, H., SHAO, L., CHEN, D., HE, P., 2015. Multiscale visualization of the structural and characteristic changes of sewage sludge biochar oriented towards potential agronomic and environmental implication. *Sci. Rep.* 5, 9406.

ZHANG, H., GAO, Z., AO, W., LI, J., LIU, G., FU, J., RAN, C., LIU, Y., KANG, Q., MAO, X., DAI, J. Microwave pyrolysis of textile dyeing sludge in a continuously operated auger reactor. *Fuel Process. Technol.*, 166 (2017), pp. 174-185.

ZHANG, J., WU, S., XU, Z., WANG, M., MAN, Y., CHRISTIE, P., LIANG, P., SHAN, S., WONG, M. The role of sewage sludge biochar in methylmercury formation and accumulation in rice. *Chemosphere.* v. 218, 2019, pp.527-533.

ZHAO, L. et al. Investigation on the mechanism of diffusion in mesopore structured ZSM-5 and improved heavy oil conversion. *Journal of Catalysis*, v. 258, n. 1, p. 228–234, 15 ago. 2008.

ZHU, R., WU, M., YANG, J. Mobilities and leachabilities of heavy metals in sludge with humus soil. Journal of Environmental Sciences. V.23, 2011, pp.247-254.

APÊNDICE I

Neste procedimento experimental foram pesados 5g de amostra em um erlenmeier de 50 mL com o auxílio de uma balança de precisão (QUIMIS, Q – 500 L210C). Em seguida foi adicionado neste erlenmeier, 10 ml de N-hexano para diluir. Após a diluição da amostra, adicionou-se nele aproximadamente 1 mL de fenolftaleína, em seguida foi realizada a titulação da amostra com a solução alcoólica de KOH (0,2 N) com o auxílio de uma bureta volumétrica até a viragem de cor (mudança para a cor rosa). Por fim, anotou-se o volume de KOH gasto na titulação. O cálculo para a determinação do índice de acidez foi realizado de acordo a Equação :

$$IA = \frac{fKOH * VKOH * 56,11}{ma}$$

Onde:

fKOH - Fator de correção da solução de KOH 0,1 M ;

VKOH - Volume de KOH gasto na titulação (mL) ;

ma - Massa da amostra (g).

APÊNDICE II

A análise da densidade absoluta da borra foi determinada segundo a metodologia oficial da ABNT NBR 7148. Neste procedimento experimental foi utilizado uma balança analítica (QUIMIS, Q – 500L210C) e um picnômetro de 10 mL (estabelecido pelo fabricante). Os dados obtidos do picnômetro foram: volume vazio e a pesagem do mesmo vazio e cheio de amostra. A análise foi realizada em duplicata, obtendo-se uma média dos valores como resultados. A Equação abaixo foi utilizada para determina a densidade (g/cm³).

$$\rho = \frac{(m_2 - m_1)}{V}$$

Onde:

ρ - densidade absoluta

m_2 - Massa do picnômetro cheio

m_1 - Massa do picnômetro vazio

V- Volume do picnômetro.

APÊNDICE III

A viscosidade é avaliada em viscosímetro capilar. Neste a viscosidade é medida pela velocidade de escoamento do líquido através de um capilar de vidro N° 300 ($\varnothing = 1,26$ mm). Neste aparato mede-se o tempo de escoamento do líquido entre duas marcas feitas no próprio dispositivo. O procedimento foi realizado de acordo com as seguintes etapas:

- Inserir as amostras no tubo capilar;
- Ambientar as amostras e o viscosímetro na temperatura de 40 °C;
- Medir o tempo de escoamento da amostra líquida no viscosímetro.

Foram feitas as contagens do tempo de escoamento em triplicata e a partir dos resultados se obteve a média aritmética dos mesmos. A viscosidade foi obtida a partir da média dos tempos do escoamento e, determinada pela Equação:

$$v = K (T - e)$$

Onde:

v – viscosidade cinemática (mm^2/s);

K – constante característica do viscosímetro;

T – tempo médio de escoamento da amostra (s);

e – correção da energia cinética para o valor do tempo.

APÊNDICE IV

DETERMINAÇÃO DE FERTILIDADE

I. Determinação de pH em água

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

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

II. Determinação de Carbono Orgânico (CO) e Matéria Orgânica (MO)

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

Procedimento:

- Tomar aproximadamente 20 g da amostra seca, triturar em gral e passar na peneira 80 mesh;
- Pesar 0,5 g da amostra triturada e colocar em erlenmeier de 250 mL;
- Adicionar 10mL (pipetados) da solução de dicromato de potássio 0,4N. Incluir um branco com 10 mL da solução de dicromato de potássio;

- Colocar um tubo de ensaio de 25 mm de diâmetro e 250 mm de altura cheia de água na boca do erlenmeier, funcionando este como condensador;
- Aquecer uma placa elétrica até a fervura branda, durante 5 minutos;
- Deixar esfriar e juntar 80 mL de água destilada, medida com proveta, 1 mL de ácido ortofosfórico e 3 gotas do indicador difenilamina;
- Titular com a solução de sulfato ferroso amoniacal 0,1N até que a cor azul desapareça, cedendo lugar a verde;
- Anotar o número de mililitros gastos.

Cálculo:

$$C \text{ (g/kg)} = (40 - \text{volume gasto} \times f \times 0,6)$$

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

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

$$\text{Matéria orgânica (g/kg)} = C \text{ (g/kg)} \times 1,274 \text{ volume}$$

III. **Determinação dos teores de macronutrientes (N, P, K, Ca, Mg)**

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

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

Procedimento:

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

Cálculo

$$N \text{ (g/kg)} = a - b$$

a = ml de ácido 0,01 N na amostra
b = ml de ácido da prova em branco

IV. Determinação de P e K

➤ **Extração com solução de mehlich1:**

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

Procedimento

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

V. Determinação de fósforo “disponível”

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

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

Procedimento:

- Pipetar, sem filtrar, 25 mL do extrato. Passar para recipiente plástico de aproximadamente 30 mL;

- Pipetar, exatamente, 5 mL desse extrato e colocar em erlenmeyer de 125 mL. Reservar o restante para determinação de K^+ e Na^+ ;
- Adicionar 10 mL de solução ácida de molibdato de amônio diluída;
- Juntar uma medida calibrada (± 30 mg) de ácido ascórbico em pó;
- Agitar durante um a dois minutos no agitador horizontal circular;
- Deixar desenvolver a cor durante uma hora;
- Efetuar a leitura da densidade ótica no fotocolorímetro, usando filtro vermelho, comprimento de onda de 660 nm. Anotar.

Cálculos

Preparo da reta de padrões

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

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

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

Assim, o cálculo do teor de fósforo assimilável na amostra é obtido convertendo-se a leitura efetuada no aparelho em mg de P/dm^3 de lodo através da reta padrão e de acordo com Equação 9:

$$\text{mg de P/dm}^3 \text{ na amostra} = \text{leitura} \times 10F_p$$

VI. Determinação de potássio trocável

➤ Método direto pelo fotômetro de chama.

Procedimento

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

Cálculos

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

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

Teor de potássio na amostra. Em razão da diluição de 1:10 na extração, as concentrações de K^+ nos padrões em mmol/L correspondem aos teores de potássio da amostra em $cmol/dm^3$. Assim, o cálculo do teor de potássio trocável na amostra é dado pela Equação 10:

$$\text{mg de } K^+/\text{dm}^3 \text{ na amostra} = \text{leitura} \times Fk \times 390$$

VII. Determinação de Ca e Mg

➤ Método complexométrico com o emprego do EDTA

Procedimento

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

Cálculos

O teor de $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ existente na amostra é dado pela Equação 11:

$\text{cmol}_e \text{ de } \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} / \text{dm}^3 \text{ da amostra} = \text{mL de}$ $\text{EDTA } 0,0125\text{M gastos na titulação}$

VIII. Determinação de cálcio trocável

➤ Método complexométrico com o emprego do EDTA e ácido calconcarbônico.

Procedimento

- Pipetar, sem filtrar, 25 mL do extrato. Passar para erlenmeyer de 125 mL;
- Adicionar 3 mL de KOH a 10% e uma medida calibrada (\pm 30mg) de ácido ascórbico;
- Adicionar uma medida calibrada (\pm 30 mg) do indicador ácido calconcarbônico + sulfato de sódio;

- Titular com solução de EDTA 0,0125M. A viragem se dá do vermelho intenso para o azul intenso. Verificar o número de mililitros gastos na titulação e anotar.

Cálculos

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

$$\text{cmol}_c \text{ de } \text{Ca}^{2+}/\text{dm}^3 \text{ da amostra} = \text{mL de EDTA } 0,0125\text{M gastos na titulação}$$

APÊNDICE V

Tabela 17 - Tempos de retenção e identificação dos picos no PLO Fase Oleosa – Experimento Lodo + Gordura + HZSM-5 (425°C).

PICO	COMPOSTO	FÓRMULA MOLECULAR	CAS NUMBER	T. R. ^a (min)	%ÁREA (wi)	Corr. ^b %
1	Nonano	C ₉ H ₂₀	111-84-2	3.846	0.705%	4.13%
2	Decano	C ₁₀ H ₂₂	124-18-5	5.188	1050%	6.15%
3	1-Undeceno	C ₁₁ H ₂₂	821-95-4	6.592	0.773%	4.53%
4	Undecano	C ₁₁ H ₂₄	1120-21-4	6.711	1.411%	8.27%
5	(Z)-3-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	7239-23-8	8.154	0.967%	5.67%
6	Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3	8.273	1.996%	11.70%
7	1-Trideceno	C ₁₃ H ₂₆	2437-56-1	9.683	1.762%	10.32%
8	Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	629-50-5	9.798	3.254%	19.07%
9	C1 -Hexadeceno	C ₁₆ H ₃₂	629-73-2	11.151	2.323%	13.61%
10	Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4	11.258	4.475%	26.22%
11	1- Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	13360-61-7	12.547	2.821%	16.53%
12	Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	629-62-9	12.648	12.610%	73.89%
13	17 - Ácido octadecínico	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	34450-18-5	13.715	1.291%	7.56%
14	(Z)-8-Hexadeceno	C ₁₆ H ₃₂	7320-37-8	13.777	1.775%	10.40%
15	1-Hexadecanol	C ₁₆ H ₃₄ O	36653-82-4	13.874	2.632%	15.42%
16	Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	544-76-3	13.964	4.710%	27.60%
17	8- Heptadeceno	C ₁₇ H ₃₄	257904-6	14.962	4.188%	24.54%
18	E-14-Hexadecenal	C ₁₆ H ₃₀ O	330207-539	15.027	9.274%	54.34%
19	1- Nonadecanol	C ₁₉ H ₄₀ O	1454-84-8	15.141	2.252%	13.20%
20	Heptadecano	C ₁₇ H ₃₆	629-78-7	15.227	17.067%	100.00%
21	Hexadecadenitrilo	C ₁₆ H ₃₁ N	629-79-8	17.756	16.329%	95.68%
22	(3E)Octadecenoato de metilo	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	56599-33-8	17.916	5.324%	31.20%
23	9-Octadecenamida	C ₁₈ H ₃₅ NO	3322-62-1	20.311	0.953%	5.59%
24	ácido trans-13-octadecénico	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	693-71-0	20.343	0.056%	0.33%

a - Tempo de retenção em minutos.

b – Correlação.

APÊNDICE VI

Tabela 18 - Tempos de retenção e identificação dos picos no PLO Fase Oleosa – Experimento Lodo + Gordura + HZSM-5 (450°C).

PICO	COMPOSTO	FÓRMULA MOLECULAR	CAS NUMBER	T. R. ^a (min)	%ÁREA (wi)	Corr. ^b %
1	Nonano	C9H20	111-84-2	3.848	0.642%	3.94%
2	Decano	C10H22	124-18-5	5.192	1045%	6.41%
3	Undecano	C11H24	1120-21-4	6.717	1368%	8.39%
4	Dodecano	C12H26	112-40-3	8.279	1987%	12.20%
5	1-Trideceno	C13H26	2437-56-1	9.693	1652%	10.14%
6	Tridecano	C13H28	629-50-5	9.802	3182%	19.53%
7	1-Tetradeceno	C14H28	1120-36-1	11.156	2049%	12.58%
8	Tetradecano	C14H30	629-59-4	11.260	4250%	26.09%
9	1-Pentadeceno	C15H30	13360-61-7	12.549	2537%	15.57%
10	Pentadecano	C15H32	629-62-9	12.646	12914%	79.26%
11	(Z)-8-Hexadeceno	C16H32	34303-81-6	13.783	1695%	10.40%
12	1-Hexadecanol	C16H34O	36653-82-4	13.878	2258%	13.86%
13	Hexadecano	C16H34	544-76-3	13.965	4257%	26.13%
14	8-Heptadeceno	C17H34	06/04/2579	14.963	3670%	22.53%
15	E-14-Hexadecenal	C16H30O	330207-53-9	15.026	9029%	55.42%
16	(Z)-3-Heptadeceno	C17H34	6765-39-5	15.141	1967%	12.07%
17	Heptadecano	C17H36	629-78-7	15.223	16292%	100.00%
18	Hexadecanenitrilo	C16H31N	629-79-8	17.750	13953%	85.64%
19	Heptadecanenitrilo	C17H33N	5399-02-0	17.914	5233%	32.12%
20	Octadecanenitrilo	C18H35N	638-65-3	20.472	9730%	59.72%
21	ácido 6-Octadecenóico	C18H34O2	112-80-1	20.624	0.291%	1.79%

a - Tempo de retenção em minutos.

b – Correlação.

APÊNDICE VII

Tabela 19 - Tempos de retenção e identificação dos picos no PLO Fase Oleosa – Experimento Lodo + Gordura + HZSM-5 475°C).

PICO	COMPOSTO	FÓRMULA MOLECULAR	CAS NUMBER	T. R. ^a (min)	% ÁREA (wi)	Corr. ^b %
1	O-xileno	C8H10	95-47-6	3.639	1220%	8.70%
2	Nonano	C9H20	111-84-2	3.846	0.423%	3.01%
3	Decano	C10H22	124-18-5	5.189	0.758%	5.40%
4	(E)-3-Undeceno	C11H22	1002-68-2	6.593	0.921%	6.56%
5	Undecano	C11H24	1120-21-4	6.712	1275%	9.09%
6	(Z)-3-Dodeceno	C12H24	7239-23-8	8.154	0.938%	6.69%
7	Dodecano	C12H26	112-40-3	8.273	1617%	11.52%
8	1-Trideceno	C13H26	2437-56-1	9.684	1606%	11.45%
9	Tridecano	C13H28	629-50-5	9.797	2491%	17.75%
10	1-Tetradeceno	C14H28	1120-36-1	11.151	1835%	13.08%
11	Tetradecano	C14H30	629-59-4	11.257	3056%	21.78%
12	1-Pentadeceno	C15H30	13360-61-7	12.546	1996%	14.23%
13	Pentadecano	C15H32	629-62-9	12.644	9566%	68.17%
14	ácido 17-Octadecinoico	C18H32O2	34450-18-5	13.714	0.948%	6.76%
15	2-Hexadecanol	C16H34O	14852-31-4	13.775	1205%	8.59%
16	1-Hexadecanol	C16H34O	36653-82-4	13.872	1907%	13.59%
17	Hexadecano	C16H34	544-76-3	13.961	2797%	19.93%
18	8-Heptadeceno	C17H34	257904-6	14.958	2837%	20.22%
19	E-14-Hexadecenal	C16H30O	330207-53-9	15.021	7130%	50.81%
20	2-methyl-, 1-Hexadecanol	C17H36O	2490-48-4	15.135	1675%	11.94%
21	Heptadecano	C17H36	629-78-7	15.219	12681%	90.38%
22	Hexadecanenitrilo	C16H31N	629-79-8	17.746	14031%	100.00%
23	Ester metílico, ácido hexadecanóico	C17H34O2	112-39-0	17.917	6419%	45.75%
24	9 - Ooctadecenamida	C18H35NO	3322-62-1	20.500	12605%	89.84%
25	Ácido 9-Hexadecenoico	C16H30O2	2091-29-4	20.669	5568%	39.68%
26	Z- ácido octadec-9-nóico	C18H34O2	112-80-1	20.766	2493%	17.77%

a - Tempo de retenção em minutos.

b – Correlação.

APÊNDICE VIII

Tabela 20 - Tempos de retenção e identificação dos picos no PLO Fase Oleosa – Experimento Lodo Térmico 450°C).

COMPOSTO	Fórmula molecular	CAS NUMBER	T. R. ^a (min)	% ÁREA (wi)	Corr. ^b %
1,3-dimetil-Benzeno	C8H10	108-38-3	3.503	2235%	17.96%
p-xileno	C8H10	106-42-3	3.602	1749%	14.06%
o-xileno	C8H10	95-47-6	3.869	2629%	21.13%
1-etil-3-metil- Benzeno	C9H12	620-14-4	4.238	1062%	8.54%
1,2,4-trimetil-Benzeno	C9H12	95-63-6	5.647	12440%	100.00%
1-cloro-2,3-dihidro-1H-Indeno	C9H9Cl	35275-62-8	6.058	1345%	10.81%
6,6-Dimetilcicloocta-2,4-dienona	C10H14O	91531-51-0	6.702	6852%	55.08%
3a, 4,7,7a-tetra-hidro,4,7-Metano-1H-inden-1-ol,acetato	C12H14O2	16327-40-	7.682	2910%	23.39%
(E) -2-Dodecen-1-al	C12H22O	20407-84-5	8.140	0.336%	2.70%
Naftaleno	C10H8	91-20-3	8.330	6572%	52.83%
Tridecano	C13H28	629-50-5	9.787	8855%	71.18%
Biciclo [4.4.1] undeca-1,3,5,7,9-pentaeno	C11H10	2443-46-1	10.073	2665%	21.43%
1-metil,naftaleno	C11H10	90-12-0	10.289	4731%	38.03%
2,6,10-trimetil-Tetradecano	C17H36	14905-56-7	11.247	4482%	36.03%
2-etil-Naftaleno	C12H12	939-27-5	11.523	5600%	45.01%
2-methyl, 1-Hexadecanol	C17H36O	2490-48-4	12.534	1517%	12.20%
Pentadecano	C15H32	629-62-9	12.631	2241%	18.02%
4,7,8-Trimetil-3,4-dihidro-1(2H)-naftaleno	C13H16O	30316-33-7	13.098	2694%	21.65%
2-Hexadecanol	C16H34O	14852-31-4	13.858	1343%	10.80%
2,6,10-Trimetiltetradecano	C17H36	14905-56-7	13.947	1390%	11.18%
2-Metilhexadecan-1-ol	C17H36O	2490-48-4	15.119	9127%	73.37%
Retinol	C20H30O	68-26-8	15.658	3833%	30.81%
2,6,10-trimetil-Tetradecano	C17H36	14905-56-7	16.403	1695%	13.62%
1,4-Di-hidro-1,4-etanoantraceno	C16H14	55431-80-6	16.808	4390%	35.29%
Hexadecanenitrilo	C16H31N	629-79-8	17.675	2659%	21.37%
9-metil-Antraceno	C15H12	779-02-2	18.202	4648%	37.36%

a - Tempo de retenção em minutos.

b – Correlação.

APÊNDICE IX

Tabela 21- Tempos de retenção e identificação dos picos no PLO Fase Oleosa – Experimento Lodo Térmico 425°C).

COMPOSTO	FÓRMULA MOLECULAR	CAS NUMBER	T. R. ^a (min)	% ÁREA (wi)	Corr. ^b %
p-Xileno	C8H10	106-42-3	3.622	2604%	19.81%
p-Xileno	C8H10	106-42-3	3.886	6359%	48.38%
1,2,4-trimetil-Benzeno	C9H12	95-63-6	5.676	8935%	67.97%
1,2,4-trimetil-Benzeno	C9H12	95-63-6	6.722	2296%	17.47%
3-metil-1H-Indeno	C10H10	767-60-2	7.814	7321%	55.69%
(E)-2-Dodecenal	C12H22O	20407-84-5	8.161	0.966%	7.35%
6-metil-Octadecano	C19H40	10544-96-4	8.282	0.610%	4.64%
Naftaleno	C10H8	91-20-3	8.374	9135%	69.49%
17-cloro-7-Heptadeceno	C17H33Cl	56554-79-1	9.701	0.365%	2.78%
1-metil-Naftaleno	C11H10	53607	10.336	11149%	84.81%
2,6,10-trimetil-Tetradecano	C17H36	11556	11.269	2468%	18.77%
1,3-dimetil-naftaleno	C12H12	575-41-7	12.025	5303%	40.34%
17-cloro-7-Heptadeceno	C17H33Cl	56554-79-1	12.560	0.785%	5.97%
2,6,10-trimetil-Tetradecano	C17H36	14905-56-7	12.652	1433%	10.90%
1-Isopropenilnaftaleno	C13H12	1855-47-6	12.887	6276%	47.74%
2,6,10-trimetil-Tetradecano	C17H36	14905-56-7	13.967	5901%	44.89%
2-Hexadecanol	C16H34O	14852-31-4	15.139	0.791%	6.02%
9-hexil - Heptadecano	C23H48	55124-79-3	15.218	0.947%	7.21%
3,7,11-trimethyl-1-Dodecanol	C15H32O	6750-34-1	15.550	2135%	16.24%
2,6,10-trimetil-Tetradecano	C17H36	14905-56-7	16.418	3282%	24.97%
1,4-Di-hidro-1,4-etanoantraceno	C16H14	55431-80-6	16.868	5672%	43.15%
1-metil-Antraceno	C15H12	610-48-0	18.273	2121%	16.14%
1,3-Difenil-3-metilciclopropeno	C16H14	86544-79-8	20.382	13145%	100.00%

a - Tempo de retenção em minutos.

b – Correlação.

APÊNDICE X

Tabela 22 - Tempos de retenção e identificação dos picos no PLO Fase Oleosa – Experimento Lodo + 5% de Ca (OH)₂ 475°C).

COMPOSTO	FÓRMULA MOLECULAR	CAS NUMBER	T. R. ^a (min)	% ÁREA (ωi)	Corr. ^b %
2-Decinol	C10H18O	4117-14-0	3,207	0,726	6,10
cis-2-(2-Hidroxietil) ciclohexanol	C8H16O2	40894-17-5	3,287	4,013	33,75
1,7,7-Trimetilbiciclo[2.2.1] heptano-2,5-diol	C10H18O2	10359-41-8	3,436	0,809	6,80
1,3- dimetil, Benzeno	C8H10	108-38-3	3,505	11,890	100,00
p-Xileno	C8H10	106-42-3	3,608	3,854	32,41
(E)-3-Undeceno	C11H22	1002-68-2	3,745	1,831	15,40
Nonano	C9H20	111-84-2	3,836	1,272	10,70
p-Xileno	C8H10	106-42-3	3,882	0,695	5,85
(E)-3-Undeceno	C11H22	1002-68-2	3,951	6,438	54,15
(1-metiletil)-Benzeno	C9H12	98-82-8	4,243	3,505	29,48
3-etil-2-metil Heptano	C10H22	14676-29-0	4,346	1,700	14,30
1,2-Epoxi-4-(epoxietil) ciclohexano	C8H12O2	106-87-6	4,443	0,526	4,42
3-Ciclohexeno-1-propanal	C9H14O	22858-74-8	4,666	1,504	12,65
6,6-Dimetil-2-norpineno-2-etanol	C11H18O	128-50-7	5,015	0,588	4,95
(E)-2-Dodecenal	C12H22O	20407-84-5	5,067	3,613	30,39
Decano	C10H22	124-18-5	5,181	1,718	14,45
2-Nitrohept-2-en-1-ol	C7H13NO3	104313-51-1	5,387	0,506	4,26
n-Ácido butírico 2-etilhexil éster	C12H24O2	25415-84-3	5,496	1,034	8,70
trans-2,8-p-Menta dien-1-ol	C10H16O	7212-40-0	5,668	3,221	27,09
6,6-Dimetil-2-metilenebiciclo[3.1.1]heptan-3-ol	C10H16O	6712-79-4	6,314	1,894	15,93
(E)-Tetradec-2-enal	C14H26O	51534-36-2	6,583	2,510	21,11
(2Z)-3,7-Dimetil-2-octenil 2-metilpropanoato	C14H26O2	-	6,703	1,673	14,07
Ácido Tetradecanil-3-óico	C14H24O2	55182-76-8	8,139	2,384	20,05
2,6,10 Tetradecano - trimetil-	C17H36	14905-56-7	8,260	2,149	18,07

1,13Tetradecadien3ona	C14H24O	58879-40-6	9,684	3,461	29,11
2,6,10 Tetradecano - trimetil-	C17H36	14905-56-7	9,793	4,080	34,31
2,2,6,7- Tetrametil,10- oxatriciclo[4.3.1.0(1, 6)]decan-5-ol	C15H20O2	28290-35-9	10,148	0,574	4,82
7-Isopropenil-6- metil-3-metilene-6- vinilhexahidro-1- benzofuran-2(3H)- ona	C15H20O2	28290-35-9	10,222	0,847	7,13
Acetohidrazide, 2-(1- naftil)-N-2-(2- hidroxibenzilideno	C19H16N2O2	157530-08-0	10,342	0,859	7,23
3,7,11-trimetil-1- Dodecanol	C15H32O	6750-34-1	11,143	2,426	20,41
3,7,11-trimetil-1- Dodecanol	C15H32O	6750-34-1	11,246	3,080	25,90
(E)-Hexadec-2-enal	C16H30O	22644-96-8	12,540	2,044	17,19
3,7,11-trimetil-1- Dodecanol	C15H32O	6750-34-1	12,631	3,259	27,41
17-cloro Heptadec-7- eno	C17H33Cl	56554-79-1	13,861	1,963	16,51
5,8-dietil-dodecano	C16H34	24251-86-3	13,947	2,772	23,31
cis-1-Cloro-9- octadeceno	C18H35Cl	16507-61-2	15,126	0,945	7,95
5,8-dietil-dodecano	C16H34	24251-86-3	15,206	2,094	17,61
3,7,11-trimetil-1- Dodecanol	C15H32O	6750-34-1	15,538	4,108	34,55
3,7,11-trimetil-1- Dodecanol	C15H32O	6750-34-1	16,413	1,289	10,84
13-Heptadecin-1-ol	C17H32O	56554-77-9	16,562	6,145	51,68

a - Tempo de retenção em minutos.

b – Correlação.

APÊNDICE XI

Tabela 23 - Tempos de retenção e identificação dos picos no PLO Fase Oleosa – Experimento Lodo + 10%% de Ca (OH)₂ 475°C).

COMPOSTO	FÓRMULA MOLECULAR	CAS NUMBER	T. R. ^a (min)	% ÁREA (wi)	Corr. ^b %
1,3-dimetil-Benzeno	C8H10	108-38-3	3.507	13.338%	93.13%
(E)-3-Undeceno	C11H22	1002-68-2	3.952	8.158%	56.96%
Decano	C10H22	124-18-5	5.177	4.580%	31.97%
1-metil-4- (1-metiletenil) -, trans-	C10H16O	7212-40-0	5.650	2.641%	18.44%
octa-hidro-1H-Cicloprop [c] inden-7-ol	C10H16O	94216-05-4	6.147	2.208%	15.41%
(E) -2-dodecenal	C12H22O	20407-84-	6.574	1.920%	13.41%
2,6,10-trimetil-Tetradecano	C17H36	14905-56-7	6.697	1.597%	11.15%
Tetraciclo [3.3.1.0.1 (3,9)] decan-10-ona	C10H12O	16492-06-1	7.714	3.403%	23.76%
E) -Hexadec-2-enal	C16H30O	22644-96-	8.135	1.357%	9.47%
2,6,10-trimetil-tetradecano	C17H36	14905-56-7	8.258	2.373%	16.57%
Acetato de (7-hidroxi-1,3,4,5,6,7-hexa-hidro-4a (2H) -naftalenil) metila	C13H20O3		9.306	5.933%	41.43%
Ácido E-9-tetradecenóico	C14H26O2	50286-30-1	9.675	3.307%	23.09%
2,6,10-trimetil-Tetradecano	C17H36	14905-56-7	9.784	2.821%	19.69%
Bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaeno	C11H10	2443-46-1	10.312	7.147%	49.90%
2,6,10-trimetil-Tetradecano	C17H36	14905-56-7	11.242	8.473%	59.16%
3-octil- cis-Ácido Oxiranedodecanóico	C22H42O3	3420-36-8	12.075	1.780%	12.43%
17-cloro-7-Heptadeceno	C17H33Cl	56554-79-	12.536	2.137%	14.92%
3,7,11-trimetil-1-Dodecanol	C15H32O	6750-34-1	12.633	4.705%	32.85%
Ácido 4,7-octadecadinóico, éster metílico	C19H30O2	18202-20-5	12.695	1.355%	9.46%
3,7,11-trimetil-1-Dodecanol	C15H32O	6750-34-1	13.946	6.446%	45.00%
3,7,11-trimetil-1-Dodecanol	C15H32O	6750-34-1	15.530	14.323%	100.00%

a - Tempo de retenção em minutos.

b – Correlação.

APÊNDICE XII

Tabela 24 - Tempos de retenção e identificação dos picos no PLO Fase Oleosa – Experimento Lodo + 15% de Ca (OH)₂ 475°C).

COMPOSTO	FÓRMULA MOLECULAR	CAS NUMBER	T. R. ^a (min)	% ÁREA (wi)	Corr. ^b %
4-hidroxi-4-metil-2-pentanona	C6H12O2	123-42-2	3.298	3156%	16.79%
Etilbenzeno	C8H10	100-41-4	3.521	14511%	77.19%
p-xileno	C8H10	106-42-3	3.886	6822%	36.29%
(1-nitroetil) -Benzeno	C8H9NO2	7214-61-1	4.247	1638%	8.72%
1,4-difenil-1-pentanona	C17H18O	72256-08-7	5.200	0.945%	5.03%
4-fenil-Ácido valérico	C11H14O2	16433-43-5	5.511	0.661%	3.52%
1,4-difenil-1-pentanona	C17H18O	72256-08-7	5.700	1630%	8.67%
éster metílico- Ácido 2,5-octadecadinóico	C19H30O2	57156-91-9	5.965	0.489%	2.60%
5,7-Dodecadiyn-1,12-diol	C12H18O2	74602-32-7	6.329	2240%	11.92%
1-metil-4- (1-metiletenil) -, trans-2-ciclohexen-1-ol	C10H16O	7212-40-0	6.753	2063%	10.97%
5-metileno-6- (1-metiletenil) -3-ciclohexen-1-ol	C10H14O	54274-41-8	7.094	0.428%	2.28%
1-metil-4- (1-metiletenil) -, trans- 2-ciclohexen-1-ol	C10H16O	7212-40-0	7.270	0.250%	1.33%
3a, 4,7,7a-tetrahidro-, acetato, 4,7-Metano-1H-inden-1-ol	C12H14O2	16327-40-5	7.953	4579%	24.36%
Triciclo [4.3.1.1 (3,8)] undecan-1-amina	C11H19N	31083-61-1	8.311	0.802%	4.27%
1,2-dihidro-, acetato,2-naftalenol	C12H12O2	132316-80-4	8.618	5388%	28.66%
4- (2,5-Dihidro-3-metoxifenil) butilamina	C11H19NO	77515-67-4	10.165	0.221%	1.17%
Biciclo [4.4.1] undeca-1,3,5,7,9-pentaeno	C11H10	2443-46-1	10.478	1790%	9.52%
11-fenil-10-Heneicoseno	C27H46	6703-78-2	11.315	2691%	14.32%
1,2,3,4-tetrahidro-2,5,8-trimetil-1-naftalenol	C13H18O	55591-08-7	12.067	2971%	15.81%
Acetato de 7-metil-Z-tetradecen-1-ol	C17H32O2	----	13.987	1658%	8.82%
, 17-cloro-7-heptadeceno	C17H33Cl	56554-79-1	15.555	16984%	14.32%
13-Heptadecin-1-ol	C17H32O	16-562	18.588	18797%	15.81%
1-Metil-3-fenil-1H-indeno	C16H14	22360-62-9	20.681	9285%	8.82%

a - Tempo de retenção em minutos.

b – Correlação.