



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE PALMAS
PÓS-GRADUAÇÃO *SCRICTO SENSU* EM AGROENERGIA**

CARLA SUÉLY PEREIRA MADEIRA

**OBTENÇÃO DE ECOCARVÃO DE PIRÓLISE DO LODO DE ESGOTO PARA
ADSORÇÃO DE POLUENTES EM MEIO AQUOSO**

**PALMAS – TO
2017**

CARLA SUÉLY PEREIRA MADEIRA

**OBTENÇÃO DE ECOCARVÃO DE PIRÓLISE DO LODO DE ESGOTO PARA
ADSORÇÃO DE POLUENTES EM MEIO AQUOSO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Tocantins como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Agroenergia. Área de concentração: Processos de obtenção de biocombustíveis, avaliação e aproveitamento de resíduos.

Orientadora: Dra. Gláucia Eliza Gama Vieira

**PALMAS – TO
2017**

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

M181o Madeira, Carla Suely Pereira .

Obtenção de ecocarvão de pirólise do lodo de esgoto para adsorção de poluentes em meio aquoso. / Carla Suely Pereira Madeira. – Palmas, TO, 2017.
71 f.

Dissertação (Mestrado Acadêmico) - Universidade Federal do Tocantins – Câmpus Universitário de Palmas - Curso de Pós-Graduação (Mestrado) em Agroenergia, 2017.

Orientadora : Glaucia Eliza Gama Vieira

1. Resíduos sólidos urbanos. 2. Ecocarvão de pirólise. 3. Adsorção de Poluentes. 4. Aproveitamento energético. I. Título

CDD 333.7

TODOS OS DIREITOS RESERVADOS – A reprodução total ou parcial, de qualquer forma ou por qualquer meio deste documento é autorizado desde que citada a fonte. A violação dos direitos do autor (Lei nº 9.610/98) é crime estabelecido pelo artigo 184 do Código Penal.

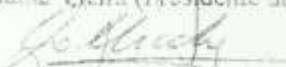
Elaborado pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFT com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).


CARLA SUÉLY PEREIRA MADEIRA

OBTENÇÃO DE ECOCARVÃO DE PIRÓLISE DO LODO DE ESGOTO PARA
ADSORÇÃO DE POLUENTES EM MEIO AQUOSO

COMISSÃO EXAMINADORA


Dr. Gláucia Eliza Gama Vieira (Presidente da comissão)


Dr. Eric Colicchio (examinador interno)


Dr. Donizete Xavier da Silva (Examinador externo - IFTO)

Data da Defesa: 06/11/2017

DEDICATÓRIA

À minha família por nunca me deixarem desistir dos meus sonhos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me dar saúde, força e luz quando tudo se tornava escuro, por me abençoar com sabedoria pra enfrentar e vencer mais esse desafio e por todo amor e cuidado, sem Ele jamais concretizaria esse sonho.

Ao meu pai **Carlos Otávio Pereira da Silva** por sempre me estender a mão e não medir esforços por me ajudar a concluir essa jornada.

À minha querida mãe **Sonia da Luz Madeira**, por me ensinar a ser paciente, por me tranquilizar nos momentos de desespero, por todas as orações e pelo cuidado intenso dedicado a mim, por sorrir e chorar junto comigo sempre.

Ao meu amado irmão **Osay Madeira Pereira** (*in memoriam*), por tudo que você significa em minha vida, por tudo que aprendi com você, por me ensinar a ser forte, não desistir sem tentar e pelo exemplo maravilhoso que me deixou.

As minhas queridas amigas: Thays Kelly, Dyhana Kelly, Aryana Penno, Juliana Costa e Flávia Fauro por todo apoio, incentivo e pelas orações, por estarem sempre ao meu lado, a parceria e ajuda de vocês foram essenciais nessa jornada, que Deus vos ilumine sempre.

À minha orientadora professora **Dr^a. Glaucia Eliza Gama Vieira**, pela paciência em me orientar e transmitir conhecimentos essenciais para conclusão dessa etapa e para meu desenvolvimento acadêmico e profissional, muito obrigada, as lições aprendidas levarei comigo para a vida.

Aos amigos do LEDBIO, em especial **José Fernandes, Ingrid Bazegio, Agemiro Junior, Leticia Miranda e Luana Fagundes**.

À Companhia de Saneamento do Tocantins, BRK AMBIENTAL por disponibilizar o lodo de esgoto da ETE Prata para realização deste trabalho e por confiar em nosso trabalho.

Aos professores do Mestrado em Agroenergia por todo conhecimento, respeito e confiança dedicados aos alunos para somar em nosso aprendizado.

Aos colegas de turma pela parceria e companheirismo durante este Mestrado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq pela bolsa concedida durante alguns meses de execução deste trabalho.

Aos professores Erich Collicchio e Donizete Xavier que gentilmente aceitaram avaliar e colaborar com para aprimoramento deste trabalho.

EPÍGRAFE

“Tudo posso nAquele que me fortalece”

Filipenses 4:13

RESUMO

O lodo de esgoto é um resíduo gerado em grandes quantidades nas ETE's devido ao aumento do número de esgotos tratados. Devido às limitações dos meios de descarte existentes deste lodo, pode representar um grave problema ambiental se não for disposto adequadamente. No Brasil a maior parte desse resíduo é enviada para aterros sanitários, reaproveitadas no setor agrícola ou incineradas. Este cenário leva a necessidade de rotas alternativas para o aproveitamento tecnológico desse resíduo, nesse contexto, o processo de pirólise representa uma tecnologia promissora e possui vantagens como a geração de subprodutos com valor agregado maior que o do lodo e produtos úteis, como os materiais porosos para adsorção de poluentes de meios aquosos e gasosos. Visando novas utilizações para o lodo de esgoto da ETE Prata, o presente trabalho teve como objetivo o estudo de sua pirólise para obtenção de ecocarvão e sua utilização como material adsorvente de poluentes (azul de metileno e tartrazina) em meio aquoso. Também foi estudado o potencial de uso energético do lodo e do ecocarvão obtidos por pirólise por meio da determinação de seus poderes caloríficos. Para sua utilização, o lodo recebido foi seco, triturado e homogeneizado. O processo de pirólise foi realizado em diferentes condições de temperatura (450°C – 550°C), taxa de aquecimento (10°C/min – 30°C/min) e tempo (60 min – 120 min) a fim de avaliar a melhor condição de processo para obtenção de maior rendimento de ecocarvão. Determinou-se a temperatura mais indicada para maior formação do biocarvão, obtendo-se o valor de 450°C. O biocarvão obtido foi caracterizado e passou por processo de adsorção física, logo após foi utilizado nos ensaios de adsorção de azul de metileno e de tartrazina em soluções aquosas. Os resultados mostraram bons coeficientes de remoção nos produtos da pirólise para o azul de metileno 98,7% (m/m) e capacidade de remoção adsortiva superior a encontrada para o carvão ativo comercial 76,53% (m/m) para tartrazina 98,83% (m/m). Quanto ao uso energético do ecocarvão, obteve-se um poder calorífico de 11,942 MJ.Kg⁻¹, indicando como combustível com poder calorífico similar ao do carvão mineral brasileiro utilizado em termoelétricas.

Palavras-chave: Adsorção, Tartrazina, Ecocarvão, Lodo de esgoto.

ABSTRACT

Sewage sludge is a residue generated in large quantities in the ETE's due to the increase in the number of sewage treated. Due to the limitations of existing disposal methods of this sludge, it can pose a serious environmental problem if not disposed of properly. In Brazil most of this waste is sent to landfills, reused in the agricultural sector or incinerated. This scenario leads to the need for alternative routes for the technological use of this residue, in this context, the pyrolysis process represents a promising technology and has advantages such as the generation of by-products with greater added value than sludge and useful products such as porous materials for the adsorption of pollutants from aqueous and gaseous media. Aiming at the new uses for the sewage sludge of the Silver ETE, the present work had the objective of the study of its pyrolysis to obtain ecocarbon and its use as adsorbent material of pollutants (methylene blue and tartrazine) in aqueous medium. The potential of energetic use of the sludge and the ecocarbon obtained by pyrolysis by means of the determination of its calorific powers was also studied. For their use, the sludge received was dried, ground and homogenized. The pyrolysis process was carried out under different temperature conditions (450°C - 550°C), heating rate (10°C / min - 30°C / min) and time (60 min - 120min) in order to evaluate the best process condition to obtain higher eco-coal yield. The most suitable temperature for the formation of the bio-carbon was determined, obtaining the value of 450 ° C. The obtained biocarbon was characterized and passed through a physical adsorption process, soon after it was used in the adsorption tests of methylene blue and tartrazine in aqueous solutions. The results showed good removal coefficients in the pyrolysis products for the methylene blue 98.7% (m/m) and adsorptive removal capacity higher than that found for commercial active charcoal 76.53% (m/m) for tartrazine 98 , 83% (m/m). As for the energy use of the ecocarbon, a calorific value of 11.942 MJ.Kg⁻¹ was obtained, indicating as fuel with calorific power similar to that of Brazilian coal used in thermoelectric plants.

Keywords: Adsorption, Tartrazine, Ecocarbon, Sewage sludge.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Configuração típica de uma estação de tratamento com reator UASB e FAD	21
Figura 2. Representação do processo de adsorção	26
Figura 3. Fórmula estrutural do azul de metileno.....	31
Figura 4. Fórmula estrutural do corante amarelo tartrazina	33
Figura 5. Vista aérea da ETE Prata.....	34
Figura 6. Fluxograma mostrando as etapas da metodologia deste trabalho	35
Figura 7. Lodo Recebido da ETE Prata	36
Figura 8. Lodo armazenado e identificado	36
Figura 9. Mufla utilizada na análise de sólidos voláteis e cinzas	37
Figura 10. Esquema da unidade de pirólise em escala laboratorial	40
Figura11. Sistema de ativação	41
Figura 12. Solução de azul de metileno em diferentes concentrações	43
Figura 13. Resultado da granulometria tartrazina.....	44
Figura 14. Representação dos valores experimentais	53
Figura 15. Superfície de resposta para a obtenção fração sólida a partir da pirólise de lodo de esgoto, com os fatores tempo e temperatura.....	54
Figura 16. Gráfico da curva de calibração para o teste de azul de metileno em espectrofotômetro	57
Figura 17. Gráfico da curva de calibração para o teste de tartrazina em espectrofotômetro...	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Ficha técnica do Azul de Metileno	31
Tabela 2. Ficha técnica do amarelo tartrazina	32
Tabela 3. Métodos e fórmulas para caracterização físico-química do lodo de esgoto digerido	36
Tabela 4. Fórmulas para calculo dos rendimentos dos produtos da pirólise de lodo de esgoto	40
Tabela 5. Níveis dos fatores empregados no planejamento experimental 2 ³ com ponto central no processo de pirólise termocatalítica de lodo de esgoto	44
Tabela 6. Planejamento fatorial 2 ³ utilizado no processo de pirólise termocatalítica de lodo de esgoto	45
Tabela 7. Teor de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo do lodo de esgoto.....	46
Tabela 8. Densidade, Poder calorífico e pH do lodo de esgoto	48
Tabela 9. Valores médios obtidos da análise elementar do lodo de esgoto	48
Tabela 10. Rendimento médio, composição elementar e poder calorífico dos extratos do lodo de esgoto	51
Tabela 11. Resultados do planejamento 2 ³ obtidos para os produtos obtidos no processo de pirólise termocatalítica de lodo de esgoto.....	51
Tabela 12. Analise de variância para produção de fração sólida a partir da pirólise de lodo de esgoto.....	52
Tabela 13. Coeficientes de regressão para fração sólida	52
Tabela 15. Análise elementar do ecocarvão de lodo de esgoto	55
Tabela 16. Resultado do teste de adsorção com azul de metileno	58
Tabela 17. Análise de variância da adsorção de azul do metileno nas concentrações de 1, 5 e 10 mg/L.....	58
Tabela 18. Teste de tukey para as médias de tratamento	59
Tabela 19. Resultado do teste de adsorção com tartrazina	60
Tabela 20. Análise de variância da adsorção de tartrazina nas concentrações de 5, 10 e 20 mg/L.....	61
Tabela 21. Teste de tukey para as médias de interação para adsorção	61

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANA - Agência Nacional de Águas

ASTM - American Society for Testing and Material

BEN - Balanço Energético Nacional

Å - Ångström

CFR - Code of Federal Regulations

COP - Conferência Mundial do Clima

CNUMAD - Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento

ETE - Estação de Tratamento de Esgoto

FAD – Flotação por ar dissolvido

LEDBIO - Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustíveis

MME - Ministério de Minas e Energia

NBR - Normas Técnicas Brasileiras

PCS - Poder Calorífico Superior

PCI - Poder Calorífico Inferior

RAFA - Reator Anaeróbico de Fluxo Ascendente e Manta de Lodo

UASB - Upflow Anaerobic Sludge Blanket

UFT – Universidade Federal do Tocantins

SÚMARIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	18
2.1	Objetivo Geral	18
2.2	Objetivos Específicos	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1	Biomassa	19
3.2	Geração de lodo nas estações de tratamento de esgoto - ETE's	19
3.3	Definição e composição do lodo de esgoto	21
3.3.1	Legislação sobre lodo de esgoto	22
3.4	Pirólise	23
3.5	Ativação	24
3.6	Adsorção	25
3.7	Lodo de esgoto como matéria-prima na produção de adsorventes	27
3.8	Adsorção de corantes em adsorventes provenientes do lodo de esgoto	27
3.9	Uso do lodo de esgoto como matéria-prima para obtenção de energia	29
3.10	Ecocarvão	29
3.11	Corantes	30
3.11.1	Azul de Metileno	30
3.11.2	Tartrazina	32
4	MATERIAL E MÉTODOS	33
4.1	Área de estudo	33
4.2	Fluxograma das etapas do trabalho	34
4.3	Preparo das amostras de lodo de esgoto	35
4.4	Análises imediatas do lodo de esgoto	36
4.4.1	Determinação do teor de umidade	37
4.4.2	Determinação do teor de voláteis	37
4.4.3	Determinação do teor de cinzas	37
4.4.4	Determinação do carbono fixo	38

4.5	Densidade do lodo de esgoto.....	38
4.6	pH do lodo.....	38
4.7	Poder calorífico superior do lodo e do ecocarvão ativado	38
4.8	Análise elementar do lodo, ecocarvão ativado e extrato de lodo	39
4.9	Extração sólido-líquido do lodo de esgoto por <i>soxhlet</i>	39
4.10	Aplicação da pirólise em reator de leito fixo em escala laboratorial.....	39
4.11	Ativação física do ecocarvão.....	40
4.12	Preparação do carvão ativado comercial	41
4.13	Teste de PH do ecocarvão ativado e carvão comercial	42
4.14	Condutividade elétrica do lodo e do ecocarvão.....	42
4.15	Testes de adsorção com azul de metileno.....	42
4.16	Testes de adsorção com tartrazina.....	43
4.17	Delineamento Experimental.....	44
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1	Análises imediatas do lodo de esgoto.....	46
5.2	Densidade, pH e poder calorífico Superior	47
5.3	Análise elementar do lodo de esgoto.....	48
5.4	Extração de sólido-líquido - <i>soxhlet</i> do lodo de esgoto.....	49
5.4.1	Análise elementar e poder calorífico dos extratos do lodo de esgoto.....	50
5.5	Rendimento dos produtos da pirólise.....	51
5.6.1	Influência dos parâmetros estudados no rendimento da fração sólida de lodo de esgoto.....	52
5.6	Caracterização do ecocarvão ativado	55
5.6.1	Análise elementar.....	55
5.6.2	pH.....	55
5.6.3	Condutividade elétrica.....	56
5.6.4	Poder calorífico	56
5.7	Ensaio de adsorção com azul de metileno	57
5.8	Ensaio de adsorção com tartrazina.....	59
6	CONCLUSÕES.....	63

7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64
---	----------------------------------	----

1 INTRODUÇÃO

O uso da biomassa como fonte renovável e sustentável de energia, permite diversificar a matriz energética nacional, além de reduzir a emissão de gases do efeito estufa. Uma biomassa de produção crescente que apresenta potencial energético é o lodo de esgoto o qual, devido a rápida urbanização e rígidas leis ambientais implementadas para o tratamento de esgoto nas recentes décadas, quantidades crescentes de lodo de esgoto tem sido gerado em todo mundo e isso deve continuar no futuro. Essa grande massa de produção de lodo vem incentivando nos últimos anos, a aplicação de tecnologias que visem o reaproveitamento do resíduo gerado para a produção de energia limpa. Uma das tecnologias aplicadas que vem conseguindo excelentes resultados é a pirólise (VIEIRA *et al.*, 2011).

A pirólise tem como produtos a fração oleosa (também conhecida como bio-óleo), a fração gasosa, a fração aquosa e a fração sólida (também conhecida como eco carvão), sendo este último o campo de trabalho neste estudo. O produto gerado de maior rendimento costuma ser o sólido carbonoso obtido no processo de pirólise, além de combustível, poderá ser aplicado, depois que ativado, na adsorção de poluentes gasosos e líquidos tais como, o sulfeto de hidrogênio, o dióxido de nitrogênio, fenol, tintura e mercúrio além da purificação, separação, armazenamento, produtos químicos e farmacêuticos (MOURA, 2015).

A produção de adsorventes carbonosos envolve dois passos principais: a carbonização da matéria prima carbonácea em temperaturas abaixo de 800°C, na ausência de oxigênio, e a ativação do material carbonizado (ROMBALDO, 2008; MOURA, 2015). Desta maneira todo material com alto teor de carbono pode ser convertido em adsorvente carbonoso. Durante a carbonização, a maior parte dos elementos como hidrogênio e oxigênio são eliminados como produto gasoso, no entanto, uma simples carbonização não dá ao produto alta capacidade de adsorção, pois sua estrutura porosa é pouco desenvolvida e apresenta baixa área superficial (AGRIFOLT *et al.*, 2013).

Esta estrutura porosa é ampliada durante o processo de ativação, que converte a matéria prima carbonizada em um material que contém um grande número de poros e distribuição aleatória de vários formatos e tamanhos de poros, dando assim uma alta área superficial para o carvão. Estes adsorventes podem ser obtidos por ativação com vapor d' água, dióxido de carbono, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, cloreto de zinco, dentre outros (RAFATULLAH *et al.*, 2010).

Adsorção é um processo de separação com importante aplicação na solução de problemas ambientais, principalmente para descontaminação de água ou ar poluído. Na

adsorção, as moléculas estão distribuídas e confinadas á superfície dos microporos da estrutura sólida. Assim somente os sólidos que contenham grandes áreas de superfície interna serão mais eficientes como adsorventes (SONAI, 2012).

Os corantes são elementos problemáticos na composição de efluentes industriais. Quando descartados nos recursos hídricos sem o devido tratamento, estes efluentes perturbam a vida aquática, reduzindo a capacidade de reoxigenação da água, dificultando a passagem de luz solar e, conseqüentemente, reduzindo a atividade fotossintética (FERREIRA, 2013). Sabe-se que corantes presentes em efluentes são muito difíceis de remover, uma vez que esses não são moléculas biodegradáveis, mas resistentes à digestão aeróbia e estáveis a agentes oxidantes (SIRINIVASAN; VIRARAGHAVAN, 2010).

A contaminação por corantes no meio ambiente gera problemas de cunho toxicológico e estético (RAFATULLAH *et al.*, 2010). O azul de metileno é um corante catiônico que pode ser lançado por várias indústrias como as têxteis, de papel, de plástico e exerce influência diretamente na coloração e turbidez da água, se lançado a corpos d'água sem o prévio tratamento, também é prejudicial à saúde humana e de animais, alguns destes malefícios são: dificuldade de respiração, náuseas, vômitos, sudorese profusa (TSUJI *et al.*, 2013).

A tartrazina, também conhecida como acid yellow 23 ou FD+C yellow 5 é um corante sintético com fórmula molecular $C_{16}H_7N_4Na_3O_9S_2$ e massa molecular $534,4 \text{ g.mol}^{-1}$. Estudos realizados mostram casos de reações alérgicas a tartrazina como asma, bronquite, rinite, náusea, urticária e dor de cabeça. O seu uso é proibidos em países europeus e no Brasil a tartrazina tem uso restrito, regulado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária, a ANVISA (VIANA, 2015).

Atualmente existe um crescente interesse pela utilização de adsorventes a baixo custo o que leva a reciclagem e a utilização de resíduos como o lodo de esgoto. A produção de adsorventes a partir do lodo de esgoto combina dois propósitos, o baixo custo e a reutilização de um resíduo crescente e problemático.

Nesse contexto, o presente trabalho mostra a capacidade de adsorção do biocarvão ativado, resultante da pirólise de lodo residual, frente a compostos orgânicos presentes em resíduos industriais. Para tanto, foi usado os corante Azul de metileno e Amarelo Tartrazina para a comprovação dessa capacidade adsortiva. Devido à eficiência da adsorção comprovada neste estudo, pode-se indicar o eco carvão como alternativa complementar ao tratamento dos efluentes industriais.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho objetiva avaliar o processo de pirólise de lodo de esgoto para obtenção de ecocarvão e sua utilização como material adsorvente de azul de metileno e tartrazina em meio aquoso.

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar, por meio da análise imediata, o Teor de Umidade, Sólidos Voláteis, Cinza e Carbono Fixo, do lodo de esgoto digerido proveniente de ETE;
- Avaliar o rendimento da extração em *Soxhlet* do lodo de esgoto digerido, proveniente de ETE com etanol e hexano;
- Analisar o processo de pirólise do lodo e determinação da temperatura mais indicada para maximização da formação de ecocarvão;
- Caracterizar por análise elementar (CNHS) o ecocarvão obtido de pirólise;
- Aplicar o processo de ativação no ecocarvão resultante do processo de pirólise;
- Realizar estudos da adsorção de azul de metileno e Tartrazina pelo ecocarvão produzido, comparando os resultados com uso de carvão ativo comercial;
- Realizar estudos do poder calorífico do lodo e do ecocarvão.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Biomassa

A biomassa compreende toda a matéria orgânica vegetal que é produzida através da fotossíntese, tais como: culturas e resíduos agroflorestais e a matéria orgânica contida nos rejeitos domésticos e industriais. A energia desses materiais tem origem nas transformações energéticas a partir da radiação solar. Esse potencial energético pode ser liberado através da queima direta por combustão da biomassa ou processada, com a geração de outras fontes energéticas mais adequadas tais como o álcool, o carvão vegetal e o bio-óleo (PEDROZA, 2011).

A biomassa consiste em elementos como carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, o enxofre está presente em menores proporções e alguns tipos de biomassa contêm também porções significativas em espécies inorgânicas (GUEDES *et al.*, 2010). Os produtos químicos obtidos, a partir de co-produtos e resíduos, são os que possuem maior potencial em agregar valor nas cadeias produtivas da biomassa (VAZ JÚNIOR, 2011).

O uso da biomassa como fonte renovável e sustentável de energia, quer como resíduos sólidos urbanos, efluentes industriais ou comerciais e resíduos rurais, permite diversificar a matriz energética nacional, além de reduzir a emissão de gases do efeito estufa. Portanto, a agroenergia trata do conjunto de produtos derivados da biomassa - produzidos ou liberados pela atividade humana ou animal – em fontes energéticas (CARNEIRO, 2012; REGO, 2016).

Uma biomassa de produção crescente que apresenta potencial energético é o lodo de esgoto o qual, devido a rápida urbanização e rígidas leis ambientais implementadas para o tratamento de esgoto. A quantidade crescente de lodo gerado em todo mundo vem incentivando a aplicação de tecnologias que visem o reaproveitamento do resíduo gerado (MOURA, 2015). Assim, o processo de pirólise tem sido muito utilizado para geração de energia e outros produtos úteis a partir de diversos resíduos, muitos dos quais, potenciais poluidores ambientais, como é o caso do lodo de esgoto.

3.2 Geração de lodo nas estações de tratamento de esgoto - ETE's

O esgoto produzido nas indústrias, comércio e residências tem como destino uma Estação de Tratamento de Esgoto. Dependendo do nível de tratamento adotado nas ETE's,

podem-se remover as cargas poluentes do esgoto através de processos físicos (sedimentação, flutuação), químicos (coagulação, floculação) ou biológicos, devolvendo ao ambiente o produto final, efluente tratado, em conformidade com os padrões exigidos pela legislação ambiental (CAESB, 2015). Em decorrência do tratamento dos esgotos ocorre à geração de subprodutos, como material gradeado, areia, espuma, entretanto o lodo de esgoto é o que se apresenta em maior quantidade. A disposição final deste lodo digerido gerado nas ETE's é um grande problema ambiental e sanitário para as empresas de saneamento, públicas ou privadas (BOECHAT *et al.*, 2014).

O Sistema de tratamento de efluentes utilizado na ETE PRATA da cidade de Palmas-TO é um sistema composto por Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente (UASB) + Flotação. O sistema de esgotamento sanitário de Palmas atende apenas a sede municipal, representando 50,3% da população urbana do município, sendo que, deste montante, 100% do volume coletado é tratado (PALMAS, 2017).

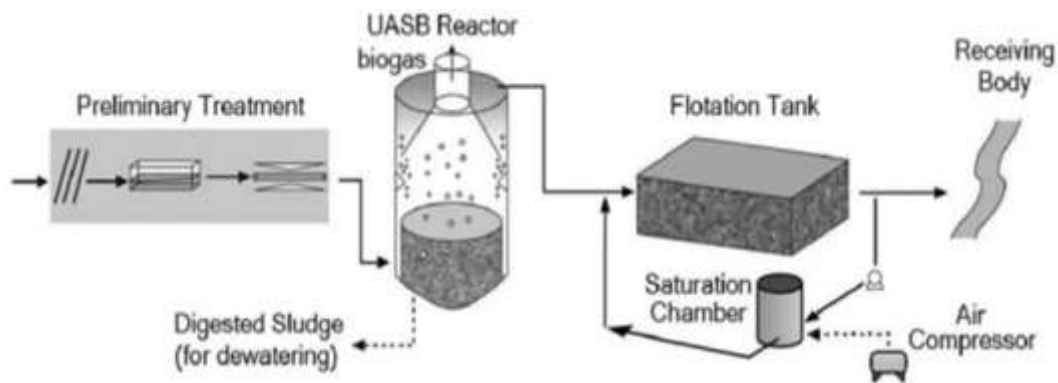
O UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*), também denominado Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente e Manta de Lodo (RAFA), foi desenvolvido para ser empregado no processo de tratamento de despejos contendo baixas e médias concentrações de matéria orgânica solúvel. No entanto, bons resultados também vêm sendo obtidos no tratamento de despejos mais complexos, contendo altas concentrações de matéria orgânica, inclusive em temperaturas mais elevadas (BARREIRA, 2011).

A desvantagem do reator UASB consiste na sua baixa eficiência de remoção de patógenos e nutrientes, devido ao seu baixo tempo de detenção hidráulica no reator. Por isto, é muito usado em combinação com outros tratamentos, obtendo um efluente de boa qualidade higiênica para ser devolvido ao corpo hídrico (COLEN, 2011).

A flotação por ar dissolvido (FAD) é reconhecida por ser uma forma de tratamento primário, econômico e efetivo como método de recuperação e remoção de sólidos, cargas orgânicas, óleos e graxas (FRANÇA *et al.*, 2004; DE NARDI *et al.*, 2008; JAYATHILAKAN *et al.*, 2012). Geralmente, o sistema FAD é composto por uma câmara de saturação de ar, um compressor, um tanque de flotação e um raspador de materiais flotados na superfície (CREAMER *et al.*, 2010; MANAGO *et al.*, 2017). A Figura 1 apresenta a ilustração do funcionamento de uma ETE, sendo composto por tratamento primário (grade, caixa de areia e caixa de gordura), secundário com um reator RAFA (Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente) ou UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) e terciário com flotação por ar dissolvido. Após

os tratamentos, o lodo segue para o leito de secagem, e o efluente final é lançado no corpo hídrico, localizado nas proximidades da ETE.

Figura 1. Configuração típica de uma estação de tratamento com reator UASB e FAD.



Fonte: Chernicharo, (2006).

3.3 Definição e composição do lodo de esgoto

O lodo de esgoto é o resíduo gerado quando a água é tratada nas Estações de Tratamento de Esgotos. É constituída por um mistura heterogênea complexa de orgânicos (compostos orgânicos não digeridos, tais como, celulose, lipídios, bactérias mortas e microorganismos) e materiais inorgânicos. A composição e as características do lodo dependem de vários fatores, como a origem das águas residuais, o tipo de tratamento de estabilização do lodo, o tempo e as condições de armazenamento do lodo de esgoto e os agentes coagulantes utilizados. Além disso, os tratamentos nas Estações de Tratamento de Esgotos não são padronizados, ainda que se utilize o mesmo tratamento, alguns parâmetros podem mudar como o agente de floculação ou a temperatura de estabilização do lodo de esgoto, o que implica uma mudança na composição do lodo de esgoto (FONTES *et. al.*, 2012). O lodo de esgoto tem sido amplamente estudado como potencial matéria-prima para obtenção de biocombustíveis, produtos químicos e adsorventes (SILVA, 2012; VIEIRA, *et al.*, 2012).

Essa grande produção de lodo vem incentivando, nos últimos anos, a aplicação de tecnologias que visem o reaproveitamento do lodo residual gerado (VIEIRA *et al.*, 2011). Entre essas tecnologias é importante destacar a pirólise, a qual é continuamente foco de estudos em vários países. O lodo de esgoto é uma das diversas matérias-primas que podem ser

utilizadas para a produção de ecocarvão (HOSSAIN *et al.*, 2011). A transformação do lodo de esgoto em ecocarvão elimina os patógenos e torna sua aplicação mais segura (DEVI & SAROHA, 2013).

A composição química é a característica mais complexa do lodo, pois é constituído por uma grande variedade de grupos funcionais (ácido, álcool, amina, amida, nitrila, cetona, hidrocarbonetos, entre outras). Essas estruturas orgânicas possuem potencial energético elevado e podem ser recuperadas em processos térmicos. Deste modo, o tratamento adequado e as possibilidades de disposição do lodo estão relacionados com a sua composição química, física e biológica (VIEIRA, 2004).

3.3.1 Legislação sobre lodo de esgoto

A Agenda 21, estabelecida após a realização da Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento - CNUMAD, em 1992 no Rio de Janeiro (ECO-92), trouxe a relevância ambiental, econômica e social sobre a correta administração e sobre gerenciamento dos resíduos de saneamento.

Em 1993 baseando-se no código americano Code of Federal Regulations - CFR de 1993, o Brasil começou a estabelecer suas normas técnicas e regulamentos para uso e gestão do lodo. A Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT reformulou o conjunto de normas brasileiras, padronizando em nível nacional, os procedimentos e diretrizes a serem adotados no gerenciamento dos resíduos sólidos, incluindo neste grupo as diretrizes de classificação e caracterização de resíduos de Estações de Tratamento de Água e Esgoto (COSTA, A. N.; COSTA, A. F. 2011). Surgiram desse conjunto de normas a NBR 10004/2004 que trata da classificação dos resíduos sólidos, a NBR 10005/2004 que trata do procedimento para lixiviação de 39 resíduos, a NBR 10006/2004 que trata do procedimento para solubilização de resíduos e a NBR 10007/2004 que trata do procedimento para amostragem de resíduos.

A Lei 11.445, foi criada em 5 de janeiro de 2007, e trouxe as diretrizes nacionais para que o país alcance a universalização dos serviços de saneamento básico, contribuindo para reforçar as exigências sobre tratamento de efluentes enfatizando a questão do saneamento, uma vez que existia um déficit de acesso ao esgotamento sanitário no Brasil. Assim seu principal foco foi estabelecer as diretrizes nacionais para o saneamento e para a política

federal de saneamento, nos seus quatro componentes: abastecimento de água; esgotamento sanitário; manejo de resíduos sólidos; e manejo de águas pluviais.

A Política Nacional de Resíduos Sólidos - Lei nº 12.305, prevê a redução de resíduos sólidos urbanos úmidos dispostos em aterros sanitários e direciona a responsabilidade da destinação ambientalmente adequada aos geradores dos resíduos. A utilização dos aterros sanitários será apenas para resíduos últimos, ou seja, aqueles que não são passíveis de nenhuma forma de reuso ou reciclagem. O art. 36, alínea V, deixa claro que o titular dos serviços públicos de limpeza urbana e manejo de resíduos sólidos será responsável por “implantar sistema de compostagem para resíduos sólidos orgânicos e articular com os agentes econômicos e sociais formas de utilização do composto produzido” (BRASIL, 2010).

O objetivo do tratamento dos resíduos sólidos é modificar suas características, como quantidade e toxicidade, de forma a diminuir os impactos sobre o meio ambiente e a saúde pública. As alternativas tecnológicas são aplicadas de acordo com as características particulares da composição dos resíduos, do município ou região e dos recursos (REGO, 2016).

3.4 Pirólise

O lodo de esgoto é um resíduo abundante em todo o mundo, o que torna a aplicação do processo de pirólise de grande interesse, especialmente devido à possível escassez de combustíveis fósseis como matéria-prima para obtenção de compostos energéticos (FONTS *et al.*, 2009).

A pirólise é um processo termoquímico de decomposição direta dos componentes orgânicos da biomassa na ausência de oxigênio e forma produtos com valor agregado, tais como: a fração líquida (que inclui o bio-óleo e a fração aquosa), a fração gasosa e a fração sólida (também chamada de ecocarvão) (VIEIRA, N., 2012).

A temperatura (°C), a taxa de aquecimento (°C/min) e o tempo de residência (min) da biomassa são os principais parâmetros da pirólise e vão determinar a composição e o rendimento dos produtos acima citados (BRIDGWATER, 2012; FONTS *et al.*, 2012).

A pirólise acontece em cinco etapas: na primeira etapa ocorre a transferência de calor do forno para a biomassa levando a um aquecimento inicial; Na segunda etapa, tem-se a volatilização de compostos menores, que formarão a fração aquosa após a condensação; No

terceiro momento, os componentes voláteis de maior cadeia são condensados originando o bio-óleo; Na quarta etapa o resíduo sólido dá origem ao resíduo carbonoso (ecocarvão); Por fim, na etapa final, devido às interações auto-catalíticas, ocorrem reações secundárias (VIEIRA, 2004).

Bridgwater (2003) descreve o bio-óleo como um líquido de coloração marrom escura, odor característico, onde sua composição é relacionada com o tipo de biomassa e os parâmetros utilizados no processo. Esse óleo pode ser usado na geração de calor em caldeiras como óleo combustível ou pode ser fracionado para produzir derivados químicos (VIEIRA, 2004).

De acordo com Martini (2009), a fração aquosa é constituída por uma mistura de água e substâncias orgânicas de polaridade média e alta que volatilizam durante o processo de pirólise, condensando posteriormente por diferença de temperatura.

O ecocarvão é formado por compostos de carbono e inorgânicos, como óxidos, metais agregados, dependendo da natureza da biomassa aplicada no processo (VIEIRA *et al.*, 2009). Pode ser utilizado para a produção de carvão ativado, um excelente composto empregado na adsorção de compostos inorgânicos e orgânicos (MENEDEZ *et al.*, 2004).

Sánchez *et al.*, (2009) explica que a mistura de gases gerada no processo de pirólise é formada pelos componentes CO, CO₂, CH₄, H₂ e hidrocarbonetos de pequenas cadeias carbônicas. Esses gases podem ser utilizados para produção de calor e geração de energia, inclusive no próprio processo de pirólise.

Como já referido, a pirólise apresenta-se como uma boa alternativa econômica e ambiental para o lodo de esgoto, visto que reduz os impactos negativos ao meio ambiente e os bioprodutos obtidos podem conter alto valor econômico (GASCÓ *et al.*, 2005; VIEIRA, 2009).

3.5 Ativação

Segundo Silva (2009) carvão ativado é um termo genérico para descrever um material poroso complexo e de elevada área superficial, resultantes de um processo de ativação química e/ou física e com atraentes possibilidades na adsorção de compostos tóxicos. Esse material pode ser formado a partir das diversas biomassas existentes como materiais lignocelulósicos ou a partir de resíduos.

Os carvões ativados configuram-se como materiais carbonosos porosos que apresentam uma forma microcristalina, que sofreram um processamento para aumentar a porosidade interna. esse material uma vez ativado apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e assim sucessivamente (CLAUDINO, 2003; MOCELIN, 2007). Conforme já referido, essa ativação do material carbonoso pode ser química e/ou física (LIN *et al.*, 2012).

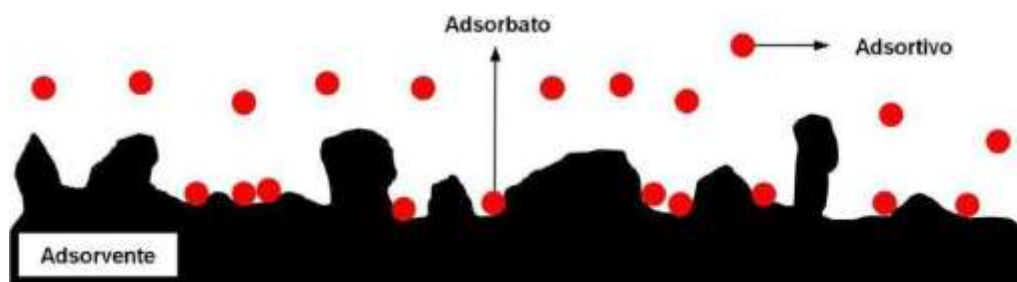
Rombaldo (2008) aponta que na ativação química a matéria prima é impregnada com o agente ativante na forma de solução concentrada. Isto resulta na degradação do material. O material impregnado quimicamente é então carbonizado em temperaturas entre 400 °C e 600 °C na ausência de oxigênio. O produto da pirólise é resfriado e lavado para retirar o agente ativante, o qual é reciclado. Na calcinação, os produtos químicos impregnados desidratam a matéria prima, que resulta na criação das estruturas porosas. Os agentes ativantes mais utilizados são: hidróxido de potássio, hidróxido de sódio, ácido fosfórico, cloreto de zinco e ácido sulfúrico, sulfeto de potássio, hidróxido tiocianato de potássio e carbonatos de metais alcalinos; cloreto de cálcio e magnésio.

Em relação à ativação física, González *et al.*, (2009) explica que é o processo onde desenvolve uma extensa área superficial e estrutura porosa com dimensões moleculares, no produto carbonizado. Esse processo geralmente ocorre em altas temperaturas na presença de gases oxidantes como vapor d'água, gás carbônico, ou misturas desses gases, em fornos rotativos ou convencionais. O oxigênio ativo do agente oxidante basicamente queima as porções mais reativas da matriz carbônica, assim como o CO e CO₂. A extensão da queima depende da natureza do gás empregado e da temperatura de ativação. A queima completa da matriz carbônica também ocorre em diferentes padrões e em diferentes partes da superfície exposta.

3.6 Adsorção

Sá (2013) explica que “A adsorção pode ser enunciada, de maneira bastante simplificada, como um processo no qual uma espécie química (adsorvato)[ou adsorbato] na fase gasosa, líquida ou sólida fica presa à superfície de um sólido (adsorvente)”. Essas nomenclaturas estão representadas na Figura 2.

Figura 1. Representação do processo de adsorção



Fonte: Viana, (2013).

As moléculas com maior massa molecular como as de tartrazina ($534,36 \text{ g.mol}^{-1}$) podem não conseguir penetrar nos microporos. Consequentemente, boa parte de sua adsorção ocorre na superfície externa dos adsorventes, a qual é meso e macroporosa. Através da análise de tamanho dos poros, verificou-se que o biossólido de pirólise é composto por mesoporos, o que significa maior chance de adsorção de moléculas maiores como a Tartrazina (VIANA, 2013).

Todos os adsorventes ativados contêm micro, meso e macroporos em sua estrutura, mas a proporção relativa entre elas varia consideravelmente dependendo do precursor e do processo de fabricação utilizado. A caracterização do tamanho dos poros presentes nos adsorventes é de grande importância, pois este é um dos fatores que determinam o desempenho e a aplicação desses materiais (COUTO, 2009).

A superfície de um líquido ou sólido possui um conjunto de propriedades características que são resultado da existência de forças intermoleculares não balanceadas. Isto ocorre por que as moléculas, íons ou átomos da superfície de um líquido ou de um sólido não apresentam todas as suas forças de atração contrabalançadas por interações com outras moléculas, íons ou átomos, como ocorre no interior do material. Como consequência destas forças, para tentar equilibrá-las, os sólidos e líquidos tendem a reter sobre suas superfícies, moléculas ou partículas quando entram em contato com gases ou com soluções (VIANA, 2013).

As características do biocarvão que afetam o processo de adsorção são textura dos poros, superfície química e componentes minerais do material. A capacidade de adsorção do material carbonoso não está relacionada de forma simples com sua área superficial e porosidade. A capacidade de adsorção vai depender da acessibilidade das moléculas à superfície interna do adsorvente, que vai depender do seu tamanho (CASTILHA, 2004).

3.7 Lodo de esgoto como matéria-prima na produção de adsorventes

Devido ao alto custo dos materiais adsorventes, diversos estudos visam o desenvolvimento de adsorventes alternativos e de baixo custo. Alguns estudos relatam adsorventes que incluem materiais de argila, zeólitas, materiais contendo sílica, resíduos agrícolas, produtos industriais, biosorvente e outros (CRINI, 2006).

Recentemente, adsorventes obtidos a partir de lodo de esgoto ganharam um grande interesse para a aplicação na descontaminação de gases off-fluxos (e no tratamento de águas residuais que apresentam metais, corantes, e compostos fenólicos (MONSALVO *et al.*, 2012)

Carvalho, (2012) produziu um adsorvente carbonoso a partir da fração sólida de pirólise de lodo de esgoto seguida de, ativação física, onde obteve remoção do corante orgânico azul de metileno em torno de 90% e área superficial de 89,01 m²/g.

Monsalvo *et al.*, (2012) em estudo com lodo de esgoto foi usado como precursor para desenvolver um potencial adsorvente barato por meio de aplicação do processo de pirólise. Os materiais resultantes foram avaliados como adsorventes para a remoção de 4-clorofenol a partir de solução aquosa e concluiu a pirólise fornecer duas formas de valorização de lodo de esgoto pois além de produzir produtos com elevado potencial energético produz adsorventes de baixo custo potencialmente úteis para a remoção de alguns poluentes da água perigosos, como clorofenóis e compostos relacionados.

No trabalho realizado por Vasques *et al.*, (2009), usou-se lodo de uma indústria têxtil para preparar um adsorvente que foi ativado quimicamente termicamente. Os corantes utilizados foram Reactive Red 2 e o Reactive Red 141, apresentando capacidade de adsorção de 53,48 e 78,54 mg.g⁻¹, respectivamente. Geethakarathi *et al.*, (2011) utilizado corantes reativos Reactive red2 e reactive red 31 em adsorventes oriundos do lodo de esgoto obtese a capacidade de adsorção de 55,87 e 39,37 mg.g⁻¹ respectivamente.

3.8 Adsorção de corantes em adsorventes provenientes do lodo de esgoto

Um dos métodos de remoção de contaminantes de efluentes é utilizando adsorventes, ao realizar o processo é necessário avaliar a quantidade de adsorvente utilizada e o seu custo econômico (BARROS, 2014). Atualmente o adsorvente mais utilizado é o carvão ativado comercial para remoção de corantes, trata-se material carbonáceo com alto grau de

porosidade, com grande área superficial e apresenta grupos funcionais em sua superfície. (SMITHET *et al.*, 2009; YIN, 2007)

No entanto o carvão ativado é um adsorvente relativamente caro e precisa ser regenerado externamente com perdas em torno de 10% em processo de regeneração térmica. (LANG,2009; FORGACS *et al.*, 2004). O produto comercialmente disponível é normalmente derivado de materiais naturais ou de carvão, mas quase todos os materiais que contenham carbono podem ser usados como precursores para preparação desse tipo de adsorvente. (RAFATULLAH *et al.*,2010). A biomassa e outros resíduos como o lodo de esgoto podem oferecer uma fonte barata e renovável de adsorventes carbonosos. Estes resíduos têm pouco ou nenhum valor econômico e frequentemente apresentam um problema de eliminação.

Assim sua transformação em adsorvente acrescentaria valor econômico, ajudaria a reduzir o custo de eliminação de resíduos e sobretudo se apresentaria como uma alternativa potencialmente barata para carvões ativados comercialmente existentes (RAFATULLAH *et al.*, 2010). A utilização desta alternativa pode permitir o produtor do resíduo compensar o custo crescente referente a sua disposição a partir da produção do adsorvente, além de economizar recursos não renováveis e produzir um produto valioso com aplicações potenciais para controle de poluição (MARTIN, 2003).

A preparação de adsorventes a base de lodo podem envolver dois processos, a pirólise e a ativação. A pirólise tem como objetivo eliminar a matéria volátil e conferir ao produto final uma estrutura porosa, a ativação, converte a matéria prima carbonizada em um material que contém um grande número de poros e distribuição aleatória de vários formatos e tamanhos, dando assim uma alta área superficial para o carvão.

Segundo International Union of Pure and applied chemistry (IUPAC), são classificados em:

- Microporosos: com poros até 20 Å;
- Mesoporosos: com poros de 20 a 500 Å;
- Macroporos: com poros acima de 500 Å;

Todos os adsorventes ativados contêm micro, meso e macroporos em sua estrutura, mas a proporção relativa entre elas varia consideravelmente dependendo do precursor e do processo de fabricação utilizado. A caracterização do tamanho dos poros presentes nos adsorventes é de grande importância, pois este é um dos fatores que determinam o

desempenho e a aplicação desses materiais (PEREIRA, 2010; COUTO, 2009). De acordo com Lin *et al.*,(2012) esta ativação pode ser química ou física.

Viana (2013) ao pirolisar lodo de esgoto a fim de produzir um adsorvente carbonoso obteve frações sólidas com área superficial de 45 a 60 m².g⁻¹ e remoção de 45,66mg⁻¹ para tartrazina. Tay *et al.*, (2001), otimizaram as condições de preparação de carvão ativado a partir de lodo de esgoto digerido anaerobicamente com a adição de cascas de coco. O adsorvente foi produzido pela ativação com solução de 5M ZnCl₂ e pirólise a uma temperatura de 500°C por 2h.

3.9 Uso do lodo de esgoto como matéria-prima para obtenção de energia

A Fração sólida pode ser utilizada como um sólido combustível (sem ativação) em caldeiras e fornos tubulares, fornos comerciais (pizzaria, padaria, etc.) e uso doméstico (lareiras e churrasqueiras (PEDROZA, 2011; VIEIRA, 2000, 2004; VIEIRA *et al.*, 2009; VIEIRA *et al.*, 2011). O sólido carbonoso obtido no processo de pirólise, além de combustível, poderá ser aplicado, depois que ativado, na adsorção de poluentes gasosos e líquidos tais como o tolueno, o sulfeto de hidrogênio, o dióxido de nitrogênio, fenol, tintura e mercúrio além da purificação, separação, armazenamento, processamento de alimentos, bebidas, produtos químicos e farmacêuticos e na remoção de metais pesados e substâncias orgânicas tóxicas de efluentes, substituindo o carvão ativado comercial (LIU *et al.*, 2010; ADEBOWALE e ADEBOWALE, 2008). Atualmente há um crescente interesse na produção de adsorventes utilizando resíduos florestais, agrícolas, lodos e outros resíduos sólidos devido ao baixo custo destas matérias-primas (MÉNDEZ *et al.*, 2005).

3.10 Ecocarvão

Lehmann e Stephen (2009) definem o termo, recém-criado naquela época, ecocarvão (ou biochar como é conhecido internacionalmente): “É 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”.

Trata-se de um resíduo sólido com excesso de carbono, que poderá ser utilizado para a produção de sólidos ativados, sendo empregado na adsorção de compostos inorgânicos e orgânicos (PEDROZA, 2011).

Para Rafatullah *et al.* (2010), o lodo de esgoto e os resíduos agroindustriais podem oferecer uma fonte barata e renovável de biocarvão, uma vez que esses resíduos quase não possuem valor econômico e algumas vezes são de difícil disposição. Com sua transformação em biocarvão, além da valorização financeira, há também a redução do custo de eliminação do resíduo.

Devido às suas propriedades adsorventes, quando ativado, o biocarvão pode ser usado como filtro e aplicado em purificações de processos industriais, assim como em ETA's (VIEIRA, G., 2004; CORTEZ *et al.*, 2008). Seu uso na agricultura tem despertado o interesse de autoridades políticas e científicas devido aos seus inúmeros benefícios, como a melhoria da produtividade em cultivos (STEINER *et al.*, 2008), a remediação de solos contaminados (BEESLEY *et al.*, 2010), e redução das emissões de gases de efeito estufa (WOOLF *et al.*, 2010).

3.11 Corantes

Os corantes fazem parte de um grupo de materiais chamados colorantes, que são caracterizados por sua habilidade em absorver luz visível (400 a 700 nm). Os corantes possuem estruturas moleculares que podem envolver, durante seu processo de síntese, até 500 reações intermediárias. Eles possuem dois constituintes principais: cromóforo (grupo responsável por fornecer a coloração desejável ao produto final) e auxocromo (grupo que acentua a afinidade de corante com as fibras do material).

3.11.1 Azul de Metileno

A resolução CNNPA nº 44 de 1977 define: “Considera-se corante a substância ou a mistura de substâncias que possuem a propriedade de conferir ou intensificar a coloração de alimento (e bebida)”.

O azul de metileno é um corante catiônico, e possui uma variedade de aplicações como tingimento de algodão, lã e papel, tinturas temporárias para cabelos, etc. Devido à sua forte adsorção em suportes sólidos, o azul de metileno serve como um composto modelo para a remoção de corantes e de contaminantes orgânicos a partir de soluções aquosas (LIU *et al.*, 2012).

Na Tabela 1 estão relacionadas algumas informações e características desse composto.

Tabela 1. Ficha técnica do Azul de Metileno
INFORMAÇÕES SOBRE O PRODUTO

Grau	Reagente Ph. Eur.
Fórmula Química	$C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot x H_2O$ ($x = 2,3$)
Código Hs	3204 13 00
Número CE	200 515 2
Massa Molar	319,6 g/mol (anidra)

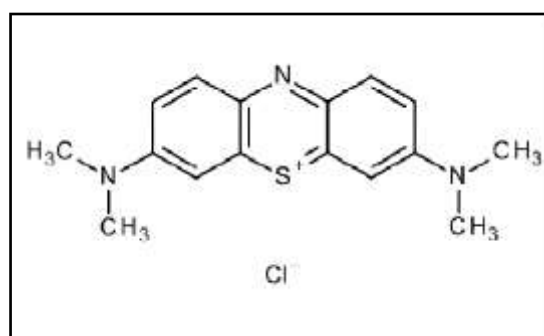
DADOS FÍSICO-QUÍMICOS

Solubilidade em Água	50 g/L (20 °C)
Ponto de Fusão	180 °C (decomposição)
Ponto de Ebulição	Não disponível
Densidade	400 – 600 kg/m ³
Valor de pH	3 (10 g/L H ₂ O, 20 °C)

Fonte: Merck, (2016).

Na Figura 3 é apresentada a estrutura molecular do azul de metileno, que é um composto aromático heterocíclico.

Figura 2. Fórmula estrutural do azul de metileno



Fonte: Merck, (2016).

O teste de azul de metileno é definido como a quantidade de azul de metileno descolorida por unidade de massa de carvão ativo ou pela percentagem do composto adsorvido, em função da absorbância lida no espectrofotômetro (MOURA, 2015). Segundo Moreno (2005), a análise de azul de metileno pode ser utilizada para estimar a mesoporosidade de um adsorvente carbonoso.

3.11.2 Tartrazina

O amarelo tartrazina é um corante orgânico sintético artificial, que é aquele obtido por síntese orgânica mediante o emprego de processo tecnológico adequado e não encontrado em produtos naturais. Ele também é conhecido como FD+C yellow 5 ou acid yellow 23.

Na Tabela 2 estão relacionadas algumas informações e características desse composto.

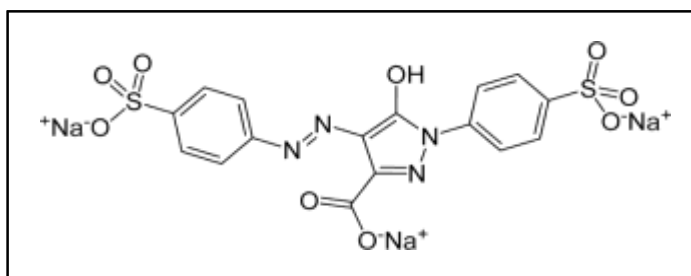
Tabela 2. Ficha técnica do amarelo tartrazina

INFORMAÇÕES SOBRE O PRODUTO	
Grau	-
Fórmula Química	$C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$
Código Hs	3204 19 82
Número CE	217 699 5
Massa Molar	534,4 g/mol
DADOS FÍSICO-QUÍMICOS	
Solubilidade em Água	160 g/L (25 °C)
Ponto de Fusão	> 150 °C
Ponto de Ebulição	760 mmHg
Densidade	Não aplicável
Valor de pH	Não aplicável

Fonte: Cosmoquímica, (2009).

Na Figura 4 é apresentada a estrutura molecular do amarelo tartrazina, que é um derivado nitroso, pertencente ao grupo azo.

Figura 4. Fórmula estrutural do corante amarelo tartrazina



Fonte: Jecfa, (2002).

O uso desse composto é proibido em alguns países europeus como a Noruega e já foi banido na Áustria e Alemanha. Há estudos, na Europa e Estados Unidos, que indicam casos de reações alérgicas como asma, bronquite, rinite, náusea, broncoespasmos, urticária e dor de cabeça. Por ter seu uso restringido no Brasil, ele é regulado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária. (ANVISA, 2007; IDEC, 2016). O corante tartrazina permanece entre os possíveis carcinógenos alimentares por ser da classe azo (MOUTINHO; BERTGES E ASSIS, 2007).

Efluentes que são descartados pelas indústrias de alimentos são importantes fontes de poluição da água, pois podem conter grandes concentrações de matéria orgânica e coloração intensa (SÁ, 2013). Essa alta concentração de matéria orgânica é característico nesse tipo de efluente e, embora os corantes orgânicos tenham seu volume de carga, sua contribuição se torna insignificante.

A intensa coloração dos efluentes dificulta a passagem de luz solar e, conseqüentemente, reduz a atividade fotossintética. A presença desses compostos no ecossistema aquático representa risco à saúde e ao ambiente por causa dos efeitos ecotoxicológicos e bioacumulação. Há ainda o perigo de decomposição dessas substâncias, sob condições aeróbias, em aminas aromáticas carcinogênicas (FERREIRA, 2013).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Área de estudo

As amostras de lodo de esgoto digerido, utilizadas no trabalho, foram cedidas pela Companhia de Saneamento do Tocantins, BRK AMBIENTAL, oriundas da Estação de

Tratamento de Esgotos Prata- ETE Prata. A ETE Prata está localizada entre as Quadras 607 Sul e 709 Sul, próxima da Avenida LO-15, no plano diretor sul, na cidade de Palmas-TO. Nesta estação o processo de tratamento consiste de reator anaeróbico de fluxo ascendente, seguido de flotor por ar dissolvido - FAD. O lodo gerado no processo é desidratado em leito de secagem natural e por centrifugação. O efluente tratado da ETE é lançado no Córrego Prata. A ETE Prata tem capacidade de tratar 70 L/s, mas atualmente trata uma vazão média de 54,5 L/s de esgoto em função de limitação do corpo receptor.

Figura 5. Vista aérea da ETE Prata

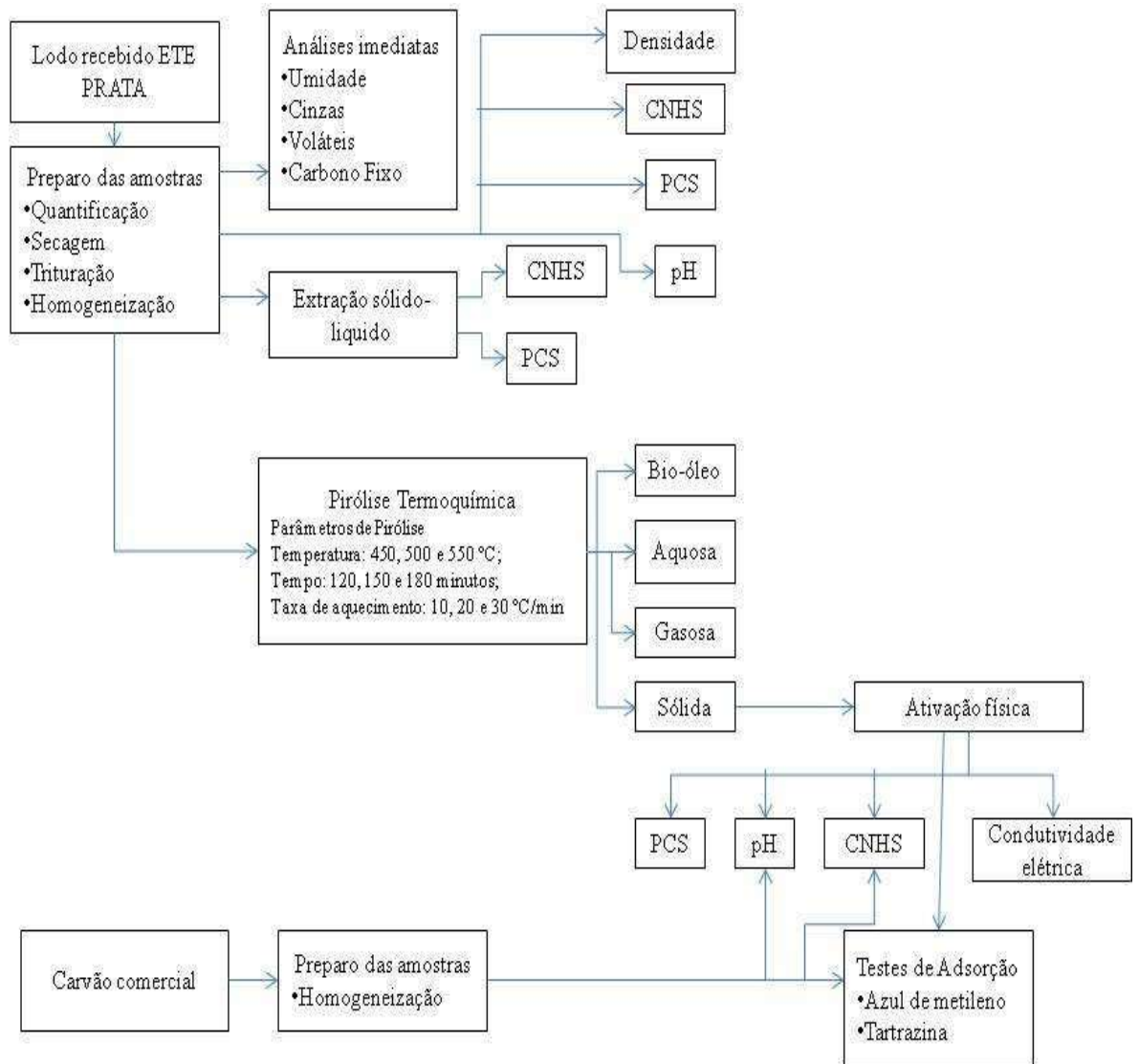


Fonte: Google Earth, (2017).

4.2 Fluxograma das etapas do trabalho

As análises de caracterização físico-química e as atividades de processo foram realizadas no Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustíveis (LEDBIO), localizado na Universidade Federal do Tocantins (UFT), campus Palmas. A figura 6 mostra as etapas da metodologia utilizada neste trabalho.

Figura 6. Fluxograma mostrando as etapas da metodologia deste trabalho



4.3 Preparo das amostras de lodo de esgoto

As amostras de lodo de esgoto recebidas foram coletadas na estação seca (julho/agosto/setembro de 2016), as quais chegaram acondicionadas em sacos de fibras fechados, como pode ser visto na Figura 7. Assim que as amostras de lodo chegaram ao Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustíveis – LEDBIO, realizou-se uma triagem para proceder cada análise, iniciando com mistura das amostras, sendo em seguida quantificadas. Posteriormente realizou-se a secagem do lodo em estufa a uma temperatura de 110°C por 6h para retirar a provável umidade presente na amostra. Logo

após as amostras foram trituradas em moinho, marca MARCONI, modelo MA 160/1, homogeneizadas em peneira TYLER com abertura de 0,59 mm (mesh 28), identificadas e armazenadas conforme Figura 8.

Figura 7. Lodo Recebido da ETE Prata.



Fonte: LEDBIO/UFT, (2017).

Figura 8. Lodo armazenado e identificado



Fonte: LEDBIO/UFT, (2017).

4.4 Análises imediatas do lodo de esgoto

As análises imediatas foram todas realizadas em quadruplicatas, seus respectivos métodos e fórmulas utilizadas para cálculo estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Métodos e fórmulas para caracterização físico-química do lodo de esgoto digerido

Parâmetro	Método	Fórmulas	
Teor de umidade	ASTM D 3173-85	$U\% = (A-B) / C \times 100$	eq.1
Teor de sólidos voláteis	ASTM D 2415-66	$V\% = (A-B) / C \times 100$	eq.2
Teor de cinzas	ASTM D 2415-66	$C\% = (B-A) / C \times 100$	eq.3
Teor de carbono fixo	Salgado (2005)	$F\% = 100 - (U\% + C\% + V\%)$	eq.4

Onde: A= peso do cadinho (g) + peso da amostra (g); B= peso do cadinho (g) + amostra após o aquecimento (g); C= peso da amostra (g); U%= teor de umidade; V%= teor de material volátil; C% = teor de cinzas; F% = teor de carbono fixo.

4.4.1 Determinação do teor de umidade

Para quantificar o teor de umidade, 1 g da amostra de lodo digerido foi adicionada a um cadinho de porcelana com peso constante já pré-determinado e aquecido em estufa, à temperatura de 110°C durante uma 1h. Na sequência, foi transferido ao dessecador para resfriar por 30 min e a massa da amostra foi aferida em balança. O procedimento foi repetido até massa constante. O teor de umidade foi calculado como descrito na equação 1 da Tabela 3.

4.4.2 Determinação do teor de voláteis

Para a determinação do teor de voláteis, 1g de amostra de lodo digerido foi adicionada a um cadinho de porcelana com peso constante já pré-determinado e aquecido em forno mufla, a 550°C, na ausência de oxigênio, por 1h, logo após resfriados em dessecador por 30 min. Após resfriada, a massa da amostra foi aferida em balança. O procedimento foi repetido até massa constante. O teor de voláteis foi calculado como mostrado na equação 2 da Tabela 3.

4.4.3 Determinação do teor de cinzas

Para quantificar o teor de cinzas, utilizou-se 4g da amostra de lodo digerido, a qual foi adicionada em cadinho de porcelana com peso constante já pré-determinado e aquecido em forno mufla, a uma temperatura de 900°C por 1h, logo após foi resfriado em dessecador por 30 min e pesado. O procedimento foi repetido até massa constante. O teor de cinzas foi calculado segundo a equação 3 da Tabela 3.

Figura 9. Mufla utilizada na análise de sólidos voláteis e cinzas.



Fonte: LEDBIO/UFT, (2017).

4.4.4 Determinação do carbono fixo

O teor de carbono fixo foi calculado por diferença, de forma simultânea ao andamento das análises através de medida indireta direcionada por Salgado (2005), segundo a equação 4 da Tabela 3.

4.5 Densidade do lodo de esgoto

O método utilizado foi adaptado do método de análise de solos (EMBRAPA SOLOS, 1997). Adicionou-se 20 g da amostra sólida de lodo em um balão volumétrico de 50 ml. Em seguida foi acrescentado álcool 70 % e agitado até que a amostra ficou completamente coberta. Após este procedimento a amostra ficou em repouso por 15 min. Logo após completou-se o balão com álcool até atingir 50 mL. A densidade do lodo digerido foi obtida a partir do cálculo abaixo, eq. 5:

$$Dr = m/(Vb-Va) \quad (\text{eq.5})$$

Onde:

Dr = Densidade real (g/mL)

m = massa da amostra (g)

Vb = volume do balão volumétrico (mL)

Va = volume de álcool gasto para completar o balão volumétrico (mL)

4.6 pH do lodo

O pH do lodo de esgoto foi medido em suspensão de uma mistura lodo:água nas proporções 1:5, m:v, para isto 1g de lodo digerido foi adicionada a um Becker de 10 mL, completando o mesmo com água destilada, após o tempo de estabilização o pH foi quantificado com auxílio do pHmetro da marca Marte, modelo MB10, com eletrodo combinado Ag/AgCl e precisão relativa de 0,01% (Fe), de acordo YUAN *et al.*, (2011).

4.7 Poder calorífico superior do lodo e do ecocarvão ativado

O PCS das amostras foi determinado em bomba calorimétrica da marca IKA, modelo C200, composto por um vaso termicamente isolado do ambiente (adiabático), preenchido com

água, com volume de 2L, dotado de um dispositivo de ignição através de corrente elétrica. A combustão foi efetuada em excesso de O₂ e pressão de 30 bar. Assim determinou-se, o poder calorífico superior das seguintes amostras: lodo de esgoto e ecocarvão ativado, para isso, uma amostra de 1g de cada amostra foi posta em um cadinho de quartzo montado dentro de um recipiente metálico (bomba calorimétrica). Após a instalação das amostras, o recipiente foi hermeticamente fechado e pressurizado em excesso de oxigênio e pressão de 30bar, de acordo com o método ASTM D-240.

4.8 Análise elementar do lodo, ecocarvão ativado e extrato de lodo

Os teores de Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Enxofre (C,H,N,S) das amostras foram determinados com auxílio de um analisador elementar CHNS, marca: VARIO, modelo: MACRO Vario Cube. Os ensaios foram realizados em triplicata de acordo com a ASTM D5373-16, a qual se baseia na queima individual das amostras em ambiente oxidante ao passar por dois fornos, um de combustão e outro de redução, com temperaturas de 1150°C e 850°C respectivamente.

4.9 Extração sólido-líquido do lodo de esgoto por *soxhlet*

A extração sólido-líquido foi realizada por 12 horas em um extrator de soxhlet, utilizando 40 gramas da amostra de lodo e como solvente hexano P.A (190 mL) e álcool etílico P. A. (190 mL). Os experimentos foram realizados em triplicata, e ao final da extração o solvente foi recuperado em um evaporador rotativo da marca Fisatom, modelo 802, sendo obtidos extratos apolares e polares, de acordo com metodologia descrita por Vieira (2000).

4.10 Aplicação da pirólise em reator de leito fixo em escala laboratorial

O processo foi realizado na unidade de pirólise em escala laboratorial do Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustíveis (LEDBIO), constituída por: reator de leito fixo da marca EDG Modelo FTHI Bipartido, tubo de cerâmica, tubo de quartzo, sistema de alimentação de gás inerte, sistema de condensação, sistema de separação de fração líquida e lavadores de gases, de acordo com a Figura 10.

O ecocarvão foi obtido a partir da pirólise de 40g de biomassa de lodo de esgoto, a qual foi inserida no centro da zona quente do reator no tubo de quartzo, com fluxo de gás nitrogênio passando através do leito fixo da amostra durante todo o processo, a fim de manter

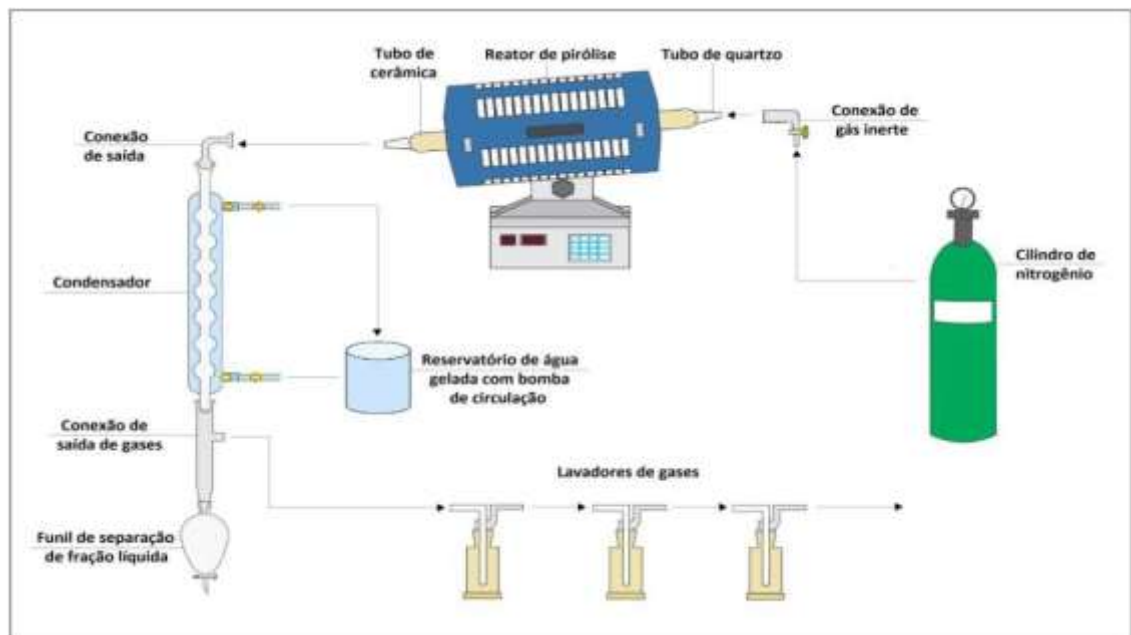
uma atmosfera inerte durante o experimento. Ao final do processo, a fração sólida retida dentro do tubo de quartzo foi coletada. A fração líquida, composta pelo bio-óleo e a fração aquosa, foi recuperada através de um funil de separação de fases. As frações coletadas foram pesadas para cálculo de rendimentos de acordo com as formulas da Tabela 4.

Tabela 4. Fórmulas para calculo dos rendimentos dos produtos da pirólise de lodo de esgoto

Frações obtidas (%)	Fórmulas	
Fração aquosa	$FA\% = Ag / C \times 100$	eq.6
Fração bio-óleo	$FB\% = Bg / C \times 100$	eq.7
Fração sólida	$FS\% = Sg / C \times 100$	eq.8
Fração Gasosa	$FG\% = 100 - (FA\% + FB\% + FS\%)$	eq.9

Onde: Ag= massa em gramas da fração aquosa obtida (g); Bg= massa em gramas da fração bio-óleo obtida (g); Sg= massa em gramas da fração sólida obtida (g); C= massa da amostra adicionada ao reator (g); FA%= Porcentagem de fração aquosa obtida; FB%= Porcentagem de bio-óleo obtido; FS% = Porcentagem de fração sólida obtida; FG% = Porcentagem de fração gasosa obtida.

Figura 10. Esquema da unidade de pirólise em escala laboratorial



Fonte: Teixeira, (2014).

4.11 Ativação física do ecocarvão

O sistema de ativação física foi montado anexo ao reator cilíndrico de leito fixo, constituído de uma rolha de silicone e um recipiente com água em Banho Maria. Para que o fluxo de vapor d'água fosse garantido, junto ao recipiente foi inserido um fluxo de gás inerte (Nitrogênio).

As condições utilizadas na ativação física foram em razão do trabalho desenvolvido por Carvalho (2012), que investigou as melhores condições para a ativação física com vapor de água da fração sólida oriunda do processo pirolítico, o parâmetro utilizado neste trabalho foi: temperatura de 600°C, taxa de aquecimento de 30°C/min e tempo de retenção de 120 min.

O sistema de aquecimento é realizado em banho Maria a uma temperatura de 120°C, em virtude da perda troca de calor entre os recipientes. A ligação entre o tubo e o recipiente com vapor d'água é feita por uma rolha, com um furo central, permitindo assim uma distribuição uniforme do vapor na entrada do tubo. Como gás de arraste foi utilizado o nitrogênio, permitindo que o vapor d'água seja arrastado para dentro do tubo e expanda-se, gerando por consequência, interação do vapor com a amostra. Como pode ser visualizado na Figura11.

Foi ativado o ecocarvão resultante das pirólises com maior rendimento de fração sólida e maior teor de carbono.

Figura11. Sistema de ativação



Fonte: LEDBIO/UFT, (2017).

4.12 Preparação do carvão ativado comercial

Foi utilizado carvão ativado comercial da marca Filtrali. Este foi triturado e separado por granulometria utilizando a peneira de Tyler que corresponde ao MESH 28, com abertura de 0,59 mm, de acordo com trabalho desenvolvido por Colen, (2011), que investigou a melhor granulometria das biomassas para procedimentos de caracterização físico-química.

4.13 Teste de PH do ecocarvão ativado e carvão comercial

Foram pesadas 2,000g de amostra da fração sólida ativada e do carvão comercial, foram transferidas para erlenmeyers contendo aproximadamente 110 ml de água destilada quente, que foram posteriormente a ebulição por 900s, de acordo com norma ASTM D3838-80. Posteriormente as amostras foram filtradas e resfriadas a 50°C a determinação do pH com um phmetro da marca Quimis.

4.14 Condutividade elétrica do lodo e do ecocarvão

A determinação da CE em extrato 1:10 (m/v), foi pesado uma massa de 5g de resíduo e colocado em frasco plástico com tampa, posteriormente foi adicionado 50ml de água deionizada, o frasco foi tampado e colocado em agitador circular horizontal por 30 segundos a 220 rpm, após a agitação eram deixados em repouso por 30 minutos e esse procedimento foi repetido por 5 vezes. Em seguida, sem agitar foi feito as medidas da CE em condutivímetro de bancada QUIMIS®, modelo Q795M Reprodutibilidade de $\pm 0,16\%$ do fundo de escala; Resolução de 0,1 μ S.

4.15 Testes de adsorção com azul de metileno

O teste de adsorção foi realizado de acordo com a metodologia descrita pela ASTM D2652-76. Este teste de adsorção foi realizado em triplicata para fração sólida ativada e para o carvão comercial. Em um erlenmeyer de 50 mL, foram pesados 1000 mg de amostra do biocarvão. Em seguida foi adicionada essa amostra em soluções de 1, 5 e 10 mg/L de azul de metileno (Figura 12), em sistema de agitação à temperatura de 25 °C por uma hora. Ao final da agitação as soluções foram levadas a uma centrífuga para separação do sólido e da solução, por 5 min a 2500 rpm. Para a quantificação do adsorbato, que são as moléculas que sofreram adsorção, a solução de azul de metileno foi encaminhada a um espectrofotômetro, da marca Biospectro (modelo SP-220), antes e depois do teste, sob luz visível com comprimento de onda de 665 nm (absorção máxima do azul de metileno). Foi utilizado azul de metileno P.A. da marca Dinâmica, nº CAS 7220-79-3.

Figura 12. Solução de azul de metileno em diferentes concentrações



Fonte: LEDBIO/UFT, (2017).

4.16 Testes de adsorção com tartrazina

Foi utilizado o corante comercial da marca ARCOLOR, tendo como composição apenas sacarose e tartrazina. A separação da tartrazina foi feita por granulometria em um processo de peneiramento, conforme mostra a Figura 13. Este teste de adsorção foi adaptado da metodologia da ASTM D2652-76, para ser utilizado no corante amarelo tartrazina. Dessa forma, o teste de adsorção foi realizado em triplicata para fração sólida ativada e para o carvão comercial. Em um erlenmeyer de 50 mL, foram pesados 1000 mg de amostra do adsorvente. Em seguida foi adicionada a amostra adsorvente em soluções de 5 mg/L, 10 mg/L e 20 mg/L de tartrazina. O processo de adsorção ocorreu em sistema de agitação à temperatura de 25 °C por uma hora. Ao final da agitação as soluções foram levadas a uma centrífuga para separação do sólido e da solução, por 5 min a 2500 rpm. Para a quantificação do adsorbato, a solução de Tartrazina foi encaminhada a um espectrofotômetro, da marca Biospectro (modelo SP-220), antes e depois do teste, sob luz visível com comprimento de onda de 426 nm (absorção máxima da tartrazina).

Figura 13. Resultado da granulometria tartrazina



Fonte: LEDBIO/UFT, (2017).

4.17 Delineamento Experimental

Para realização dos experimentos de pirólise foi adotado o planejamento fatorial 2^3 com ponto central para avaliar os rendimentos dos produtos (fração sólida, gasosa, aquosa e bio-óleo) em relação aos parâmetros de processo. Foram utilizados três fatores no processo: temperatura ($^{\circ}\text{C}$), tempo (min) e taxa de aquecimento ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) e dois níveis (inferior e superior). Os níveis para cada fator são descritos a seguir na Tabela 5.

Tabela 5. Níveis dos fatores empregados no planejamento experimental 2^3 com ponto central no processo de pirólise termocatalítica de lodo de esgoto

Fatores	Nível inferior (-)	Ponto central (0)	Nível superior (+)
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	450	500	550
Tempo (min)	120	150	180
Taxa ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	10	20	30

O planejamento fatorial 2^3 com ponto central utilizado para realização dos experimentos é apresentado pela Tabela 6. Foram 9 tratamentos, sendo um deles no ponto central, realizados em triplicata, de forma aleatória, totalizando 27 experimentos. As variáveis significativas foram analisadas empregando um Delineamento composto central onde se pode observar o efeito de interação das variáveis independentes na resposta, realizados através de programas estatísticos como: Protimizar e Statistic. Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e, quando estabelecidas diferenças significativas,

os tratamentos foram comparados entre si, por meio do teste de Tukey, a 95% de probabilidade.

Tabela 6. Planejamento fatorial 2^3 utilizado no processo de pirólise termocatalítica de lodo de esgoto

Experimentos	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Taxa (°C/min)
01	(-)	(-)	(-)
02	(+)	(-)	(-)
03	(+)	(+)	(-)
04	(-)	(+)	(-)
05	(+)	(-)	(+)
06	(-)	(-)	(+)
07	(-)	(+)	(+)
08	(+)	(+)	(+)
09	0	0	0

Neste trabalho, o efeito da temperatura, taxa de aquecimento e tempo de pirólise foi utilizado com variável independente e o rendimento da fração sólida foi medido como uma variável de resposta (dependente). As variáveis significativas foram analisadas empregando um Delineamento fatorial com ponto central onde se pode observar o efeito de interação das variáveis independentes na resposta, realizados através de programas estatísticos como: Protimizar e Statistica. O planejamento foi aplicado para identificar a condição ótima de três variáveis em relação a uma resposta (produção fração sólida).

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

Para os ensaios de adsorção com azul de metileno e tartrazina o delineamento experimental utilizado foi inteiramente casualizado com três repetições e seis tratamentos. Os tratamentos foram dispostos em um esquema fatorial 2×3 , representado por duas matérias primas para adsorção (ecocarvão e carvão comercial) e três concentrações diferentes de corantes, com três repetições.

Os dados obtidos de todas as variáveis estudadas foram submetidos à análise de variância e quando verificada significância entre os tratamentos, as médias foram agrupadas pelo teste de Tukey. Foi utilizado o programa estatístico ASSISTAT.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização físico-química e química do lodo de esgoto é de extrema importância para verificar a variabilidade desta biomassa que está relacionada com o tipo de tratamento de esgoto, os hábitos do município e com a sazonalidade. Isto influencia no processo termoquímico em si e nos produtos. A aplicação de resíduos sólidos como biomassa e alternativa como combustível estão intimamente ligada às suas características físicas e químicas e ao seu comportamento frente a condições de combustão e pirólise (ZHAO, 2017).

5.1 Análises imediatas do lodo de esgoto

O estudo da análise imediata da amostra de lodo é essencial para o estudo da rota tecnológica (pirólise) de reaproveitamento de resíduos, os resultados da análise imediata do lodo de esgoto encontram-se na Tabela 7, nela, pode-se observar que a amostra de lodo apresentou alta quantidade de sólidos voláteis 58,53% (m/m) e cinzas 39,46% (m/m) e baixos teores de umidade 1,23% (m/m) e carbono fixo 0,77% (m/m).

Tabela 7. Teor de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo do lodo de esgoto.

Literatura	Umidade (%) (m/m)	Voláteis (%) (m/m)	Cinzas (%) (m/m)	Carbono fixo (%) (m/m)
Presente estudo	1,23 (bs) 7,43 (bu)	58,53	39,46	0,77
Colen (2011)	6,75	56,00	32,01	5,00
Pedroza (2011)	6,00	53,9	38,1	2,00
Alexandre (2013)	6,5	58,8	34,7	-
Correia (2013)	6,7	57,2	30,5	5,5
Moura (2015)	5,03	62,16	30,01	2,8
Rego (2016)	7,43	58,1	33,03	1,43
Aliakbaria et al. (2017)	7,3	57,9	30,4	4,2
Praspaliauskas e Pedisius (2017)	2,23	58,53	-	-
Gomez et al. (2017)	-	-	40,00	3

* bs: base seca; bu: base úmida

O teor de umidade inicial médio do lodo de esgoto recebido foi de 7,43% (m/m), bem próximo aos valores encontrados por Rego (2016) e Aliakbaria *et. al.*, (2017) para lodo de esgoto doméstico. Sabendo que, segundo Souza (2010), a umidade é uma das principais variáveis associadas com as características do sólido, tendo grande influência no processo térmico de pirólise, procedeu-se com a secagem do lodo que resultou em uma perda de 6,19%

(m/m) de umidade total. Assim o teor de umidade médio após a secagem prévia foi de 1,23% (m/m), valor considerado ótimo, visto que de acordo com Colen (2011), menor será o gasto energético, implicando em uma redução no custo do processo de pirólise.

O teor de sólidos voláteis de 58,53% na amostra indica a carga orgânica presente no lodo de esgoto, esse valor próximo aos encontrados na literatura 58,10% e 58,8% (REGO, 2016; ALEXANDRE, 2013). O teor de material volátil em lodos usados em processos de pirólise se mostra interessante por influenciar a obtenção do bio-óleo, sendo assim as substâncias orgânicas constituintes da fração de material volátil sofrem desorção do lodo na primeira etapa da pirólise, e posteriormente sofrem craqueamento e rearranjo químico, formando novos compostos químicos que constituirão o bio-óleo ao serem condensados (FONTS *et al.*, 2009; VIEIRA, 2004).

O teor de cinzas de 39,46% é relativamente maior do que os encontrados nas literaturas pesquisadas, conforme Tabela 7, se aproximando apenas do valor encontrado por Gomez *et al.* (2017). Este alto valor de cinzas no lodo de esgoto, indica a presença de substâncias inorgânicas usadas nos mecanismos de tratamento do esgoto doméstico, como os óxidos metálicos. Aliakbari *et al.*, (2017), afirma que o teor de cinzas é uma variável de grande importância nos estudos de pirólise de lodo de esgoto, em que à medida que o teor de cinzas do lodo de esgoto aumenta, o rendimento da fração sólida diminui em detrimento do aumento no rendimento da fração gasosa.

A amostra de lodo do presente trabalho apresentou um baixo teor de carbono fixo 0,77% quando comparado com os outros autores da Tabela 7. Isso pode ter acontecido pelo alto teor de voláteis e cinzas presentes na amostra, e devido à natureza do lodo digerido, enriquecido em substâncias voláteis. Silva (2012) relacionou o teor de carbono com a quantidade de carvão formado na pirólise, que juntamente com o teor de cinzas e matéria orgânica não degradada termicamente, irão compor a fração sólida do processo pirolítico.

5.2 Densidade, pH e poder calorífico Superior

A densidade média de 1,58 % (m/m) é considerada ideal, visto que partículas mais densas são mais difíceis de serem quebradas nos processos de pirólise. Este resultado de densidade das amostras indica menor presença de matéria carbonácea, o que é comprovado pelo resultado da análise elementar do lodo apresentado na tabela 9.

O poder calorífico do lodo de esgoto do foi de 14,34 MJ.kg⁻¹ valor dentro da faixa estimada para lodo seco, segundo a literatura pesquisada. Park et al, (2017) trabalhou com lodo de esgoto de uma ETE na Coreia e encontrou poder calorífico de 14,35 MJ.kg⁻¹; Wang et al.,2015 encontrou valor de 14,25 MJ.kg⁻¹ para lodo de uma ETE na China; Li et al., 2016 encontrou valor de 14,8 MJ.kg⁻¹ para lodo de esgoto. Do ponto de vista de conversão de biomassa em energia e biocombustíveis, o poder calorífico é uma propriedade muito importante e que pode ser afetado pelo tipo da amostra, composição química, umidade, teor de cinzas e se a matéria orgânica foi ou não digerida (SILVA, 2012; VIEIRA, 2004).

Tabela 8. Densidade, Poder calorífico e pH do lodo de esgoto.

Parâmetros	% (m/m)
Densidade (g.cm ⁻³)	1,58
Poder Calorífico (MJ.Kg ⁻¹)	14,34
pH	2,34

O valor do pH do lodo de esgoto em estudo é ácido, sendo bem característico de lodos oriundos de Sistemas de Tratamento por Flotação. Na literatura encontramos valores de pH para o lodo doméstico, que variam de ácido até fracamente alcalino, isso se deve normalmente as correções de pH que são realizadas para aumentar a eficiência dos tratamentos biológicos utilizados. Liu *et al.* (2017), encontrou pH de 5,62 para lodo de esgoto doméstico, Eid *et al.* (2017) encontrou pH de 6,38 e Rego (2016) encontrou pH de 7,60 para lodo digerido.

5.3 Análise elementar do lodo de esgoto

Os teores (%) de nitrogênio, carbono, hidrogênio e enxofre elementar encontrados no lodo podem ser observados na tabela 9.

Tabela 9. Valores médios obtidos da análise elementar do lodo de esgoto

N %	C%	H%	S%
4,67	27,52	4,18	3,63

Os principais compostos elementares do lodo de esgoto são C, H, N e S. Os conteúdos de C e H influenciam diretamente o poder calorífico, quanto maior o teor de C e H maiores serão os valores de poder calorífico.

Nas amostras de lodo de esgoto avaliadas, o lodo de esgoto apresentou concentração de nitrogênio de 4,67%, valor próximo ao encontrado para lodo doméstico por Park *et al.*, (2017) de 4,7% e superior aos valores encontrados por Duan *et al.* (2017) e Wang *et al.*

(2015) que foram de 0,6% e 1,9% respectivamente. De acordo com Obernberger, Brunner e Bärnthaler (2006) combustíveis com concentrações de N acima de 0,6% podem apresentar emissões de NO_x durante a combustão que ultrapassem os limites da legislação. Por isso a composição elementar do lodo é de grande importância para avaliação da possível emissão de gases poluentes.

O lodo em estudo apresentou um teor de carbono C: 27,52% que foi superior aos resultados encontrados por Wang *et al.* (2015) C: 15,9% e Rosa *et al.* (2016) C:19,8% e inferior aos resultados apresentados por Aliakbari *et al.* (2017) C: 34,9% que caracterizaram o lodo doméstico.

A participação do hidrogênio (H: 4,18%) na composição elementar da biomassa em estudo foi bem próximo aos resultados divulgados por Li *et al.* (2014) para o lodo sanitário H:4,61% e Gómez *et al.* (2017) para lodo domestico H:4,7%.

Em relação ao conteúdo de enxofre, o lodo de esgoto apresentou uma concentração de 3,63%, superior ao encontrado na literatura por Aliakbari *et al.* (2017) S: 1,7%, Gómez *et al.* (2017) S:1,4% e Wang *et al.* (2015) C: 1,0% para lodo domestico. O enxofre presente no lodo, quando submetido à combustão, é oxidado a SO₂, podendo resultar em problemas ambientais se sua emissão não for controlada. De acordo com Obernberger, Brunner e Bärnthaler (2006), os problemas relacionados com as emissões de S são esperados em concentrações acima de 0.2%. Lodos de esgotos são característicos por apresentar concentrações altas de S, e sua origem é atribuída aos compostos resultantes da decomposição das proteínas presentes nas fezes humanas, à presença de surfactantes e fertilizantes. E também, o ambiente altamente redutor do tratamento anaeróbico na ETE, favorece a formação de enxofre elementar (SÍGOLO e PINHEIRO, 2010).

5.4 Extração de sólido-líquido - soxhlet do lodo de esgoto

Na literatura praticamente não existem dados sobre extração de lodo de esgoto com solvente, porém a caracterização de extratos pode facilitar a compreensão da composição de lodo de esgoto e, deste modo, verificar quais transformações pode ocorrer no processo de pirólise. O rendimento da extração está apresentado na tabela 10.

Os rendimentos dos extratos em álcool etílico e hexano obtidos pela extração sólido-líquido do lodo de esgoto digerido foram respectivamente 5,47% e 6,40%, onde é possível observar que o uso do solvente hexano apresentou uma capacidade de extração superior ao

solvente álcool. O emprego do hexano como solvente tem as vantagens de fácil recuperação pelo baixo ponto de ebulição. Na composição do lodo de esgoto digerido têm-se muitos compostos polares derivados da amônia e enxofre, e apolares, principalmente hidrocarbonetos. Utilizando a mesma metodologia aplicada neste trabalho, Correia (2012) obteve rendimento médio de extrato de lodo digerido em hexano de 6,47 e em álcool de 6,67, similar aos valores encontrado pelo presente trabalho. Alexandre (2013) constatou em seu estudo que o aumento da superfície de contato entre as partículas do lodo e o solvente utilizado, influência no rendimento dos extratos de forma positiva.

5.4.1 Análise elementar e poder calorífico dos extratos do lodo de esgoto

Segundo definição da ABNT, Poder Calorífico Superior (calor de combustão total) é o calor liberado pela queima de uma unidade de massa do combustível em uma bomba calorimétrica de volume constante com condensação de toda a água (PEDROZA, 2011). Mediu-se o poder calorífico superior dos extratos para verificar sua adequação a categoria dos combustíveis, assim os extratos apresentaram poder calorífico bem próximos (35,81 – 35,98 MJ.kg⁻¹). Os resultados obtidos estão próximos aos valores de combustíveis convencionais, como o diesel que apresenta um poder calorífico de 38,35 MJ.kg⁻¹ (PETROBRAS, 2014) e na faixa de poder calorífico superior do carvão mineral de 32-37,00 MJ.kg⁻¹ (SENSOZ, 2000).

Na composição elementar (Tabela 10) os extratos apresentaram teores de Carbono entre 63,05 – 70,77%, baixos teores de Nitrogênio (N) e Enxofre (S) e quantidade de hidrogênio satisfatória, que justifica os altos valores obtidos de poder calorífico. Existem naturalmente vários fatores que podem influenciar o poder calorífico da biomassa e seus produtos, como a umidade, portanto é interessante que o óleo obtido esteja totalmente seco ou com umidade baixa o suficiente para permitir a ignição e a queima; a composição elementar (% de NCHS) também é fator que influencia. Quantidades de carbono e hidrogênio são positivamente correlacionadas à maior poder calorífico, e negativamente correlatos a maiores quantidades de oxigênio (RAMOS e PAULA *et al.*, 2011).

Tabela 10. Rendimento médio, composição elementar e poder calorífico dos extratos do lodo de esgoto

	Rendimento (%) (m/m)	Composição elementar (% em massa)				Poder calorífico (MJ.Kg ⁻¹)
		N	C	H	S	
Extrato em álcool	5,47	5,48	63,05	10,37	3,28	PCS 35,98
Extrato em hexano	6,40	1,42	70,77	11,01	3,22	35,81

5.5 Rendimento dos produtos da pirólise

Os resultados obtidos a partir do planejamento estatístico foram tratados para estimar os coeficientes dos efeitos principais e suas interações, investigando os parâmetros que influenciaram o rendimento da fração sólida pelo processo termocatalítico do lodo de esgoto. Os rendimentos médios das frações bio-óleo, aquosa, sólida e gasosa são apresentadas pela Tabela 11.

Tabela 11. Resultados do planejamento 2³ obtidos para os produtos obtidos no processo de pirólise termocatalítica de lodo de esgoto

Experimento	Fator estudado			Rendimento médio das frações de pirólise (%)			
	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Velocidade (°C.min ⁻¹)	FS	FA	FO	FG*
01	450	120	10	60.1	14.32	8.4	17.14
02	450	120	30	63.7	14.64	6.8	14.88
03	450	180	10	65.0	14.75	5.9	14.26
04	450	180	30	58.6	14.75	10.5	16.18
05	550	120	10	61.4	15.87	9.6	13.11
06	550	120	30	58.2	16.21	12.2	13.34
07	550	180	10	63.4	16.03	11.3	9.20
08	550	180	30	56.1	16.37	16.2	10.46
09	500	150	20	62.5	16.94	10.4	10.15

Legenda: FO: fração bio-óleo; FA: fração aquosa; FS: fração sólida; FG: fração gasosa; CV: coeficiente de variação

* Cálculo de rendimento da fração gasosa realizado por diferença

5.6.1 Influência dos parâmetros estudados no rendimento da fração sólida de lodo de esgoto.

A Tabela 12 apresenta a análise de variância (ANOVA) para produção da fração sólida. A aplicação do teste F indicou uma boa concordância, apresentando um F calculado de (51,18), maior que o F tabelado (25,4) para um ($p < 0,05$).

Tabela 12. Análise de variância para produção de fração sólida a partir da pirólise de lodo de esgoto

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

$R^2 = 93,99$ * S.Q.: Soma de quadrados; G.L.: Grau de liberdade; Q.M.: Quadrado médio

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($0,01 \leq p < 0,05$)

A Tabela 13 apresenta o efeito das variáveis independentes sobre o rendimento da fração sólida, para as condições experimentais utilizadas no planejamento estatístico. A taxa e temperatura apresentaram efeito significativo a 95% ($p < 0,05$) no rendimento da fração sólida.

Tabela 13. Coeficientes de regressão para fração sólida

Parâmetros	Efeitos	Erro Padrão	T _{calculado}	P-valor	Estimativa 95%		Coeficiente
					L. Inferior	L. Superior	
Média	61.88	0.27	231.11	0.00*	61.32	62.44	61.88
Tx(°C/min)	-0.21	0.57	-0.38	0.71	-1.40	0.97	-0.11
T(min)	-2.10	0.57	-3.69	0.00*	-3.28	-0.91	-1.05
Temp(°C)	-9.14	0.57	-16.09	0.00*	-10.32	-7.95	-4.57
T(min) x Tx(°C/min)	-3.04	0.57	-5.36	0.00*	-4.23	-1.86	-1.52
Temp(°C) x Tx(°C/min)	1.94	0.57	3.41	0.00*	0.75	3.12	0.97
Temp(°C) x T(min)	-0.29	0.57	-0.51	0,61	-1.48	0.89	-0.15

*significância estatística ($p < 0,05$).

O efeito negativo (-) da Temperatura (-9,14) sobre a massa de Lodo de esgoto inicial é explicada pela redução da fração sólida com a variação da temperatura 450 – 550°C no mecanismo de pirólise termoquímica para Aysu & Kuçuk (2014), é devido à maior

decomposição primária da biomassa ou à decomposição secundária do resíduo de carvão, levando às maiores conversões com o aumento da temperatura.

O efeito da taxa de aquecimento (-0.21420) sobre a redução do volume do L.E foi inferior ao efeito da interação T (min) x Tx (°C/min) (-3,04469). No entanto, segundo Aysu & Kuçuk (2014) a redução do volume do L.E é influenciado pela taxa de aquecimento, uma vez que, quanto maior o fluxo de calor, maior é a despolimerização do material sólido e sua conversão em compostos voláteis.

Com os coeficientes de regressão, obtidos a partir da matriz codificada, foi possível escrever o modelo ajustado que descreve a obtenção da fração sólida no processo de pirólise do L.E, conforme Equação 7. Os efeitos da média (61,88) e da Temperatura (-0,11), Tempo (-1,05), T (min) x Tx (°C/min(-1,52) e Temp (°C) x Tx (°C/min (0,97) foram significativos a um nível de 95% de confiança, conforme destacados na Tabela 13 .

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

Eq.10

Onde:

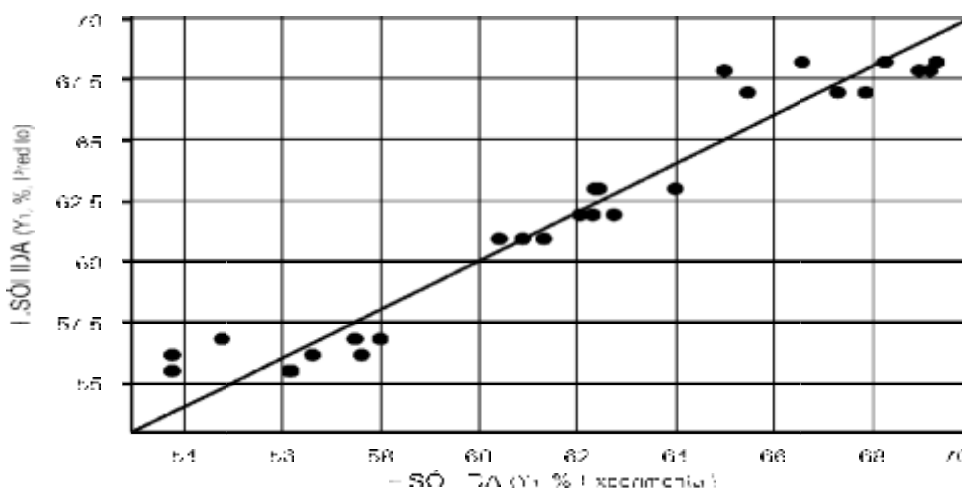
X1 : Taxa de aquecimento (°C/min);

X2 : Tempo de Pirólise;

X3 : Temperatura de pirólise.

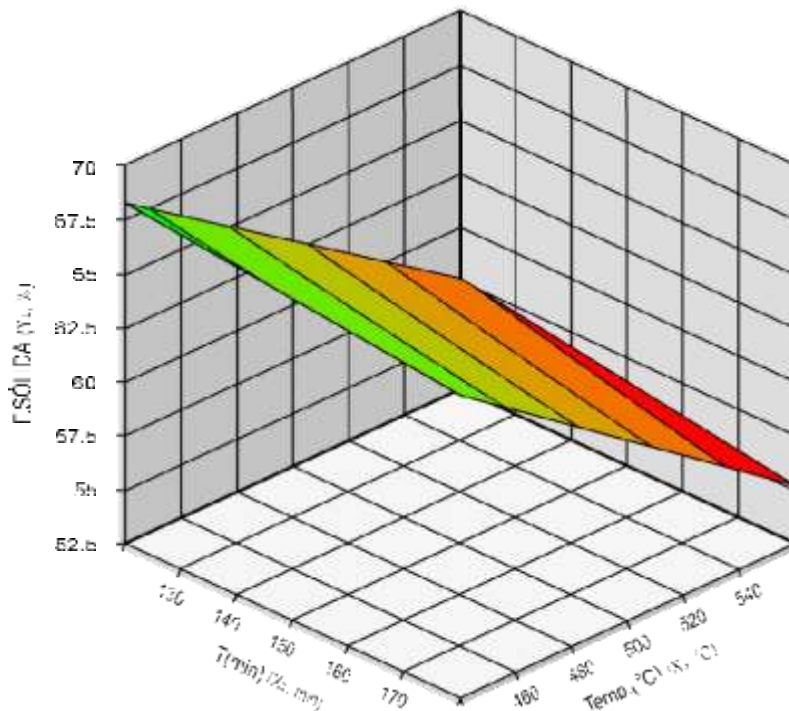
O coeficiente R₂ obtido pela regressão foi de 0,9399, indicando um bom ajuste do modelo justificado pela apreciável aglomeração dos pontos próximos da reta representativa que pode ser observado no gráfico de valores experimentais apresentado na figura 14.

Figura 14. Representação dos valores experimentais



Portanto, os dados experimentais são bem representados pelo modelo ajustado, ou seja, o modelo obtido para as variáveis significativas pode ser utilizado para fins preditivos dentro do domínio dos parâmetros estudados. A máxima quantidade da fração sólida foi obtida em condições de baixa temperatura, menores taxas de aquecimento e menor tempo de residência, conforme observado na superfície de resposta gerada pelo modelo na figura 15. Sendo esta temperatura de 450°C, taxa de aquecimento de 10° C-30° C e tempo de residência de 120 min.

Figura 15. Superfície de resposta para a obtenção fração sólida a partir da pirólise de lodo de esgoto, com os fatores tempo e temperatura.



A variação da fração sólida gerada nos experimentos de pirólise em função do tempo de pirólise (min) e da Taxa de aquecimento (°C/min). Observa-se que o tempo e a temperatura tiveram participação significativa na redução do teor de sólido, variando entre 51,91% a 65,04% como representado no gráfico. O decréscimo na fração sólida a 550°C pode ser atribuído ainda, a uma aumento da volatilização, assim como, pode ser atribuído a possível gaseificação parcial do resíduo de carbono (FONTS *et al.*, 2009).

5.6 Caracterização do ecocarvão ativado

5.6.1 Análise elementar

Tabela 15. Análise elementar do ecocarvão de lodo de esgoto

N %	C%	H%	S%
1,87	21,62	1,01	4,69

Como pode ser observado na Tabela 15, o teor de carbono foi ligeiramente inferior a biomassa de lodo de origem. Além disso, a relação molar H/C reduziu o que sugere, uma natureza aromática da matriz orgânica carbonosa de lodo de esgoto (ÁBREGO *et al.*, 2009). A fração sólida indica um ecocarvão com uma fração orgânica aromática em que a quantidade de enxofre aumentou, enquanto as quantidades de nitrogênio e oxigênio reduziram em relação aos valores do lodo de esgoto inicial (DOMÍNGUEZ *et al.* 2006).

Segundo Huang *et al.*,(2014) a composição elementar do bio-óleo e da fração sólida, dependem significativamente da temperatura de pirólise do Lodo. O que deve ser devido a desidrogenação, condensação (aromatização) e reações de craqueamento secundário que ocorre em altas temperaturas.

5.6.2 pH

O ecocarvão obtido, após passar por processo de ativação, apresentou pH médio de 7,12. O carvão ativado comercial apresentou um pH de 8,4. Moura (2015) encontrou 8,18 em ecocarvão ativado nos mesmos parâmetros. O aumento do valor de pH é devido a maior concentração de elementos alcalinos, como sódio, cálcio e magnésio, concentração essa favorecida pela crescente volatilização dos elementos hidrogênio, oxigênio e nitrogênio através da pirólise (SANTOS, 2015).

Sabe-se que o pH exerce influência na adsorção pois atua na ionização de compostos ácidos e básicos. Essa influência pode ser significativa ou não, conforme o adsorvente, já que suas cargas dependem das características e composição de sua superfície. O ecocarvão deste trabalho apresentou condições neutras e o carvão ativado comercial apresentou condições básicas.

5.6.3 Condutividade elétrica

A pirólise promoveu redução dos valores de condutividade elétrica de 4507,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ encontrado no lodo de esgoto para 21,72 $\mu\text{S}/\text{cm}$ do ecocarvão. Esta é uma tendência observada em outras matérias primas, nas quais a condutividade elétrica é sempre menor em ecocarvões com temperatura de 400 °C em relação àqueles com temperaturas superiores (SINGH *et al.*, 2010; DEVI & SAROHA, 2013). A condutividade elétrica é usada para estimar o total de sais dissolvidos na amostra, valores de condutividade elétrica são importantes para o uso agrícola do ecocarvão, materiais com alta salinidade devem ser aplicados em doses controladas de modo a evitar potencial toxidez para as plantas (SONG *et al.*, 2012).

5.6.4 Poder calorífico

A energia liberada num processo de combustão normalmente é quantificada pelo poder calorífico de um combustível, definido como a quantidade de calor despreendido pela combustão completa de uma unidade de volume ou massa do combustível (COLEN, 2011).

Do ponto de vista de conversão de biomassa em energia e biocombustíveis, o poder calorífico é uma propriedade muito importante, pois ele representa a quantidade de energia que esse material pode liberar ao ser submetido ao processo de queima. O poder calorífico pode ser afetado pelo tipo da amostra, composição química como a umidade e o teor de cinzas e se a matéria orgânica foi ou não digerida (SILVA, 2012; VIEIRA, 2004).

O ecocarvão estudado apresentou poder calorífico de 11,942 MJ/KG⁻¹, este se justifica pelo seu alto teor de cinzas 61,12% (m/m) e enxofre 4,69% (m/m) e baixo conteúdo de Carbono 21,62% (m/m) e Hidrogênio 1,01% (m/m).

O carvão mineral utilizado para queima nas usinas termoelétricas no Brasil apresenta valores de poder calorífico na faixa de 11,513 MJ/KG até 13,397 MJ/KG, teor de cinzas entre 58-62%, conteúdo de carbono 21-26% e enxofre entre 4,3–4,7%. Valores encontrados para o ecocarvão ativado de lodo de esgoto se encontram dentro destes encontrados para o carvão mineral brasileiro (PNE, 2007; TOLMASQUIM, 2016). As reservas brasileiras de carvão mineral estão localizadas na região sul do Brasil e são compostas pelo carvão dos tipos linhito e sub-betuminoso, estes apresentam em sua composição altos teores de cinza e enxofre e grande quantidade de impurezas (elementos rochosos e minerais) o que reflete em seu poder calorífico, com valores abaixo de 16 MJ/kg⁻¹ (DNPM, 2016).

Podendo este ecocarvão ser uma alternativa viável para ser utilizado em usinas termoelétricas na região norte, visto que as reservas disponíveis de carvão mineral no Brasil se localizam na região sul, sendo o transporte deste, de alto custo para outras regiões. A fração sólida é denominada de ecocarvão por ser um carvão ecológico oriundo do lodo de esgoto, fator de destaque em relação ao carvão mineral de origem fóssil, onde a exploração de suas jazidas causam grandes impactos socioambientais.

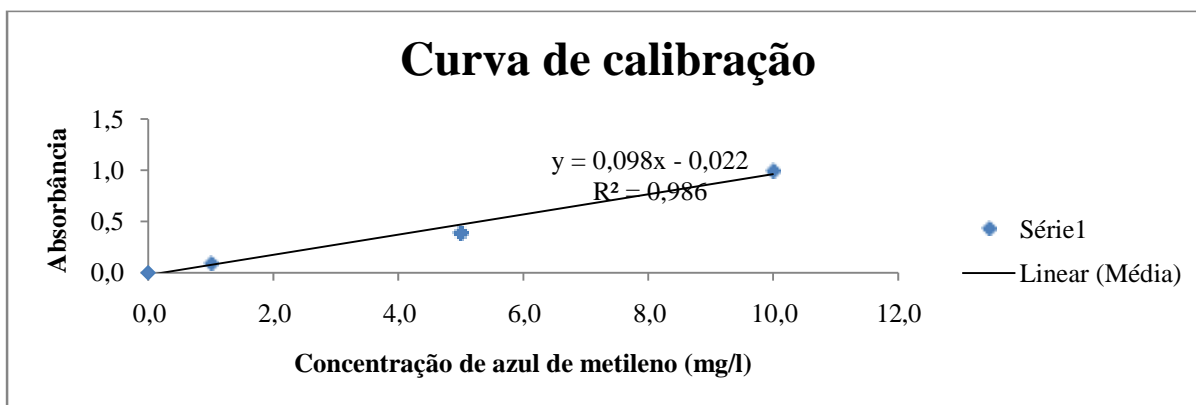
O ecocarvão apresenta valor energético inferior quando comparado com o carvão vegetal (18 MJ/KG^{-1}) isso se deve ao menor teor de cinzas e aos altos teores de Carbono e Hidrogênio encontrados em biomassas lignocelulósicas (PROTÁSIO *et al.*, 2011).

Segundo Brand (2010), altos teores de cinzas contribuem para a redução do poder calorífico por unidade de massa, visto que os materiais minerais não participam do processo de combustão, mas são contabilizados na massa do combustível submetido ao processo de queima.

5.7 Ensaios de adsorção com azul de metileno

O teste de azul de metileno é definido como a quantidade de azul de metileno descolorida por unidade de massa de carvão ativo ou pela porcentagem do composto adsorvido, em função da absorvância lida no espectrofotômetro. A análise de azul de metileno pode ser utilizada para estimar a mesoporosidade de um adsorvente carbonoso (MOURA, 2015; MORENO, 2005). Uma vez que este corante é tóxico na natureza, a sua remoção da mesma é um grande problema ambiental (BUKALLAH *et al.*, 2007).

Figura 16. Gráfico da curva de calibração para o teste de azul de metileno em espectrofotômetro



A análise do poder de adsorção do azul de metileno no carvão ativado comercial e no ecocarvão ativado foram equivalentes. O ecocarvão teve a adsorção máxima de 98,70 %, enquanto o carvão comercial apresentou 99,11 %. Esses resultados são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16. Resultado do teste de adsorção com azul de metileno

Adsorvente	Concentração de azul de metileno (mg/L)	Quantidade adsorvida (mg)	Quantidade adsorvida (% [m/m])
Ecocarvão ativado	1	0,9230	92,3000
	5	4,9107	98,2140
	10	9,8702	98,7020
Carvão ativado comercial	1	0,9168	91,6800
	5	4,9249	98,4976
	10	9,9114	99,1142

O azul de metileno caracteriza a amostra pela presença de meso e macroporosidade. A partir desse resultado fica clara a capacidade adsorptiva do ecocarvão em estudo, na região dos mesoporos e macroporos, o que é confirmado pela literatura em trabalhos como o de Diniz (2005), que encontrou resultados de adsorção de azul de metileno de 99,4 % em ecocarvão de lodo de esgoto. O mesmo resultado foi obtido no estudo de Silva (2009), que encontrou para carvões ativados comerciais 99,5 % de adsorção. Moura (2015) encontrou um máximo de 88,74 % em ecocarvão de lodo produzido em pirólise com os mesmos parâmetros deste trabalho. Tramontin *et al.* (2011) encontrou variação de 92,13 % a 96,63 % em finos de carvão pirolisados entre 200 °C e 700 °C.

Foi realizada a análise de variância (ANOVA) dos resultados da adsorção do azul de metileno, para isso utilizou-se o software estatístico Assistat. O resultado da ANOVA é apresentado na Tabela 17.

Tabela 17. Análise de variância da adsorção de azul do metileno nas concentrações de 1, 5 e 10 mg/L

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	5	108,69361	21,73872	10,8458 **
Resíduo	12	24,05222	2,00435	
Total	17	132,74583		

** significativo ao nível de 1 % de probabilidade ($p < 0,01$)

* significativo ao nível de 5 % de probabilidade ($0,01 \leq p < 0,05$)

ns não significativo ($p \geq 0,05$)

A análise mostra que houve uma diferença significativa entre os tratamentos utilizados ao nível de 1% de probabilidade. Foi realizado então o teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade para comparação das médias conforme tabela 18.

Tabela 18. Teste de tukey para as médias de tratamento

Adsorventes	Concentrações(mg/L)	
Ecocarvão Ativado	1	92,72000 b
	5	98,03060 a
	10	98,29330 a
Carvão Ativado Comercial	1	92,92413 b
	5	97,05550 a
	10	98,42140 a

*As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Resultado significativo ao nível de 5% de probabilidade.

O resultado do teste mostra a comparação entre as médias dos fatores. Percebe-se então uma diferença estatística entre os resultados de adsorção da concentração de 1 mg/L com as concentrações de 5 e 10 mg/L ($b \neq a$) tanto no ecocarvão quanto no carvão comercial. Essas diferenças se deram devido ao maior valor de absorvância apresentado pelas concentrações de 5 e 10 mg/L no ecocarvão e carvão comercial .

Para o ecocarvão as adsorções nas concentrações de 5 e 10 mg/L foram equivalentes as do carvão comercial e as adsorções na concentração de 1 mg/L também não apresentaram diferença significativa entre elas. Comprovando que não há diferença significativa no tipo de adsorvente usado, de modo que eles são equivalentes em eficiência de adsorção de azul de metileno. Observa-se que a significância apontada na análise de variância se refere à diferença entre as concentrações, revelando que cada uma teve sua própria influencia na construção da curva de calibração e, portanto, contribuição para o resultado.

5.8 Ensaios de adsorção com tartrazina

A adsorção da Tartrazina se mostrou compatível com o discutido em literatura, apesar de serem poucos os trabalhos que apresentam resultados de adsorção para ecocarvão, já que o maior destaque de aplicação deste é para a agricultura (LOPES, 2013; VIANA, 2013). Os resultados estão relacionados na tabela 26.

Figura 17. Gráfico da curva de calibração para o teste de tartrazina em espectrofotômetro

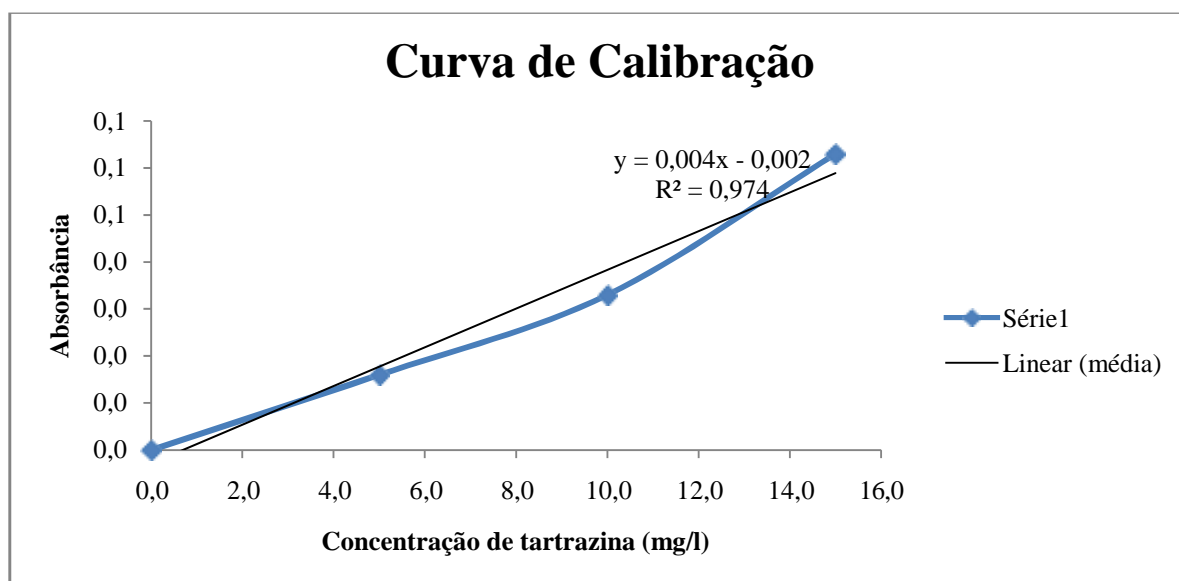


Tabela 19. Resultado do teste de adsorção com tartrazina

Adsorvente	Concentração de Tartrazina (mg/L)	Quantidade adsorvida (mg)	Quantidade adsorvida (% [m/m])
Ecocarvão Ativado	5	3,9728	79,45
	10	9,4000	94,00
	20	19,7663	98,83
Carvão Ativado Comercial	5	3,8266	76,53
	10	7,2100	72,10
	20	12,9893	64,94

Apesar da grande diferença de tamanho entre as moléculas do amarelo tartrazina (534,26 g/mol-1) e do azul de metileno (319,85 g/mol-1), ambos apresentaram boa adsorção pelo ecocarvão. Isso confirma a característica de mesoporosidade (2 nm e 50 nm) e macroporosidade (> 50 nm) do ecocarvão ativado de lodo de esgoto em estudo.

A média dos resultados de adsorção para tartrazina são apresentados na Tabela 19, obtendo adsorção máxima de 98,83 % para o ecocarvão, enquanto o carvão comercial apresentou 76,53%. Viana (2013) analisou a adsorção da tartrazina em ecocarvões de pirólise

a 500 °C e 120 min, em várias concentrações. Seus resultados apontam a média de 60 % de adsorção nos ecocarvões e 68% no carvão comercial em concentrações mais baixas, estas médias são inferiores aos encontradas neste trabalho.

Foi realizada a análise de variância (ANOVA) dos resultados da adsorção da tartrazina, para isso utilizou-se o software estatístico Assistat. O resultado da ANOVA é apresentado na Tabela 20.

Tabela 20. Análise de variância da adsorção de tartrazina nas concentrações de 5, 10 e 20 mg/L

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	5	2527,24245	505,44849	234,6463 **
Resíduo	12	25,84904	2,15409	
Total	17	2553,09149		

** significativo ao nível de 1 % de probabilidade ($p < 0,01$)

* significativo ao nível de 5 % de probabilidade ($0,01 \leq p < 0,05$)

ns não significativo ($p \geq 0,05$)

A análise mostra que houve uma diferença significativa entre os tratamentos utilizados ao nível de 1% de probabilidade. Foi realizado então o teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade para comparação das médias conforme tabela 21.

Tabela 21. Teste de tukey para as médias de interação para adsorção

Adsorventes	Concentrações(mg/L)	
Ecocarvão Ativado	5	78,15160 b
	10	94,57867a
	20	98,36450 a
Carvão Ativado Comercial	5	76,75047 bc
	10	72,89900 c
	20	64,72867 d

*As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Resultado significativo ao nível de 5% de probabilidade.

A análise mostra uma diferença significativa na capacidade de adsorção entre os dois adsorventes, conforme discutido anteriormente. Observa-se que para o ecocarvão as adsorções entre as concentrações de 10 e 20 mg/L foram equivalentes entre si e apresentaram melhores resultados que a concentração de 5mg/L ($a \neq b$), isso se deve ao maior valor de absorvância apresentado pelas concentrações de 10 e 20 mg/L no ecocarvão.

Para o carvão comercial as adsorções nas concentrações de 5 e 10 mg/L foram equivalentes entre si e apresentaram melhores resultados que a de 20 mg/L (c≠d).

Entre o ecocarvão e carvão comercial a análise mostra diferença estatística na adsorção para as concentrações de 10 e 20 mg/L, entendendo-se que cada uma teve sua influência no resultado do experimento, apenas entre as concentrações de 5 mg/L a capacidade adsortiva foi equivalente. Evidenciando assim a capacidade de absorbância superior do ecocarvão de lodo de esgoto, quando comparado com o carvão comercial em estudo, para a tartrazina.

6 CONCLUSÕES

A produção de adsorventes carbonosos a partir da pirólise de lodo de esgoto é uma alternativa sustentável, pois utiliza um resíduo como matéria prima para produzir um produto que pode ser aplicado para purificação de efluentes. O estudo mostrou que a máxima quantidade da fração sólida foi obtida em condições de baixa temperatura, menor taxa de aquecimento e menor tempo de residência, condições que garante menores gastos energéticos para o processo termoquímico de pirólise. O ecocarvão de lodo de esgoto possibilitou uma boa adsorção do corante azul de metileno quando comparado ao carvão comercial, que sempre é utilizado para remoção de corantes em efluentes por apresentar excelente capacidade absorviva, mas possui alto custo. Os resultados da adsorção com azul de metileno também destacam a característica desejada de mesoporosidade e macroporosidade do ecocarvão ativado de lodo de esgoto, indicando possibilidade de adsorver corantes com moléculas com tamanhos que estejam dentro dessa faixa apresentada.

O estudo também mostrou que o ecocarvão de lodo de esgoto possibilitou uma boa adsorção do corante orgânico amarelo tartrazina e pode ser usado como tratamento alternativo para efluentes industriais. A escolha do corante amarelo tartrazina se deu por este ser muito utilizado na indústria alimentícia, de cosméticos e medicamentos. Seu descarte inadequado pode causar graves impactos ambientais, afetando processos simbióticos, reduzindo a capacidade de reoxigenação da água, dificultando a passagem de luz solar e, reduzindo a atividade fotossintética. Na saúde humana estudos mostram casos reações alérgicas, asma, bronquite, rinite, urticaria, náuseas e dores de cabeça. Por isso, a remoção deste corante antes do descarte do efluente industrial tem grande relevância do ponto de vista ambiental e de saúde.

Desse modo, tem-se a utilização de um resíduo problemático como o lodo de esgoto, mediante aplicação de tecnologia apropriada, na geração de um produto eficiente e de baixo custo para remoção de corantes em meio aquoso. Isso também possibilita trazer um conceito de maior sustentabilidade aos adsorventes utilizados no tratamento de efluentes.

Quanto ao uso energético do ecocarvão, obteve-se um poder calorífico para o ecocarvão na faixa de valores aos encontrados no carvão mineral Brasileiro para abastecer as usinas termoeletricas. Apontando para o ecocarvão, outra alternativa sustentável e com menor impacto ambiental do que os causados ao meio ambiente pela extração e utilização do carvão mineral para queima.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.004 Resíduos sólidos – Classificação**. Rio de Janeiro, ABNT, 2004.

ABNT - ASSOCIACAO BRASILEIRA DE NORMAS TECNICAS. **NBR 10.007 - Amostragem de resíduos**. Rio de Janeiro: ABNT, 1987.

ÁBREGO, J.; ARAUZO J. ; SANCHEZ , J.L; GONZALO, A.; CORDERO, T.; RODRIGUEZ, J. Mirasol Mudanças estruturais do char de lama de esgoto durante a pirólise do leito fixo. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 48, p. 3211 – 3221, 2009.

ADEBOWALE, K. O AND ADEBOWALE, Y. A. Active carbons from low temperature conversion chars. **Electronic Journal of Environmental, Agriculture and Food Chemistry**. V.7, n.11, p. 3304 – 3315, 2008.

ALEXANDRE, G. P. **Avaliação da produção de bio-óleo por termocatálise com óxido de cálcio de lodo de esgoto digerido**. 2013. 12 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia). Universidade Federal do Tocantins. Palmas, 2013.

ALIAKBARI, Z.; YOUNESI, H.; GHOREYSHI, A. A.; BAHRAMIFAR N.; HEIDARI, A. Production and characterization of sewage-sludge based activated carbons under different post-activation conditions. **Waste and Biomass Valorization**, v.10, p. 1-13, 2017.

American Society for Testing and Materials (ASTM) “Standard Test of Humidity”, ASTM D 3173, in *Annual book of ASTM standards*, 1985.

American Society for Testing and Materials (ASTM) “Standard Test Method for ash Determination”, ASTM D 2415, in *Annual book of ASTM standards*, 1986.

American Society for Testing and Materials (ASTM) “Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke by the Adiabatic Bomb Calorimete”, ASTM D 240, in *Annual book of ASTM standards*, 2000.

BARROS, T. R. B. **Estudo de adsorção do chumbo II de efluentes utilizando casca de abacaxi como biomassa adsorvente**. 2014. 42 f. Monografia (Curso de Química Industrial) Universidade Estadual da Paraíba. Campina Grande, 2014.

BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL. 2016. Disponível em: <// ben.epe.gov.br/bem relatório sintese.aspx >. Acessado em 17.05.2017.

BRAND, M. A. **Energia de biomassa floresta**. Rio de Janeiro: Interciência, 2010. 131 p.

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, Birmingham, v. 38, p. 68-94, mar. 2012.

BRIDGWATER, A. V. TOFT, A. J.; BRAMMER, J. G. A techno-economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, n. 6, p. 181-248, 2002.

BOECHAT, C. L.; RIBEIRO, M. O.; RIBEIRO, L. O.; SANTOS, J. A. G.; ACCIOLY, A. M. A. Lodos de esgoto doméstico e industrial no crescimento inicial e qualidade de mudas de pinhão-mansão. **Biosci**, J. Uberlândia, v. 30, n. 3, p. 782-791, mai/jun, 2014.

BUKALLAH, S. B.; RAUF, M. A.; ALALI S. S. Removal of Methylene Blue from aqueous solution by adsorption on sand. **Dyes and Pigments**, v. 74, p. 85-87, 2007.

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.

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

COMPANHIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO DISTRITO FEDERAL (CAESB). Disponível em: <www.caesb.df.gov.br/esgoto/sistemas-de-esgotamento.html>. Acesso em 12 de janeiro de 2017.

CORREIA, L. A. R. **Estudo do processo de pirólise para o aproveitamento sustentável de lodo digerido doméstico**. 2013. 138 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia). Universidade Federal do Tocantins. Palmas, 2013.

CORTEZ, L.A.B.; LORA, E.E.; GÓMEZ, E.O. **Biomassa para energia**. Campinas, 2008.
ANVISA. Considerações sobre o corante amarelo tartrazina. Brasília, Distrito Federal, 2007.
Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br>>. Acesso em 12 de abril de 2017.

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.

COUTO, Gabriela Martucci. **Utilização da serragem de Eucalyptus sp. na preparação de carvões ativadas**. 2009. 89 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Tecnologia de Madeira, Ciência e Tecnologia de Madeira, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009. Cap. 3.

CREAMER, K.S.; CHEN, Y.; WILLIAMS, C.M.; CHENG, J.J. Stable thermophilic anaerobic digestion of dissolved air flotation (DAF) sludge by co-digestion with swine manure. **Bioresource Technology**. v.101, p. 3020-2024, 2010.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 9, p.1061-1085, jun. 2006.

DINIZ, J. **Conversão térmica de casca de arroz a baixa temperatura:** produção de bioóleo e resíduo sílico-carbonoso absorvente. Santa Maria: Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Maria, 2005.

DOMINGUES, Paulo César Magalhães. **A interconexão elétrica dos sistemas isolados da Amazônia ao sistema interligado nacional.** Florianópolis: UFSC, 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção), Programa de Pós – Graduação em Engenharia de Produção, Universidade de Santa Catarina, 2003.

DNPM. Departamento Nacional de Produção Mineral. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/>>. Acesso em: 08/07/2017.

DUAN, F.; ZHANG, L.; SUN, X; HUANG, Y. Comparison of thermal behavior for modified calcium magnesium acetate blended separately with peanut shell and sewage sludge at different atmospheres. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.** v.127, p 2417-2425, 2017.

FERREIRA, F. T. **Adsorção do corante amarelo tartrazina utilizando carvão ativado e casca de arroz.** 2013. Monografia (Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

FONTS, 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. 2009.

FONTS, I.; GEA, G.; AZUARA, M.; ÁBREGO, J.; ARAUZO, J. Sewage sludge pyrolysis for liquid production: A review. **Ren. And Sust. Ener. Rev.,** v. 16, p. 2781– 2805, 2012.

FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environment Internacional,** v. 30, n.7 p.953-971, set.2004.

GASCÓ, G.; BLANCO, C. G.; GUERRERO, F.; MÉNDEZ LÁZARO, A. M. The influence of organic matter on sewage sludge pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,** Madrid, v. 74, p. 413-420, abr. 2005.

GEETHAKARTHI, A.; PHANIKUMAR, B. R.. Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by tannery sludge developed activated carbon: Kinetic and equilibrium studies. **International Journal Of Environmental Science & Technology,** v. 8, n. 3, p.561-570, jun. 2011.

GÓMEZ, N. R., QUISPE, V., ÁBREGO, J., MARTÍNEZ, M. A., MURILLO, M. B., GEA, G. Co-pyrolysis of sewage sludge and manure. **Waste Management,** n. 59, p. 211–221, 2017.

GONZÁLEZ, J. F.; ROMÁN, S.; ENCIMAR, J. M.; MARTÍNEZ, G. Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,** v. 85, p. 134–141, 2009.

GUEDES, C. L. B. *et al.* Avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 4, p. 781-786, 2010.

HOSSAIN, M.K.; STREZOV, V.; NELSON, P.F. Thermal characterisation of the products of wastewater sludge pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 85 p. 442–446, 2011.

JAYATHILAKAN, K., SULTANA, K., RADHAKRISHNA, K.; BAWA, A. S. Utilization of byproducts and waste materials from meat, poultry and dish processing industries: a review. **Journal of food science and technology**, v. 49, n.3, p. 278-293, 2012.

LANG, A.R. **Dyes and pigments**: New research. New York: New Science Publishers, 2009.

LEHMANN, J.; LAIRD, D.A.; Review of the pyrolysis platform for coproducing bio-oil and biochar. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, Chichester, v. 3, n. 5, p. 547-562, 2009.

SMITH, K. M. *et al.* Sewage sludge-based adsorbents: A review of their production, properties and use in water treatment applications. **Water Research**, v. 43, n. 10, p.2569-2594, jun. 2009.

LI, L.; REN, Q.; WANG, X.; LI, S.; LU, Q. Received: TG-MS analysis of thermal behavior and gaseous emissions during co-combustion of straw with municipal sewage sludge. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v. 118, p.17-46, 2014.

LIN, Q. H.; CHENG, H.; CHEN, G.Y. Preparation and characterization of carbonaceous adsorbents from sewage sludge using a pilot-scale microwave heating equipment. **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**, v. 93, p.113-119, jan. 2012.

LIU, X. *et al.*, Metal sorption on soils as affected by the dissolved organic matter in sewage sludge and the relative calculation of sewage sludge application. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, p. 399–407, 2007.

MANAGO, B. L.; FOLLMANN, H. V. M.; VIDAL, C. M. S.; DOLL, M. R. Tratamento de efluente de fabrica de ração animal por flotação por ar dissolvido. **REVISTA AIDIS de Ingeniería Y ciencias ambientales: Investigación, desarrollo y práctica**, v.10, p. 189- 206, 2017.

MANARA, P.; ZABANIOTOU, A. Towards sewage sludge based biofuels via thermochemical conversion – A review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, Thessaloniki, Greece, v. 16, n. 5, p.2566-2582, jun. 2012.

MARTIN, M. J; ARTOLA, A., BALAGUER, M. D.; RIGOLA, M. Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions. **Chemical engineering Journal**, v.94, n.3 p.231-239, 2003.

MARTINI, P. R. R.. **Conversão pirolítica de bagaço residual da indústria de suco de laranja e caracterização química dos produtos**. 2009. 136 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria - RS, 2009.

MÉNDEZ A.; GASCÓ G. I., FREITAS M. M. A., SIEBIELEC G., STUCZYNSKI T., FIGUEIREDO J, L. Preparation of carbon- based adsorbents from pyrolysis and air activation of sewage sludges. **Chemical Engineering Journal**, p. 169-177, 2005.

MENEDEZ, J. A.; INGUANZO, M.; DOMINGUEZ, A.; PIS, P.P. Microwave pyrolysis of sewage sludge: analysis of the gas fraction. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 71, p. 657-667, 2004.

MOCELIN, C. **Pirólise de lodo de esgoto sanitário: produção de adsorvente e óleos combustíveis**. 2007. 113 f. Dissertação (Mestrado Engenharia Mecânica e de Materiais). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2007.

MONSALVO, V. M.; MOHEDANO, A. F.; RODRIGUEZ, J. J. Adsorption of 4-chlorophenol by inexpensive sewage sludge-based adsorbents. **Chemical Engineering Research And Design**, v. 90, n. 11, p.1807-1814, nov. 2012.

MOURA, J. S. **Lodo de esgoto como precursor de adsorvente carbonoso a partir do processo de pirólise**. 2015. 72 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia) – Universidade Federal do Tocantins – Tocantins, 2015.

PALMAS. **Diagnóstico do Plano diretor**. Acessado em novembro de 2015. Disponível em<http://www.palmas.to.gov.br/secretarias/sduh/dados/planodiretordiagnostico/1aspectos_historicos.pdf>.

PARK, J.M.; KEEL, S. J.; YUN, J.H.; LEE,S.S. Thermogravimetric study for the co-combustion of coal and dried sewage sludge. **Korean J. Chem. Eng.** v.34, p. 2204-2210, 2017.

PEDROZA, M. M.. **Bio-óleo e Biogás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo**. 2011. 192 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2011.

PLANO NACIONAL DE ENERGIA 2030. Ministério de Minas e Energia. EPE, 2007. Disponível em: <[// pne.epe.gov.br](http://pne.epe.gov.br)>. Acessado em 17.05.2017.

PROTÁSIO, T. P.; BUFALINO, L.; TONOLI, G. H. D.; COUTO, A. M.; TRUGILHO, P. F.; GUIMARAES, J. M. Relação entre o poder calorífico superior e os componentes elementares e minerais da biomassa vegetal. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 31, n. 66, p. 122-133, 2011.

RAFATULLAH, M.; SULAIMAM, O.; HASHIM, R.; AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a Review. **Journal of Hazardous Materials**, v.177, n.1-3, p. 70-80, 2010.

RAMOS E PAULA, L.E, TRUGILHO P.F, NAPOLI A., BIANCHI M.L. Characterization of residues from plant biomass for use in energy generation. **Cerne**, v. 17, n. 2, p. 237-246, 2011.

REGO, F. S. **Aproveitamento do lodo de esgoto digerido para geração de energia elétrica**. 2015. 83 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia) – Universidade Federal do Tocantins – Tocantins, 2016.

ROMBALDO, C. F. S. **Síntese de carvão ativado e óleo combustível a partir da borracha de pneu usado**. 2008. 108 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Processos, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

ROSA, A. P. L.; LOBATO, C. S.; BORGES, J. M.; MELO, G. C. B.; CHERNICHARO, C. A. L. Potencial energético e alternativas para o aproveitamento do biogás e lodo de reatores UASB: estudo de caso Estação de tratamento de efluentes *Laboreaux* (Itabira). **Eng Sanit Ambient**. v.21, n.2, p. 315-328, 2016.

SALGADO, E. C. **Conversão à baixa temperatura de borra de café solúvel**. 2005. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal Fluminense. Niterói, 2005.

SANCHEZ, M. E.; MENÉDEZ, 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**, v. 33. p. 933-940, 2009.

SANTOS. S. F. Caracterização Química da fase gasosa de lodo residual doméstico por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa obtida a partir da pirólise. 2015. 67 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia). Universidade Federal do Tocantins. Palmas, 2012.

SILVA, J. **Estudo da eficiência e aplicabilidade de carvão ativado resultante de pirólise de casca de arroz em barreiras reativas na remoção de contaminantes em solos**. 2009. 204 f. Tese (Doutorado em Engenharia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2009.

SILVA, L. C. A. **Estudo do processo de pirólise de lodo de esgoto em reator de leito fixo em escala laboratorial**. 2012. 76 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia). Universidade Federal do Tocantins. Palmas, 2015.

SMITH, K. M. et al. Sewage sludge-based adsorbents: A review of their production, properties and use in water treatment applications. **Water Research**, v. 43, n. 10, p.2569-2594, jun. 2009.

SONAI, G. G. **Ativação de adsorventes carbonosos para a remoção de corantes de efluentes têxteis**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de pós-graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

SONG, W. & GUO, M. Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 94: 138-145, 2012.

TOLMASQUIM, M. T. **Energia termelétrica**: Gás natural, Biomassa, Carvão, Nuclear. Rio de Janeiro, EPE, 2016. 417p.

VASQUES, A. R. **Caracterização de adsorventes obtidos por combustão e pirólise de lodo residual e aplicação no tratamento de efluentes têxteis**. 2012. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Santa Catarina. 2012.

VAZ JÚNIOR, S. **Biorrefinarias: cenários e perspectivas**. Brasília: Athalaia, 2011.

VIANA, M. M. **Obtenção e utilização de produtos de pirólise de lodo de esgoto para adsorção de poluente em meio aquoso**. 2013. 219 f. Tese (Doutorado em engenharia química). Departamento de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013. Cap. 2.

VIEIRA, A. C. **Caracterização da biomassa proveniente de resíduos agrícolas**. 2012. 56 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Cascavel, PR, 2012.

VIEIRA, G. E. G. **Fontes alternativas de energia: processo aperfeiçoado de conversão térmica**. 2004. 130f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2004.

VIEIRA, G. E. G.; PEDROZA, M. M.; SOUSA, J. F.; PEDROZA, C. M. O processo de Pirólise como alternativa para o aproveitamento do potencial energético de lodo de esgoto – uma revisão. **Revista Liberato**. Novo Hamburgo. v. 12, p. 01-106, Jun. 2011.

VIEIRA, G. E. G.; ROMERO, G. A.; SELLA, S. M.; DAMASCENO, R. N.; PEREIRA, R. G. Low temperature conversion (LTC) – Na alternative method to treat sludge generated in industrial wastewater treatment station – Batch and continuous process comparison. **Bioresource Technology**, v.100, 2009.

VIEIRA NETO, D. **Estudo da pirólise de lodo sanitário, visando sua valorização energética**. 2012. 95 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia química). Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2012.

VON SPERLING, M. V. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 2007.

YIN, K., PARKER, W. A technical and economic evaluation of the pyrolysis of sewage sludge for the production of bio-oil. **Bioresource Technology**, n. 99, p. 1409–1416, 2008.

WANGA, X.; DENG, S.; TAN, H.; ADEOSUNB, A.; VUJANOVIC, M.; YANGA, F.; DUIC, N. Synergetic effect of sewage sludge and biomass co-pyrolysis : A combined study in thermogravimetric analyzer and a fixed bed reactor. **Energy Conversion and Management**. v. 118, p. 399-405, 2017.

YUAN, X.; HUANG, H.; ZENG, G.; Li, H.; WANG, J.; ZHOU, C.; ZHU, H.; PEI, X.; LIU, Z. Total concentrations and chemical speciation of heavy metals in liquefaction residues of sewage sludge. **Bioresource Technology**, v. 5, n.102, p. 4104-4110, 2011.

ZHAO, B., XU, X., XU, S., CHEN, X., LI, H., ZENG, F. Surface characteristics and potential ecological risk evaluation of heavy metals in the bio-char produced by co-pyrolysis from municipal sewage sludge and hazelnut shell with zinc chloride. **Bioresource Technology**, n. 243 , p. 375–383, 2017.