

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA**

Luciane Batistella

**AVALIAÇÃO DAS EMISSÕES GASOSAS GERADAS NA  
COMBUSTÃO DE LODO DE ESGOTO SANITÁRIO EM  
COMBUSTOR DE LEITO MÓVEL**

Tese de doutorado apresentada à  
Universidade Federal de Santa  
Catarina – UFSC, como requisito  
parcial para a obtenção do Grau de  
Doutora em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Humberto Jorge  
José

Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Regina de  
Fátima Peralta Muniz Moreira

Florianópolis - SC  
2015

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária  
da UFSC.

Batistella, Luciane

Avaliação das emissões gasosas geradas na combustão de lodo de esgoto sanitário em combustor de leito móvel /Luciane Batistella ; orientador, Humberto Jorge José ;coorientadora, Regina Fátima Peralta Muniz Moreira. - Florianópolis, SC, 2015.

168 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Lodo de esgoto sanitário. 3. Energia-Fontes alternativas. 4. Combustão. 5. Emissões gasosas. I. Jorge José, Humberto . II. Fátima Peralta Muniz Moreira, Regina. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

**Avaliação das emissões gasosas geradas na combustão de lodo de esgoto sanitário em combustor de leito móvel**

por

**Luciane Batistella**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do **Título de Doutor em Engenharia Química**, área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Humberto Jorge José  
Orientador

\_\_\_\_\_  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira  
Coorientadora

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado  
Coordenador do Curso

**Banca Examinadora:**

\_\_\_\_\_  
Prof. xxxx, Dr.

\_\_\_\_\_  
Prof. xxxx, Dr.

\_\_\_\_\_  
Prof. xxxx, Dr.

\_\_\_\_\_  
Prof. xxxx, Dr.

\_\_\_\_\_  
Prof. xxxx, Dr.

**Florianópolis, 28 de Maio de 2015.**



Aos meus pais Olinto e Albani e meu  
irmão Giovani pelo apoio e amor.



## AGRADECIMENTOS

A Deus, por iluminar meu caminho.

Aos meus pais, Albani e Olinto, pela vida, amor incondicional, pela educação recebida e pelo imenso apoio.

Ao meu irmão Giovanni, pelas alegrias, por todos os momentos compartilhados, apoio e amor.

Às minhas madrinhas Sônia, Joana e Maria Helena e minha tia Salete por todo amor, apoio e zelo.

Ao Professor Humberto, pela orientação, disponibilidade, confiança no meu trabalho, apoio e ensinamentos que colaboraram na elaboração e conclusão desta tese.

À professora Regina, pela coorientação, apoio recebido sempre que precisei e pelas contribuições na realização desta tese.

Ao Professor Franz Bischof, pela oportunidade de realização do estágio na Ostbayerischen Technischen Hochschule Amberg-Weiden e de parte deste trabalho.

À Universidade Federal de Santa Catarina, e ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química e aos seus professores.

À minha querida amiga e irmã de coração Alessandra, pela ajuda na elaboração do meu artigo, valiosa amizade, conselhos, debates, afeto e pelos harmoniosos anos morando juntas.

Ao meu querido Alexander, pelo imenso amor, dedicação, compreensão e alegria.

Aos meus amigos Lindomar, Claiton, Daniela, Caroline, Tatiane, Mara, Sibebe, Patrícia e Angelise por ser uma segunda família para mim.

Aos colegas do LEMA: Suelen, Michele, Gabriela, Tatiana, Diniara, Yenny, Maria Fernanda, Matheus, Zé Luís, Ana Paula, Gisele, Vanessa, Elaine, Silvia, Astrid, Maria Rita, pelo apoio, amizade, alegrias e boas conversas. Ao Valdemar, Renato e Mariana, pela amizade e ajuda na realização desse trabalho.

À Professora Débora, pela amizade, conselhos e pelo exemplo de pesquisadora.

Aos meus amigos Svenja, Fabian e Fabian B. pela ajuda durante meu estágio na Alemanha e pela amizade.

Ao Robson, pela amizade e ajuda quando precisei.

Aos membros da banca, por terem se disposto a compartilhar comigo o seu conhecimento, oferecendo suas contribuições.

À Albrecht Equipamentos Industriais Ltda pela oportunidade de realização e de publicação deste trabalho.

A SANEPAR pelas amostras dos lodos de esgoto e esclarecimentos sempre que precisei.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) pelo apoio financeiro.



Agente firme. Se você acredita que está no caminho certo, não pare. Agente firme.  
(Dominique Glocheux)



## RESUMO

O lodo de esgoto, gerado em grande volume em estações de tratamento de águas residuais, pode ser uma matéria-prima alternativa valiosa de energia. Neste trabalho foram avaliadas as emissões gasosas da combustão de lodos de esgoto sanitário aeróbio e anaeróbio utilizando um combustor de leito móvel. Visando o aproveitamento da energia gerada na combustão, o gás de exaustão foi encaminhado para a secagem de lodo bruto e as emissões do processo global foram analisadas. De acordo com a caracterização, os lodos apresentaram poder calorífico inferior de  $14,55 \text{ MJ}\cdot\text{Kg}^{-1}$  (lodo aeróbio) e  $10,52 \text{ MJ}\cdot\text{Kg}^{-1}$  (lodo anaeróbio), indicando o potencial energético destes resíduos. O lodo aeróbio apresentou os maiores valores de matéria volátil, carbono fixo e poder calorífico. Na amostra sólida do lodo aeróbio foram detectadas concentrações de metais pesados e poluentes orgânicos persistentes como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, dibenzo-p-dioxinas policloradas e dibenzofuranos policlorados menores do que o limite estabelecido pela legislação pertinente (*European Commission*). A amostra sólida de lodo anaeróbio apresentou conteúdo de metais pesados menor do que o limite e concentração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos superior ao limite permitido pela legislação pertinente. As emissões de  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$  e BTEX resultantes dos testes de combustão dos lodos aeróbio e anaeróbio apresentaram concentrações menores do que o limite estabelecido pelas legislações pertinentes (CONAMA 316/02 e SEMA 16/2014). Devido ao alto conteúdo de enxofre nos lodos, as emissões provenientes do processo de combustão apresentaram elevadas concentrações de  $\text{SO}_2$ . No processo global de combustão e secagem do lodo aeróbio, as emissões de BTEX e dibenzo-p-dioxinas policloradas e dibenzofuranos policlorados foram inferiores aos limites permitidos pela legislação pertinente, enquanto que para o lodo anaeróbio foram superiores. Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos não foram detectados no processo global de combustão e secagem dos lodos aeróbio e anaeróbio. Como etapa complementar foi estudada a carbonização hidrotérmica de lodos de esgoto aeróbio e anaeróbio. O processo de carbonização hidrotérmica promoveu aumento do poder calorífico e carbono fixo do lodo aeróbio tornando este lodo uma matéria-prima com grande potencial para a geração de energia.

**Palavras-chave:** Lodo de esgoto. Combustão. Emissões de gases.  
Energia renovável.

## ABSTRACT

The sewage sludge generated in large amounts in wastewater treatment plants can be a valuable alternative feedstock for power generation. In this work, the gas emissions of aerobic and anaerobic sewage sludge combustion process in a moving bed reactor was evaluated. In order to use the heat generated during combustion, the exhaust gas was applied in the raw sludge drying process and gas emissions after drying were also analyzed. Sewage sludge characterization results showed the energy potential of this residue (low calorific value of  $14.55 \text{ MJ}\cdot\text{Kg}^{-1}$  to aerobic and  $10.52 \text{ MJ}\cdot\text{Kg}^{-1}$  to anaerobic). The aerobic sludge presented the highest values of volatile matter, fixed carbon and calorific value. In the solid sample sludge aerobic were detected low concentrations of the heavy metals and persistent organic pollutants as polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans. The solid sample anaerobic sludge showed low content of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons concentration above the limit established by legislation (*European Commission*). The concentration of  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$ , benzene, toluene, ethylbenzene and xylene emitted from the aerobic and anaerobic sludge combustion processes were lower than the limits established by legislation (CONAMA 316/02 and SEMA 16/2014). The high emissions of  $\text{SO}_2$  from the combustion process are due to the high sulfur content in the sludge. The aerobic sludge emissions of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene, polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in the overall combustion and drying process were lower than established limits by legislation, while for anaerobic sludge they were higher. The polycyclic aromatic hydrocarbons were not detected in overall combustion and drying process the sludge aerobic and anaerobic. As a complementary step, was studied the hydrothermal carbonization of the sewage sludge. The process of hydrothermal carbonization promoted increased calorific value and fixed carbon of the aerobic sludge making this sludge a raw materials of great energy potential.

**Key words:** Sewage sludge. Combustion. Gas emissions. Renewable energy.



## LISTA DE FIGURAS

|  |     |
|--|-----|
| Figura 1 - Ciclo de geração dos resíduos até a produção de energia.....  | 32  |
| Figura 2 - Sistema de lodos ativados para tratamento de esgoto sanitário.<br>.....   | 41  |
| Figura 3 - Resumo do processo de digestão anaeróbia de macromoléculas complexas.....   | 42  |
| Figura 4 - Sistema anaeróbio UASB para tratamento de esgoto sanitário.<br>.....  | 44  |
| Figura 5- Estruturas químicas dos 16 PAHs prioritários em estudos ambientais. ....   | 60  |
| Figura 6- Estrutura molecular de 2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina (PCDD) e 2,3,7,8- Tetraclorodibenzo-p-furano (PCDF).....  | 64  |
| Figura 7 - Fluxograma do processo de secagem e combustão dos lodos de esgoto sanitários. ....  | 80  |
| Figura 8 - Esquema da planta piloto de secagem e combustão dos lodos de esgoto sanitários. ....  | 81  |
| Figura 9 - Secador de lodo de esgoto granulador rotativo (Bruthus). ...  | 82  |
| Figura 10 - Combustor (direita) e pós-combustor (esquerda) de lodo de esgoto. ....   | 83  |
| Figura 11- Perfil de temperature para os testes de combustão do lodo LSAE e secagem do lodo LSAN: Linha 1a se refere à temperatura da câmara de combustão; linhas 1b, 1c e 1d são referentes as temperaturas de cada divisão da câmara de pós-combustão; linha 2a e 2b são referentes as temperaturas. ....  | 84  |
| Figura 12 - Perfil de temperature para os testes de combustão do lodo LSAN e secagem do lodo LSAN: Linha 1a se refere à temperatura da câmara de combustão; linhas 1b, 1c e 1d são referentes as temperaturas de cada divisão da câmara de pós-combustão; linha 2a e 2b são referentes as temperaturas. .... | 85  |
| Figura 13 - Fluxograma do planejamento de análises das emissões gasosas.....   | 87  |
| Figura 14- Esquema utilizado para coleta de BTEX e PAHs.....   | 89  |
| Figura 15 – Sistema de amostragem isocinética de material particulado.<br>.....  | 96  |
| Figura 16 - Sistema de amostragem isocinética de PCDD/PCDF. ....   | 96  |
| Figura 17 - Digestores anaeróbios de lodo de esgoto na forma de ovos – Estação de tratamento de esgotos Zweckverband zur Abwasserbeseitigung der Stadt Amberg und der Gemeinde Kùmmersbruck, Theuern - Alemanha. ....  | 98  |
| Figura 18. Reator de carbonização hidrotérmica de alta pressão. ....   | 100 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 19 - Exemplo de curva de temperatura, dividida nas diversas fases do processo ((I) aquecimento, (II) temperatura constante e (III) arrefecimento forçado).....                                 | 101 |
| Figura 20 - Perfil termogravimétrico DTG, DTA e TG em atmosfera oxidante para o lodo aeróbio LSAE.....  | 112 |
| Figura 21 - Perfil termogravimétrico DTG, DTA e TG em atmosfera oxidante para o lodo anaeróbio LSAN.....  | 113 |
| Figura 22 - Perfil termogravimétrico DTG, DTA e TG em atmosfera inerte para o lodo aeróbio LSAE.....  | 116 |
| Figura 23 - Perfil termogravimétrico DTG, DTA e TG em atmosfera inerte para o lodo anaeróbio LSAN.....  | 116 |
| Figura 24 - Cromatograma de análise de uma amostragem de benzeno, tolueno, o-m xileno e p-xileno provenientes do processo de combustão do lodo LSAN.....  | 121 |
| Figura 25 - Concentração de BTEX corrigida a 7% $O_{2ref}$ , proveniente do processo global de combustão e secagem do lodo LSAN, considerando um período de 24 horas.....                             | 128 |
| Figura 26- Concentração de PCDD/PCDF corrigida a 7% $O_{2ref}$ , proveniente dos processos de combustão e secagem de lodo integrados.....   | 130 |
| Figura 27- Perfil termogravimétrico TG, DTG, e DTA em atmosfera oxidante para o lodo aeróbio bruto LAAE.....  | 136 |
| Figura 28 - Perfil termogravimétrico TG, DTG, e DTA em atmosfera oxidante para o hidrochar aeróbio obtido por HTC em 230 °C e 2 horas de reação.....  | 136 |
| Figura 29 – Análise de TOC, DQO e pH do resíduo líquido da HTC -2 horas de reação e temperaturas de 200, 230 e 260 °C) do lodo aeróbio LAAE (esquerda) e lodo anaeróbio LAAN (direita).....           | 137 |
| Figura 30 – Análise de Nitrogênio e Fósforo Total do resíduo líquido da HTC-2horas de reação e temperaturas de 200, 230 e 260 °C do lodo aeróbio LAAE (esquerda) e lodo anaeróbio LAAN (direita)..... | 138 |



## LISTA DE TABELAS

|   |     |
|---|-----|
| Tabela 1- Fatores de toxicidade equivalente de PAH em relação ao benzo[a]pireno.....  | 61  |
| Tabela 2- Fatores de toxicidade equivalente (I-TEF) para PCDD/PCDF.....   | 65  |
| Tabela 3- Limites para emissão de poluentes atmosféricos por fontes fixas a $O_{2ref} = 7\%$ .....  | 71  |
| Tabela 4- Programação usada no analisador termogravimétrico para análise imediata das amostras dos lodos. ....  | 76  |
| Tabela 5 - Parâmetros de controle do processo de combustão dos lodos de esgoto LSAE e LSAN. ....  | 86  |
| Tabela 6 - Parâmetros de controle do processo de secagem do lodo de esgoto LSAN.....  | 86  |
| Tabela 7- Resultados das análises imediata, elementar e poder calorífico dos lodos de esgoto sanitário aeróbio (LSAE) e anaeróbio (LSAN)...   | 103 |
| Tabela 8- Concentração de metais presentes nas cinzas dos lodos de esgoto sanitário aeróbio (LSAE) e anaeróbio (LSAN).....  | 106 |
| Tabela 9 - Concentrações de PAHs analisadas nos lodos aeróbio LSAE e anaeróbio LSAN.....  | 108 |
| Tabela 10 - Concentrações de PCDD/PCDF analisadas no lodo aeróbio LSAE.....   | 111 |
| Tabela 11- Emissões de $O_2$ medidas e de $CO_2$ , $CO$ , $NO_x$ , $SO_2$ , PAH e BTEX corrigidas para 7% de $O_{2ref}$ , coletadas no ponto P1 (localizado depois do combustor). ....              | 118 |
| Tabela 12 - Emissões de $O_2$ medidas e de $CO_2$ , $CO$ , $NO_x$ , $SO_2$ PAH, BTEX e MP corrigidas para $O_{2ref} = 7\%$ coletadas no ponto P2 (localizado depois do secador de lodo). ....       | 123 |
| Tabela 13- Propriedades químicas de lodo LAEE e dos hidrochars produzidos por carbonização hidrotérmica em diferentes temperaturas (200 a 260 °C) e tempos de reação (1 a 4 horas).....             | 133 |
| Tabela 14 - Propriedades químicas de lodo de esgoto LAAN e dos hidrochars produzidos por carbonização hidrotérmica em diferentes temperaturas (200 a 260 °C) e tempos de reação (1 a 4 horas). .... | 133 |



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|                               |  |
|-------------------------------|--|
| ABNT                          | Associação Brasileira de Normas Técnicas                       |
| AQS                           | <i>Air Quality Standards</i>                                   |
| ASTM                          | <i>American Society for Testing and Materials</i>              |
| A <sub>x</sub>                | Área de resposta do composto medido;                           |
| B(a)P <sub>eq</sub>           | Benzo(a)pirenoequivalente                                      |
| b.s.                          | Base seca  |
| BTEX                          | Benzeno, tolueno, etil-benzeno, (o-, m-, p-) xilenos           |
| C                             | Fração mássica de carbono na amostra                           |
| Ca/S                          | Relação cálcio/enxofre   |
| CIPA                          | Coletor Isocinético de Poluentes Atmosféricos                  |
| C <sub>M</sub>                | Concentração do poluente determinada na amostra.               |
| CNTP                          | Condições normais de temperatura e pressão                     |
| C <sub>O2ref</sub>            | Concentração do poluente corrigida                             |
| CO                            | Monóxido de carbono  |
| COT                           | Concentração de carbono orgânico total                         |
| COV                           | Compostos orgânicos voláteis                                   |
| C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> | Hidrocarbonetos  |
| DIN                           | <i>Deutsches Institut für Normung</i>                          |
| DBO                           | Demanda Bioquímica de Oxigênio                                 |
| DQO                           | Demanda Química de Oxigênio                                    |
| D <sub>f</sub>                | Fator de diluição do extrato                                   |
| DTA                           | Análise Térmica Diferencial                                    |
| DTG                           | Análise Termogravimétrica Diferencial                          |
| EPA                           | <i>Environment Protection Agency</i>                           |
| ETEs                          | Estações de Tratamento de Efluentes                            |
| H                             | Fração mássica de hidrogênio na amostra                        |
| H/C                           | Relação hidrogênio/carbono                                     |
| IARC                          | <i>International Agency for Research on Cancer</i>             |
| IBGE                          | Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística                |
| ICP-AES                       | <i>Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy</i> |
| K <sub>ow</sub>               | Coefficiente de partição octanol-água                          |
| L.D.                          | Limite de Detecção   |
| L.Q.                          | Limite de Quantificação  |
| LEMA                          | Laboratório de Energia e Meio Ambiente                         |
| LAAE                          | Lodo aeróbio Alemão  |
| LSAE                          | Lodo Saneparaeróbio  |
| LSAN                          | Lodo Saneparaeróbio  |

|                       |   |
|-----------------------|---|
| LAAN                  | Lodo anaeróbio Alemão   |
| MM                    | Massa molecular do COV  |
| MP                    | Material Particulado  |
| MV                    | Matériavolátil, % em massa  |
| N                     | Nitrogênio, % em massa  |
| nC                    | Número de átomos de carbono do COV  |
| NO                    | Monóxido de nitrogênio  |
| NO <sub>x</sub>       | Óxidos de nitrogênio expressos como NO <sub>2</sub>                       |
| O <sub>2med</sub>     | Concentração de oxigênio medida, % em volume                              |
| O <sub>2ref</sub>     | Concentração de oxigênio de referência, % em volume                       |
| O <sub>M</sub>        | Percentagem de oxigênio medido durante a amostragem                       |
| O/C                   | Relação oxigênio/carbono  |
| O <sub>R</sub>        | Percentagem de oxigênio de referência                                     |
| P1                    | Ponto de amostragem de poluentes  |
| P2                    | Ponto de amostragem de poluentes  |
| PAHs                  | Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos                                   |
| PCB                   | Bifenis policlorados  |
| PCDD/PCDF             | dibenzo-p-dioxinas policloradas e dibenzofuranos policlorados             |
| PCI                   | Poder calorífico inferior   |
| PCS                   | Poder calorífico superior   |
| POPs                  | Poluentes orgânicos persistentes  |
| RALF                  | Reator Anaeróbio de Manto de Lodo e Fluxo Ascendente                      |
| S                     | Fração mássica de enxofre na amostra                                      |
| SANEPAR               | Companhia de Saneamento do Paraná   |
| Sim                   | <i>Selected Ion Monitoring</i>  |
| SM                    | Serragem de Madeira   |
| SO <sub>2</sub>       | Dióxido de enxofre  |
| TD                    | Dessorção Térmica   |
| TEF                   | Fator de toxicidade equivalente a PAH, PCDD ou PCDF                       |
| TG                    | Perda de Massa  |
| <i>The Danish EPA</i> | <i>Danish Ministry of the Environment Environmental Protection Agency</i> |
| u                     | Fração de umidade   |
| U.S.EPA               | <i>United States Environmental Protection Agency</i>                      |
| UASB                  | <i>Up flow anaerobic sludge blanket</i>                                   |
| V <sub>i</sub>        | Volume de ar coletado   |

|               |  |
|---------------|--|
| $V_t$         | Volume final do extrato  |
| $V_T$         | Volume do gás à temperatura de análise do COV                          |
| w             | Água de combustão  |
| WHO           | <i>World Health Organization</i>                                       |
| $\lambda$     | Fator de excesso de ar   |
| $\Sigma$ PAH  | Somatório da concentração de PAH, mg/Nm <sup>3</sup>                   |
| $\Sigma$ PCDD | Somatório da concentração de PCDD dada como<br>TEF, ng/Nm <sup>3</sup> |
| $\Sigma$ PCDF | Somatório da concentração de PCDF dada como<br>TEF, ng/Nm <sup>3</sup> |
| $(A/C)_{exp}$ | Relação ar/combustível experimental                                    |
| $(A/C)_{est}$ | Relação ar/combustível estequiométrica                                 |



## SUMÁRIO

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1 INTRODUÇÃO .....</b>  | <b>27</b> |
| <b>1.1 IMPORTÂNCIA DO ESTUDO .....</b>   | <b>27</b> |
| <b>1.2 OBJETIVOS.....</b>  | <b>29</b> |
| 1.2.1 Objetivo Geral .....   | 29        |
| 1.2.2 Objetivos Específicos .....  | 29        |
| <b>1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO .....</b>   | <b>30</b> |
| <b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>  | <b>31</b> |
| <b>2.1 RESÍDUOS PARA GERAÇÃO DE ENERGIA.....</b>   | <b>31</b> |
| <b>2.2 LODO DE ESGOTO SANITÁRIO .....</b>  | <b>37</b> |
| 2.2.1 Sistemas de tratamento de esgoto sanitário .....                                   | 37        |
| 2.2.1.1 Aspectos Gerais da Digestão Aeróbia.....   | 38        |
| 2.2.1.2 Aspectos Gerais da Digestão Anaeróbia .....                                      | 41        |
| 2.2.2 Produção de lodo de esgoto sanitário .....   | 44        |
| 2.2.3 Métodos de disposição do lodo de esgoto .....                                      | 46        |
| 2.2.3.1 Uso na agricultura .....   | 46        |
| 2.2.3.3 Disposição em aterros sanitários .....   | 47        |
| 2.2.3.4 Conversão termoquímica do lodo de esgoto .....                                   | 47        |
| <b>2.3 PROCESSOS TERMOQUÍMICOS DE TRATAMENTO DO LODO DE ESGOTO SANITÁRIO .....</b>       | <b>48</b> |
| 2.3.1 Pirólise e Gaseificação.....   | 48        |
| 2.3.2 Carbonização Hidrotérmica de lodo de esgoto (HTC).....                             | 49        |
| 2.3.3 Combustão .....  | 52        |
| <b>2.4 EMISSÕES DA COMBUSTÃO DE LODO DE ESGOTO.....</b>                                  | <b>55</b> |
| 2.4.1 Monóxido de Carbono .....  | 55        |
| 2.4.2 Compostos de Enxofre.....  | 56        |
| 2.4.3 Óxidos de Nitrogênio NOx.....  | 58        |
| 2.4.4 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos.....                                       | 59        |
| 2.4.5 BTEX.....  | 62        |
| 2.4.6 Compostos Clorados.....  | 63        |
| 2.4.7 PCDD/PCDF .....  | 63        |
| 2.4.8 Material Particulado e Metais .....  | 68        |
| 2.4.9 Legislação Ambiental .....   | 69        |
| <b>2.5 SÍNTESE DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>  | <b>72</b> |
| <b>3 MATERIAL E MÉTODOS.....</b>   | <b>73</b> |
| <b>3.1 LODOS DE ESGOTO SANITÁRIO.....</b>  | <b>74</b> |
| <b>3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS LODOS DE ESGOTO SANITÁRIO .....</b>                            | <b>74</b> |
| 3.2.1 Análise elementar, imediata e poder calorífico dos lodos de esgoto sanitário ..... | 74        |

|            |   |            |
|------------|---|------------|
| 3.2.2      | Análise dos metais dos lodos de esgoto sanitário.....   | 76         |
| 3.2.3      | Análise de PAHs dos lodos de esgoto sanitário.....  | 77         |
| 3.2.4      | Análise de PCDD/PCDF dos lodos de esgoto sanitário .....  | 79         |
| 3.2.5      | Comportamento térmico dos lodos de esgoto sanitário.....  | 79         |
| <b>3.3</b> | <b>TESTES DE COMBUSTÃO E SECAGEM DE LODO DE ESGOTO SANITÁRIO.....</b>   | <b>79</b>  |
| 3.3.1      | Planta piloto de combustão e secagem de lodo de esgoto sanitário.....   | 79         |
| 3.3.2      | Parâmetros de controle do processo de combustão e secagem dos lodos de esgoto sanitário.....                                | 83         |
| 3.3.3      | Coleta e análise das emissões gasosas da combustão e secagem dos lodos de esgoto sanitário.....                             | 87         |
| 3.3.3.1    | Emissões de O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , CO, NO <sub>x</sub> e SO <sub>2</sub> analisadas pelo laboratório LEMA ..... | 88         |
| 3.3.3.2    | Emissões de BTEX analisadas pelo laboratório LEMA ....  | 88         |
| 3.3.3.3    | Coleta e Análise das emissões de MP, PAHs, BTEX e PCDD/PCDF realizadas pelo laboratório certificado .....                   | 94         |
| <b>3.4</b> | <b>CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA DOS LODOS DE ESGOTO SANITÁRIO.....</b>   | <b>97</b>  |
| 3.4.1      | Amostras de lodos de esgoto sanitário .....   | 97         |
| 3.4.3      | Análises da amostra líquida resultante da HTC.....  | 98         |
| 3.4.4      | Reator de carbonização hidrotérmica .....   | 99         |
| 3.4.5      | Carbonização hidrotérmica dos lodos de esgoto sanitário.....  | 100        |
| <b>4</b>   | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>  | <b>103</b> |
| <b>4.1</b> | <b>CARACTERIZAÇÃO DOS LODOS DE ESGOTO SANITÁRIO.....</b>  | <b>103</b> |
| 4.1.1      | Análise elementar, imediata e poder calorífico dos lodos de esgoto sanitário.....   | 103        |
| 4.1.2      | Análise de metais nos lodos de esgoto sanitário.....  | 105        |
| 4.1.3      | Análise de PAHs dos lodos de esgoto sanitário.....  | 106        |
| 4.1.4      | Análise de PCDD/PCDF do lodo de esgoto sanitário .....  | 110        |
| 4.1.5      | Comportamento térmico dos lodos de esgoto sanitário.....  | 112        |
| 4.1.5.1    | Comportamento em atmosfera oxidante .....   | 112        |
| 4.1.5.2    | Comportamento em atmosfera inerte.....  | 115        |
| <b>4.2</b> | <b>TESTES DE COMBUSTÃO E SECAGEM DOS LODOS DE ESGOTO SANITÁRIO.....</b>   | <b>117</b> |
| 4.2.1      | Emissões do processo de combustão dos lodos de esgoto sanitário .....   | 117        |
| 4.2.1.1    | Emissões de CO .....  | 119        |
| 4.2.1.2    | Emissões de NO <sub>x</sub> .....   | 119        |
| 4.2.1.3    | Emissões de SO <sub>2</sub> .....   | 120        |



|   |            |
|---|------------|
| 4.2.1.4 Emissões de BTEX e PAHs .....   | 120        |
| 4.2.2 Emissões dos processos de combustão e secagem dos lodos de esgoto sanitário ..... | 121        |
| 4.2.2.1 Emissões de CO .....  | 125        |
| 4.2.2.2 Emissões de NO <sub>x</sub> .....   | 125        |
| 4.2.2.3 Emissões de SO <sub>2</sub> .....   | 125        |
| 4.2.2.4 Emissões de BTEX e PAH.....   | 126        |
| 4.2.2.5 Emissões de material particulado (MP) .....                                     | 128        |
| 4.2.2.6 Emissões de PCDD/PCDF .....   | 129        |
| <b>4.3 CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA DO LODO DE ESGOTO.....</b>                             | <b>132</b> |
| 4.3.1 Caracterizações dos lodos de esgoto e dos hidrochars.....                         | 132        |
| 4.3.3 Comportamento termogravimétrico em atmosfera oxidante ..                          | 135        |
| 4.3.4 Análise da composição do resíduo líquido após HTC .....                           | 137        |
| <b>5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....</b>   | <b>139</b> |
| <b>6 REFERÊNCIAS .....</b>  | <b>143</b> |



# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 IMPORTÂNCIA DO ESTUDO

A crescente demanda energética e a diminuição das reservas de combustíveis fósseis associados às mudanças climáticas causadas pelas emissões de gases indicam a urgente necessidade de se obter soluções energéticas ambientalmente corretas e sustentáveis (MATHEWS, 2014). Os resíduos municipais e industriais são fontes renováveis que podem desempenhar um papel fundamental no fornecimento de energia. Além disso, o uso destes resíduos reduz os custos associados com sua disposição (RAMLI e TWAHA, 2015; KUMAR *et al.*, 2015; POUDEL *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2014; HOSSEINI e WAHID, 2014; VIRMOND *et al.*, 2010).

O lodo de esgoto é o principal produto gerado durante o tratamento de efluentes industriais ou domésticos, e está sendo produzido cada vez mais devido ao crescimento populacional e a melhoria dos sistemas de tratamento de efluentes (RULKENS, 2008; CHUN *et al.*, 2011). A disposição do lodo de esgoto em solo agrícola e aterros sanitários pode causar uma série de problemas ambientais devido à presença de microorganismos, metais pesados e poluentes orgânicos como PAHs e PCDD/PCDF (FONTS *et al.*, 2012; TYAGI e LO, 2013; KRÜGER, 2015).

A combustão é uma maneira de transformar o problema do lodo em uma oportunidade, uma vez que combina uma forma de tratamento e a geração de energia, além de outras vantagens, incluindo a grande redução do volume de lodo, a destruição de micro-organismos e decomposição de compostos tóxicos (LU *et al.*, 2013). A energia térmica gerada na combustão, além de ser convertida para energia elétrica, pode ser utilizada no processo de secagem do lodo bruto diminuindo os custos operacionais (LI *et al.*, 2014). Como resíduo do processo de combustão restam aproximadamente 30% de material sólido na forma de cinzas (FYTILI e ZABANIOTOU, 2008). Estas cinzas podem ser usadas para a produção de materiais de construção sem riscos de contaminação ambiental (HARTMAN *et al.*, 2005).

O problema ambiental relacionado com a combustão do lodo, e que não pode ser negligenciado, são as emissões de poluentes para a atmosfera. As emissões de poluentes geradas durante a combustão estão relacionadas com a composição do combustível. As emissões de SO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> liberadas durante a combustão do lodo são originadas a partir de enxofre e nitrogênio presentes no próprio lodo (TARELHO, MATOS;

PEREIRA, 2005). O cloro presente no lodo pode formar cloreto de hidrogênio (HCl), cloro gasoso (Cl<sub>2</sub>), cloretos de metais alcalinos. As emissões de material particulado, CO e poluentes orgânicos incluindo, compostos orgânicos voláteis (COVs) e PAHs, são causados pela combustão incompleta de biomassa (RAVINDRA, SOKHI e GRIEKEN, 2008). As reações entre os compostos clorados e os produtos da combustão incompleta podem levar à formação de PCDD/PCDF nos gases de combustão (TONDEUR *et al.*, 2015).

As PCDD/PCDF são consideradas extremamente tóxicas, altamente persistentes no meio ambiente e bioacumulativas (ABBALLE *et al.*, 2013). Além disso, os demais poluentes como o NO<sub>x</sub> e COVs são causador do *smog* fotoquímico e o SO<sub>2</sub> contribui para a formação da chuva ácida. Alguns PAHs encontram-se entre os mais fortes agentes cancerígenos conhecidos (RAVINDRA, SOKHI e GRIEKEN, 2008). Compostos monoaromáticos como BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno, e *o*-, *m*- e *p*-xilenos) têm elevada toxicidade e são potencialmente mutagênicas ou mesmo cancerígenos (CASELLI *et al.*, 2010).

O processo de combustão e de co-combustão das lamas de esgoto e emissões gasosas geradas foram avaliadas usando principalmente reatores de leito fluidizado (LU *et al.*, 2013 e LIU *et al.*, 2014). No entanto, são escassos os estudos em relação ao processo de combustão de lodo de esgoto utilizando reator de leito móvel acompanhado da câmara de pós-combustão, bem como, o controle dos gases de exaustão liberados por este reator. A aplicação do reator de leito móvel e câmara de pós-combustão podem apresentar vantagens como, melhora da mistura combustível/ar, o tempo de residência é suficiente para completar combustão do combustível, a temperatura da câmara de combustão é baixa (liberando baixa concentração de NO<sub>x</sub>) e menor concentração de materiais particulados. Estas condições podem diminuir os custos com o tratamento dos gases. O reator de leito móvel pode ser considerado uma adaptação do sistema combustão em grelha comumente utilizada na incineração de resíduos sólidos urbanos.

Deste modo, para viabilizar o uso do lodo de esgoto como uma fonte de energia alternativa que possa colaborar com o cenário energético mundial, é imprescindível que o processo tecnológico de conversão utilizado seja ambientalmente correto. Para tanto, este trabalho avalia as emissões dos poluentes atmosféricos, principalmente os que possuem maior potencial de toxicidade, exemplo PCDD/PCDF, PAHs e BTEX, bem como, as condições em que estes compostos são formados durante o processo de combustão de lodo de esgoto utilizando

um reator de leito móvel seguido por uma câmara de pós-combustão do gás de exaustão.

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar o potencial do lodo do tratamento de esgoto sanitário como fonte alternativa de energia, por meio do processo de combustão em combustor de leito móvel seguido de um secador de lodo, avaliando-se as emissões gasosas, em especial os compostos BTEX, PAHs e PCDD/PCDF. Como etapa complementar deste trabalho, avaliar a carbonização hidrotérmica do lodo de esgoto.

### 1.2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar físico-quimicamente as amostras de lodos provenientes do tratamento aeróbio e anaeróbio de esgoto sanitário;
- determinar a concentração de metais, PAHs e PCDD/PCDF presentes nos lodos de esgoto sanitário aeróbio e anaeróbio;
- determinar o comportamento térmico dos lodos em atmosfera oxidante e inerte;
- avaliar a combustão dos lodos aeróbio e anaeróbio em um combustor em escala piloto de leito móvel ligado a um sistema de secagem;
- caracterizar as emissões de, CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, BTEX, PAHs, PCDD/PCDF e material particulado resultantes da combustão e do processo global de combustão e secagem dos lodos aeróbio e anaeróbio e avaliar as condições de emissão destes poluentes;
- comparar as emissões atmosféricas medidas durante os ensaios de combustão dos lodos sanitário aeróbio e anaeróbio com os limites estabelecidos por legislações ambientais vigentes no Brasil e no exterior;

- como etapa complementar do estudo da aplicação do lodo de esgoto sanitário como fonte alternativa de energia, neste trabalho será avaliado o efeito da carbonização hidrotérmica dos lodos de esgoto sanitário aeróbio e aneróbio em diferentes temperaturas e tempos de reação.

### 1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho está organizado em 6 capítulos, sendo divididos em Introdução, Revisão Bibliográfica, Materiais e Métodos, Resultados e Discussões, Conclusões e Sugestões (para próximos trabalhos) e Referências Bibliográficas.

O Capítulo 1 é apresentada a introdução desta pesquisa relatando a importância do estudo, os objetivos e a estrutura do trabalho.

O Capítulo 2 está dividido em quatro seções, onde é apresentada a revisão da literatura sobre o uso de resíduos para gerar energia, a quantidade gerada, processamento e disposição dos lodos de esgoto sanitário, os processos de conversão termoquímica do lodo enfatizando na combustão e as emissões de poluentes formados durante a combustão.

O Capítulo 3 está dividido em quatro seções, onde são apresentados os materiais e os métodos utilizados no desenvolvimento deste trabalho, incluindo a descrição das matérias-primas, detalhes dos equipamentos e procedimentos experimentais (caracterização, testes de combustão e secagem, coleta e análise das emissões dos poluentes da combustão e carbonização hidrotérmica de lodo de esgoto).

O Capítulo 4 está dividido em três seções, onde são apresentados os resultados e discussão na seguinte sequência: resultados da composição dos lodos, presença de poluentes nos lodos, comportamento termogravimétrico; teste de combustão e secagem dos lodos, análises das emissões de poluentes da combustão e do processo global de combustão e secagem; avaliação do processo de carbonização hidrotérmica dos lodos de esgoto aeróbio e aneróbio e caracterização dos produtos formados.

No Capítulo 5 são apresentadas as conclusões e sugestões para trabalhos futuros e no Capítulo 6 são expostas as referências bibliográficas utilizadas ao longo deste estudo.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 RESÍDUOS PARA GERAÇÃO DE ENERGIA

A intensificação das atividades industriais e humanas tem gerado um acelerado aumento na produção de resíduos. Muitas vezes os resíduos são depositados em locais não preparados para recebê-los, como lixões e podem provocar graves problemas socioambientais, pois disseminam doenças, poluem o ar, solo e os recursos hídricos. Para enfrentar os problemas causados pelo manejo inadequado dos resíduos sólidos, a Lei nº 12.305 de 02 de agosto de 2010 instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), regulamentada pela Decreto 7.404/10. Esta política propõe a prática de hábitos de consumo sustentável e contém instrumentos variados para propiciar o incentivo à reciclagem e à reutilização dos resíduos sólidos (reciclagem e reaproveitamento), bem como a destinação ambientalmente adequada dos resíduos.

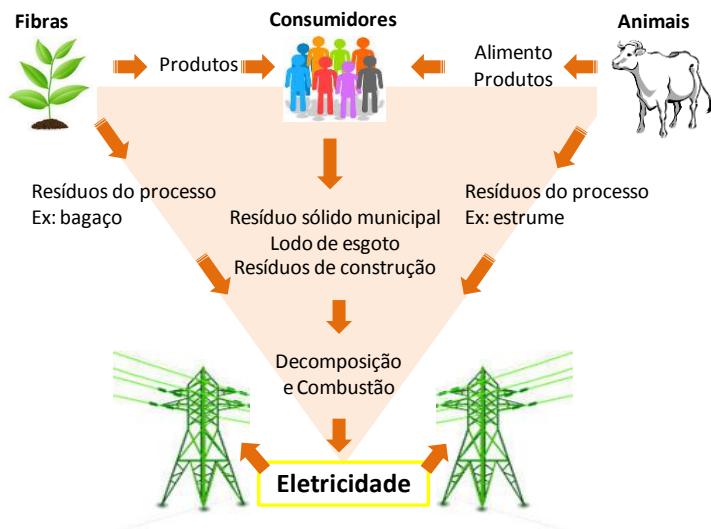
A Lei nº 11445 de 05 de janeiro de 2007 definiu o planejamento dos serviços como instrumento fundamental para se alcançar o acesso universal aos serviços de saneamento básico. A partir da Lei nº 11445, todos os municípios devem formular as suas políticas públicas visando à universalização, sendo o Plano Municipal de Saneamento Básico (PMSB) o instrumento de definição de estratégias e diretrizes. Esta lei prevê que os serviços públicos de saneamento serão prestados com base no princípio da universalização do acesso: ao abastecimento de água; esgotamento sanitário; limpeza urbana e ao manejo dos resíduos sólidos de forma adequada considerando a proteção da saúde pública e do meio ambiente.

De uma maneira geral, os resíduos gerados em maior quantidade são o lixo orgânico e reciclável, lodo de esgoto sanitário e industriais e resíduos do processamento de alimentos (resíduos de laranja, maçã, café, cocô, entre outras). Devido ao crescimento de investimentos em fontes alternativas de energias que buscam a diversificação da matriz energética, observa-se a tendência no uso de biomassa, em que estão incluídos os resíduos urbanos e industriais (PNUD, 2010). Um esquema do ciclo de geração dos resíduos até a produção de energia é mostrado na Figura 1. O uso de resíduos urbanos e industriais para produzir eletricidade apresenta vantagens como, são renováveis, redução da dependência dos combustíveis fósseis, reduz a ameaça da mudança climática global e reduz a necessidade do uso de aterros sanitários (VASSILEV *et al.*, 2010).

O Brasil apresenta situação privilegiada em termos de utilização de fontes renováveis de energia. O uso de energias renováveis para geração de energia corresponde a 41,0% da matriz energética brasileira. Entre as fontes de energias renováveis, a oferta de biomassa é de 29,9% onde se destacam os produtos derivados da cana (16,1%), da lenha e carvão vegetal (8,3%) e outras fontes (5,5%). Do total da energia consumida pelo setor industrial brasileiro, 39,5% são provenientes de biomassa. A biomassa utilizada pelo setor de transportes e residencial correspondem a 16,6% e 24,2% do total, respectivamente (SNSA/MCIDADES, 2014).

A escolha da tecnologia para geração de energia por meio dos resíduos depende das propriedades de cada matéria-prima, momento este, onde surgem as dificuldades de processamento. Além disso, a escolha é influenciada pela forma em que a energia é necessária. Os resíduos podem ser convertidos em diversos combustíveis de acordo com a tecnologia empregada, como a pirólise (bio-óleo, resíduo carbonoso, gás), combustão (calor, energia mecânica ou electricidade), gaseificação (gás de síntese) digestão anaeróbia (biogás) (RENDEIRO *et al.*, 2011; VIRMOND *et al.*, 2013, MCKENDRY, 2002).

Figura 1 - Ciclo de geração dos resíduos até a produção de energia.



Fonte: CA.GOV, (2015) (modificado).



O grupo de pesquisas LEMA – Laboratório de Energia e Meio Ambiente da Universidade Federal de Santa Catarina vem desenvolvendo diversos estudos na área de aproveitamento energético de biomassas (resíduos) por meio de processos termoquímicos como a pirólise, a combustão e a gaseificação. A seguir estão brevemente apresentadas algumas das publicações realizadas por pesquisadores do LEMA.

Floriani (2007) e Floriani *et al.* (2010) caracterizaram resíduos industriais como, lodos têxteis, lodo de frigorífico misturado com serragem de madeira, borra de café e casca de laranja. Os resíduos foram avaliados como fonte de energia por meio da combustão em escala piloto e análise das emissões de BTEX, CO, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> e MP. Os resultados demonstraram que estas biomassas podem ser utilizadas como fonte de energia, no entanto é necessário tratamento de gás, especialmente quanto o sólido apresenta alta concentração de enxofre.

De Sena *et al.* (2009) caracterizaram os poluentes prioritários presentes em amostras de biossólidos gerados no processo de tratamento de águas residuais de uma fábrica de processamento de carne. PCBs não foram detectados nas amostras sólidas, enquanto os metais traço, PAHs e PCDD/PCDF foram detectados em concentrações abaixo dos limites estabelecidos pelos padrões internacionais. Fatores de toxicidade equivalentes foram avaliados para os biossólido, e os resultados mostraram que esses resíduos podem ser depositados em segurança no solo ou utilizado em instalações de combustão/incineração.

Na pesquisa de Virmond *et al.* (2010) um resíduo da indústria de suco de maçã (bagaço de maçã), foi caracterizado e avaliada sua utilização como fonte de energia alternativa por meio de sua combustão em um combustor ciclônico piloto. O bagaço de maçã apresentou altos valores de poder calorífico e matéria volátil, demonstrando o potencial energético deste resíduo. Durante a combustão do bagaço de maçã foram obtidas concentrações de CO, SO<sub>2</sub>, PAHs e TOC menores do que os limites da legislação brasileira e internacional. A concentração de NO<sub>x</sub> foi maior do que o limite permitido pelas legislações brasileira e internacionais, devido o alto conteúdo de N no bagaço. Com estes resultados foi afirmado que o bagaço de maçã é adequado para combustão direta, constituindo uma fonte de energia renovável para o setor industrial. No entanto, estudos devem ser realizados para diminuir a emissão do poluente NO<sub>x</sub>.

Durante o trabalho realizado por Virmond (2011) e Virmond *et al.* (2012) foram determinadas as propriedades termoquímicas de vários resíduos agroindustriais como, serragem de madeira, lodos resultantes

do tratamento de efluentes da indústria de processamento de carnes e misturas desses com serragem de madeira em diferentes proporções mássicas, resíduos da indústria de suco de maçã e de suco de laranja, bagaço de cana-de-açúcar, caroço de açaí, casca de castanha-de-caju e casca de arroz. Estas biomassas apresentaram valores de poder calorífico inferior (PCI) entre  $4,31 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$  e  $29,14 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ , em base livre de umidade e cinzas (l.u.c.) e teor de matéria volátil entre 70,57% e 85,36% (l.u.c.), resultados que favorecem a conversão termoquímica.

Virmond *et al.* (2011) caracterizou como combustível os biossólido oriundos do processo de tratamento de águas residuais de duas plantas de processamento de carnes e seu potencial para utilização como fontes alternativas de energia foi avaliada por meio da combustão em um combustor ciclone escala piloto. Os biossólidos possuem alto teor de energia em torno de  $25,77 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$  seco e livre de cinzas, combinado com o alto teor de matérias voláteis (85,29% em peso, daf, respectivamente). Além disso, as incrustações e tendências de *slagging* das cinzas foram previstas com base na composição da cinza, sendo essas correlacionadas com a sua fusibilidade. As emissões de  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  e carbono orgânico total (COT) foram comparados os limites estabelecidos pela legislação brasileira e internacional. As concentrações de COT estavam abaixo dos limites de emissão. O alto nível de nitrogênio no biossólido (9,24% em peso) levou a altos níveis de  $\text{NO}_x$ . Os autores propuseram o uso da recirculação dos gases de exaustão para diminuir as emissões de  $\text{NO}_x$ .

Bork (2011) caracterizou físico-quimicamente três lodos de esgoto sanitários (aeróbio, anaeróbio e lodo digerido) e avaliou as emissões gasosas da combustão destes lodos em um combustor ciclônico piloto. Os lodos avaliados apresentaram alto conteúdo energético ( $3600,0 \text{ kcal}\cdot\text{kg}^{-1}$  para lodo aeróbio,  $3300,0 \text{ kcal}\cdot\text{kg}^{-1}$  para anaeróbio e  $2000,0 \text{ kcal}\cdot\text{kg}^{-1}$  para digerido). No entanto, durante a combustão foram emitidas altas concentrações de  $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_2$ . A recirculação do gás de exaustão diminuiu em 50% a emissão de  $\text{NO}_x$ , porém, continuou acima do limite permitido. A etapa de lavagem dos gases promoveu a redução de até 86% do  $\text{SO}_2$ . No entanto, o combustor ciclônico apresentou problemas quando alcançava altas temperaturas ( $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ) devido à fusão das cinzas formando volumes crescentes de escória, que por sua vez travava a rosca extratora. Estes resultados demonstraram que o lodo de esgoto pode ser aplicado em processos de combustão com o objetivo de gerar energia e reduzir o volume de resíduos para disposição final, porém o combustor ciclônico utilizado no

processo de combustão apresentou problemas durante a queima principalmente em relação à alta emissão de  $\text{NO}_x$ .

Neto (2012) avaliou a pirólise de lodos de esgoto anaeróbio e aeróbio, como uma alternativa de pré-tratamento térmico deste resíduo. Pirolisando os lodos em diferentes temperaturas foi observado que o aumento da temperatura induz a maiores concentrações de S no *char* (resíduo carbonoso). Este resultado foi relacionado à composição das cinzas, que contem óxidos metálicos capazes de agir como agentes de retenção de enxofre no *char*. Os teores de N no *char* também foram reduzidos com o aumento da temperatura do processo de pirólise, o que pode ser correlacionado com a formação de compostos aromáticos na pirólise contendo nitrogênio. Por meio destes e dos demais resultados apresentados nesta pesquisa foi concluído que o processo de pirólise realizado como pré-tratamento produz uma matéria prima mais eficiente e limpa para posterior aplicação em processos de geração de energia.

Consuegra (2012) realizou a gaseificação de amostras de bagaço de laranja (BL), serragem de madeira (SM), e suas misturas, a fim de comparar suas reatividades com  $\text{CO}_2$ . As amostras foram inicialmente pirolisadas para obtenção de sólidos com maiores área superficiais e teor de carbono. Os resultados obtidos demonstraram uma maior reatividade para o BL com  $\text{CO}_2$  em comparação à SM devido à influência dos minerais alcalinos, em particular o teor de potássio presente em alta concentração nas amostras do BL. Foi estudado o efeito da inibição do CO sobre a taxa da reação de gaseificação do BL pelo método isotérmico. Os dados experimentais ajustaram-se bem ao modelo de Langmuir Hinshelwood mostrando boa representatividade. Estudou-se o efeito da adição do BL sobre a reatividade da SM com  $\text{CO}_2$  puro, verificando-se uma diminuição da taxa de reação de gaseificação.

Pacioni (2013) estudou a cinética da reação de gaseificação com  $\text{CO}_2$  de duas biomassas, bagaço de maçã e borra de café. As duas amostras foram submetidas a pirólise lenta e a pirólise rápida. Por meio da gaseificação foi determinado, experimentalmente, que o regime era controlado pela reação química, ou seja, fluxo de  $\text{CO}_2$  de  $200,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , tamanho de partícula menor do que  $106 \mu\text{m}$  e massa de 12 mg. As reações foram conduzidas isotermicamente em um analisador termogravimétrico nas temperaturas de 760, 810 e 855 °C, em pressão atmosférica. Os resultados apresentaram uma reatividade maior para o bagaço de maçã em relação à borra de café, devido ao efeito catalítico do potássio. A ordem obtida de melhor predição foi Modelo do Núcleo Não Reagido > Modelo de Poros Randômicos > Modelo Homogêneo.

Silva Filho (2014) realizou testes de pirólise do resíduo sólido urbano (RSU) e verificou que na temperatura de 300 °C todo o cloro presente na amostra permaneceu concentrado no *char*, evitando desta forma as emissões de HCl, e PCDD/PCDF. Com este resultado o RSU foi submetido ao processo de pirólise seguido por pós-combustão dos voláteis em um reator em escala piloto. As concentrações dos gases emitidos foram de (mg Nm<sup>-3</sup>): 35,83 CO, 24,37 SO<sub>2</sub>, 106,84 NO<sub>x</sub>, 4,88.10<sup>-3</sup> de BTEX, e baixos teores de PAHs. Os valores encontrados foram menores do que os limites de emissão permitidos, segundo as legislações US EPA, The Danish EPA, 17.BImSchV e CONAMA 316/02.

Suzin (2015) apresentou uma adaptação das metodologias oficiais da US EPA para coleta, extração e análise de BTEX e PAHs provenientes do processo de combustão. A metodologia sugerida minimizou os custos, tempo de amostragem e simplificou as etapas de extração e análise. Esta metodologia forneceu um diagnóstico rápido e de baixo custo da formação de BTEX e PAHs, durante o período de otimização do processo de combustão.

Languer (2015) avaliou a produção de char e a composição do bio-óleo e dos gases não-condensáveis formados durante a pirólise de lodos de esgoto anaeróbico e aeróbico. Os resultados mostram uma complexa mistura de hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos, aminas, cetonas nos gases condensáveis (bio-óleo) e para os gases condensáveis foi observado a emissão de hidrogênio, dióxido de carbono, monóxido de carbono e metano.

Em geral, os estudos realizados pelo grupo de pesquisa LEMA demonstram o grande potencial dos resíduos como uma alternativa viável de geração de energia, atuando ao mesmo tempo como solução para a disposição final destes rejeitos. Mais especificamente, em relação aos estudos sobre lodo de esgoto sanitário foi observada a necessidade de maiores informações quanto à caracterização dos lodos de esgoto sanitário como, o potencial energético e presença de poluentes orgânicos persistentes e metais. E principalmente, foi observada uma grande necessidade de conhecer o comportamento das emissões de poluentes do processo de combustão do lodo de esgoto, enfatizando nos poluentes, BTEX, PAHs e PCDD/PCDF. Em trabalhos anteriores realizados pelo laboratório LEMA, foram observados diversos problemas durante a combustão de resíduos no reator ciclônico, portanto, será avaliado um combustor com grelha móvel e câmara de pós-combustão dos gases de exaustão.

## 2.2 LODO DE ESGOTO SANITÁRIO

### 2.2.1 Sistemas de tratamento de esgoto sanitário

Os principais agentes poluidores de águas são os esgotos sanitários gerados nas áreas urbanas, que na maioria das vezes são lançados diretamente nos rios. Os esgotos sanitários são constituídos de despejos domésticos, uma parcela de águas pluviais, água de infiltração, e eventualmente de despejos industriais, tendo características bem definidas (PEDROZA *et al.*, 2010).

Na sua forma não tratada, as águas residuais não podem ser eliminadas por diversas razões. Em primeiro lugar, a decomposição biológica dos materiais orgânicos em efluentes consome oxigênio, portanto, reduz a quantidade disponível deste composto em águas receptoras com vida aquática. A decomposição também gera gases mau cheirosos, como  $H_2S$  e ácidos voláteis. Em segundo lugar, os micro-organismos presentes na água podem transmitir doenças através da ingestão da mesma (SCHMIDELL *et al.*, 2007). Em terceiro lugar, os compostos tóxicos, em especial os metais pesados, que são perigosos para plantas e animais, e, finalmente, a presença de fosfatos e nitrogênio que podem levar a um crescimento descontrolado de plantas aquáticas (WERTHER e OGADA, 1999).

Os esgotos sanitários vêm sendo tratados através de diferentes sistemas tecnológicos, onde são realizadas geralmente três etapas de tratamento. Primeiramente é realizada a separação mecânica, o efluente passa por grades, onde os sólidos grosseiros são removidos (exemplo: trapos, papéis, pedaços de madeira, etc.), e posteriormente passa por um desarenador, onde areia e cascalho são retidos. Os esgotos fluem vagarosamente pelos decantadores, permitindo que os sólidos em suspensão de maior densidade sedimentem gradualmente no fundo, formando o lodo primário bruto. Os materiais flutuantes como graxas e óleos, de menor densidade, são removidos na superfície (WERTHER e OGADA, 1999).

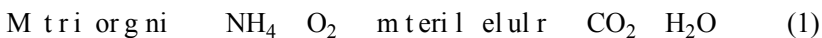
Na segunda fase é realizado o tratamento biológico por meio dos processos aeróbio e/ou anaeróbio para degradação da matéria orgânica. Os próprios esgotos contêm grande variedade de bactérias e protozoários para compor as culturas microbiais mistas que processam os poluentes orgânicos. O uso desses processos requer em alguns casos, o controle da vazão, a recirculação dos micro-organismos decantados, o fornecimento de oxigênio, o controle da temperatura, a disponibilidade de nutrientes, o pH, a presença de elementos tóxicos e a insolação (no

caso de plantas verdes) (METCALF; EDDY, 2004; TYAGI; LO, 2013). A terceira etapa constitui no tratamento terciário para a eliminação do nitrogênio e fósforo. (PEDROZA *et al.*, 2010). Durante as três etapas de tratamento são gerados resíduos sólidos (materiais grosseiros, espuma, lodos primário, secundário e terciário).

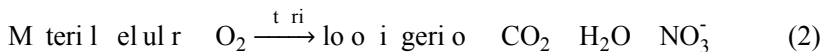
O lodo de esgoto proveniente do processo de tratamento biológico (lodo secundário) é o mais importante devido ao grande volume produzido. Suas características variam de acordo com o sistema de digestão aeróbio ou anaeróbio. A seguir estão descritos os aspectos gerais destes dois tratamentos biológicos de esgoto.

### 2.2.1.1 Aspectos Gerais da Digestão Aeróbia

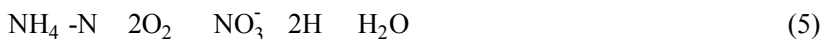
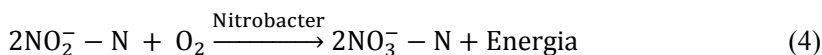
A digestão aeróbia é um processo biológico de estabilização da matéria orgânica realizada por diversos micro-organismos aeróbios, como bactérias, algas, protozoários e metazoários na presença de oxigênio. As bactérias são os micro-organismos mais importantes e agem por meio da adsorção dos sólidos suspensos e dissolvidos do efluente e produzem enzimas que aceleram a degradação estas substâncias em compostos menores que possam ser assimilados pelas células. Desta forma, os compostos assimilados pelas células servem como nutrientes para promover o crescimento das bactérias (VON SPERLING, 2007a). Este comportamento é caracterizado como a primeira etapa da digestão aeróbia. Nesta etapa observa-se um rápido crescimento das bactérias aeróbicas e o aumento da taxa de consumo de oxigênio (ZUPANČIČ e ROŇ, 2008). A reação (1) descreve a oxidação da matéria orgânica para material celular.



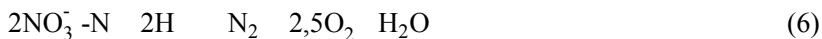
A fase final do processo é caracterizada pela respiração endógena. Esta última fase acontece quando o substrato disponível para a biodegradação é totalmente consumido e os micro-organismos passam a consumir o próprio protoplasma microbiano a fim de obter energia para suas reações celulares. Com a oxidação do material celular é liberado gás carbônico, vapor de água e nitrato, conforme processo descrito na reação (2). A amônia pode ser oxidada para nitrato, como escrito a seguir (ZUPANČIČ e ROŇ, 2008; JORDÃO e PESSOA, 1995).



Durante a digestão aeróbia ocorrem reações de oxidação do nitrogênio amoniacal ( $\text{NH}_4\text{-N}$ ) para nitrito ( $\text{NO}_2\text{-N}$ ) e depois para nitrato ( $\text{NO}_3\text{-N}$ ), este processo é chamado nitrificação. Estas reações são realizadas por bactérias, como as do gênero *Nitrosomonas* e *Nitrobacter*, na presença de oxigênio dissolvido e pH neutro a levemente alcalino, sendo expressas nas reações (3) e (4). A reação global da nitrificação (5) é a soma das reações (3) e (4).



Em condições anóxicas (ausência de oxigênio mas a presença de nitratos), os nitratos são utilizados por microorganismos heterotróficos (bactérias *Pseudomonas sp*) como aceptores de elétrons, como um substituto de oxigênio. Neste processo chamado de desnitrificação, o nitrato é reduzido a nitrogênio gasoso (reação 6) (VON SPERLING, 2007b).



O sistema de lodos ativados é amplamente utilizado, em nível mundial, para o tratamento de efluentes domésticos e industriais. Este processo pode ser encontrado em diferentes configurações como, Lodos ativados convencional e Lodos ativados com aeração Prolongada. Um fluxograma do processo de digestão aeróbia realizada em um sistema de lodos ativados está sendo apresentado na Figura 2.

O processo por lodos ativados inicia com o tratamento primário do efluente, posteriormente o mesmo é encaminhado para o tanque de aeração (reator) que contém uma grande população microbiana como descrito anteriormente. A este reator é fornecido ar por agitação da superfície ou por sistema de ar difuso. A biomassa é separada no decantador secundário devido à sua propriedade de flocular e sedimentar. Isto ocorre por meio da produção de uma matriz gelatinosa,

que permite a aglutinação das bactérias, protozoários e outros micro-organismos responsáveis pela remoção da matéria orgânica, em flocos macroscópicos. Parte dos sólidos sedimentados no fundo do decantador secundário é recirculado para o reator, com a intenção de manter uma quantidade de biomassa no mesmo, a qual é responsável pela eficiência do sistema (LUDUVICE, 2007).

No sistema de lodos ativados convencional, o lodo permanece no sistema de 4 a 10 dias. Com este período, a biomassa retirada no lodo excedente requer ainda uma etapa de estabilização no tratamento do lodo, por conter ainda um elevado teor de matéria orgânica na composição (VON SPERLING, 2007c).

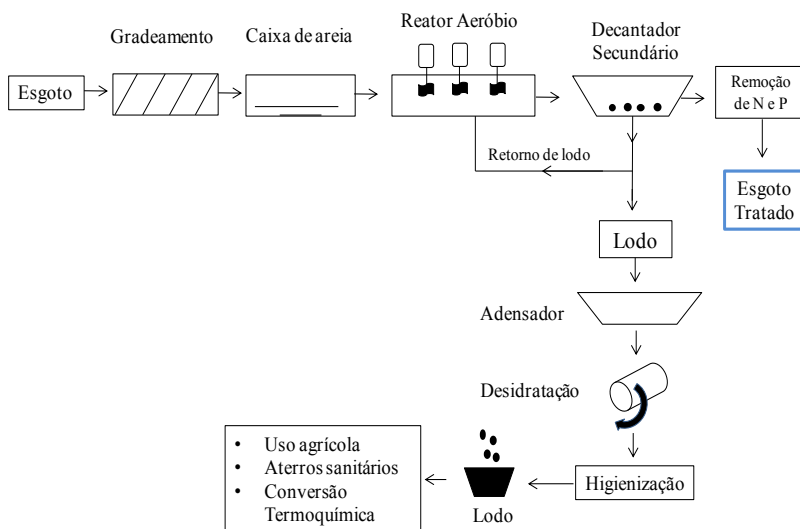
Em sistemas de lodos ativados com aeração prolongada o lodo permanece mais tempo no sistema (18 a 30 dias), se apresentando digerido com menor teor de matéria orgânica e maior teor de sólidos fixos, não necessitando de uma etapa posterior de estabilização. Este lodo é submetido à desidratação e higienização para finalmente ser disposto em solo agrícola, aterros e processos de conversão termoquímicos (VON SPERLING, 2007c).

De uma maneira geral, os sistemas aeróbios, aproximadamente 40 a 50% da matéria orgânica é biodegradada e convertida para CO<sub>2</sub>. Verifica-se uma grande incorporação de matéria orgânica como biomassa microbiana (cerca de 50 a 60%), constituindo o lodo excedente do sistema. O material orgânico não convertido em gás carbônico ou em biomassa deixa o reator como material não degradado (5 a 10%) (CHERNICHARO, 2007a).

As vantagens desse tipo de processo são baixo custo de implantação, facilidade na operação e produção de lodo biologicamente estabilizado sem odores fétidos. Enquanto as desvantagens são o alto consumo de energia para o fornecimento de oxigênio ao reator, a grande produção de lodo, a baixa capacidade para desidratação e o fato de não permitir o aproveitamento do gás.



Figura 2 - Sistema de lodos ativados para tratamento de esgoto sanitário.



### 2.2.1.2 Aspectos Gerais da Digestão Anaeróbia

A digestão anaeróbia é um processo biológico onde diferentes tipos de micro-organismos, na ausência de oxigênio molecular, promovem a transformação de compostos orgânicos complexos (carboidratos, proteínas e lipídeos) em produtos mais simples como metano e gás carbônico (FORESTI *et al.*, 1999).

Os micro-organismos que participam da decomposição anaeróbia realizam quatro processos sequenciais no reator: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese, conforme mostrado na Figura 3.

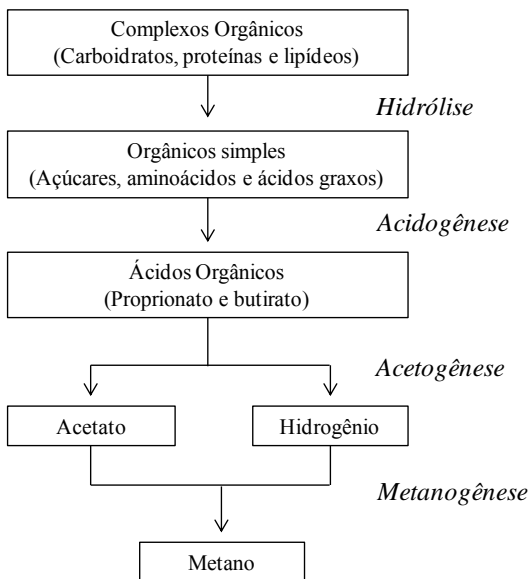
O processo de degradação de matéria orgânica complexa inicia-se com a hidrólise dos biopolímeros particulados como proteínas, carboidratos e lipídeos. A degradação destas macromoléculas em seus componentes básicos é realizada através de exoenzimas (celobiase, protease e amilase) excretadas pelas bactérias fermentativas hidrolíticas. As proteínas são degradadas por (poli)peptídios para formar aminoácidos. Os carboidratos se transformam em açúcares solúveis (mono e dissacarídeos) e os lipídios são convertidos em ácidos graxos de cadeia longa de carbono e glicerina.

A fermentação acidogênica é realizada por um grupo diversificado de bactérias, das quais a maioria é anaeróbia. Os

compostos dissolvidos, gerados no processo de hidrólise, são absorvidos nas células das bactérias fermentativas e, após a acidogênese, excretados como substâncias orgânicas simples como ácidos graxos voláteis, álcoois, ácido láctico,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , e  $\text{H}_2\text{S}$  (NETO e CAMPOS, 1999). A acetogênese é a conversão dos produtos da acidogênese em compostos que formam os substratos para produção de metano. Os substratos utilizados na produção de metano são o acetato, o hidrogênio gasoso e o gás carbônico.

Na metanogênese, o metano é produzido pelas bactérias acetoclásticas a partir da redução de ácido acético ou metanol, ou pelas bactérias hidrogenotróficas, a partir da redução de dióxido de carbono. As bactérias acetotróficas são responsáveis por cerca de 60 a 70% de toda a produção de metano nos reatores anaeróbios, enquanto as hidrogenotróficas são responsáveis pela produção de 30%, (FORESTI *et al.*, 1999; PEDROZA *et al.*, 2010).

Figura 3 - Resumo do processo de digestão anaeróbia de macromoléculas complexas.



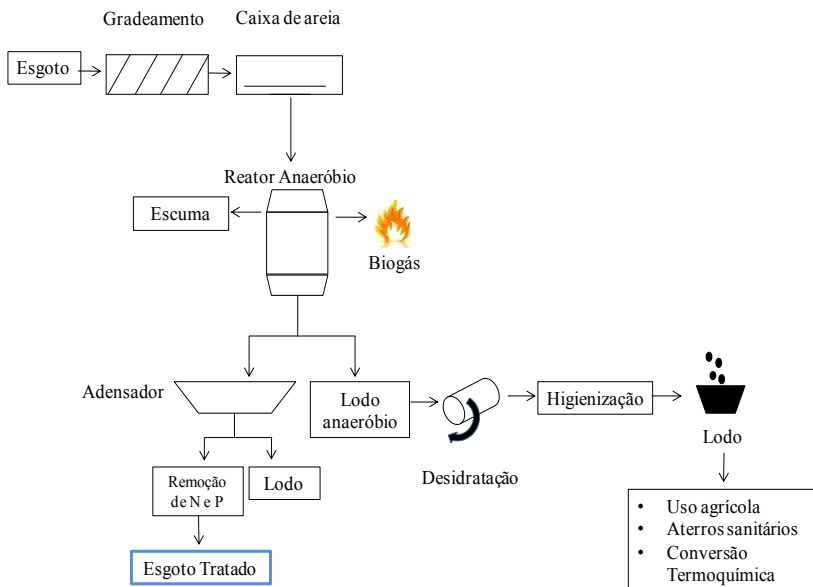
Fonte (FORESTI *et al.*, 1999) adaptado.

Atualmente, pode-se afirmar que a tecnologia anaeróbia, aplicada ao tratamento de esgotos domésticos, encontra-se consolidada no Brasil (CHERNICHARO *et al.*, 2006). Nos sistemas anaeróbios, verifica-se que a maior parte da matéria orgânica presente no efluente é convertida em biogás (cerca de 70 a 90%), que é removido da fase líquida e deixa o reator na forma gasosa. Apenas uma pequena parcela do material orgânico é convertida em biomassa microbiana (cerca de 5 a 15%), que constitui o lodo excedente do sistema. Além da pequena quantidade produzida, o lodo excedente apresenta-se mais concentrado e com melhores características de desidratação. O material não convertido em biogás ou biomassa deixa o reator como material não degradado (10 a 30%) (CHERNICHARO, 2007b).

De acordo com Chernicharo *et al.* (2006), o reator UASB (*Up flow anaerobic sludge blanket*) é o sistema de tratamento anaeróbio que mais se desenvolveu não só em nível mundial, mas principalmente em nosso país, devido às nossas favoráveis condições ambientais de temperatura. Neste reator a matéria orgânica é convertida anaerobiamente por bactérias presentes no manto de lodo do reator. O efluente segue uma trajetória ascendente no reator, atravessando a zona de digestão escoando pelas passagens do separador, alcançando a zona de sedimentação e de coleta de gás. A zona de sedimentação permite a saída do efluente clarificado e o retorno dos sólidos (biomassa) ao sistema, mantendo a sua concentração no reator. Um fluxograma de tratamento de esgotos sanitários utilizando o sistema anaeróbio UASB está apresentado na Figura 4.

Entre as vantagens deste sistema de tratamento podem ser citados o baixo consumo de energia; a menor produção de lodo e, conseqüente economia no manejo e destino final desse tipo de resíduo dos sistemas de tratamentos, e a utilização do gás metano como combustível. Os principais aspectos negativos estão relacionados com: a possível emissão de odores ofensivos, a sensibilidade do processo a mudanças das condições ambientais (pH, temperatura, sobrecargas orgânicas e hidráulicas), e longo período de partida do sistema se não há disponibilidade de inóculo adequado (NETO e CAMPOS, 1999).

Figura 4 - Sistema anaeróbico UASB para tratamento de esgoto sanitário.



## 2.2.2 Produção de lodo de esgoto sanitário

O rápido crescimento da população, da urbanização e industrialização trazem a necessidade do controle de descargas de efluentes (PARSHETTI *et al.*, 2013). Isto está sendo alcançado como aumento do percentual de domicílios ligados às estações de tratamento de esgotos, e à disponibilidade de tecnologias capazes de alcançar maior eficiência de tratamento. Como consequência, estamos acompanhando a nível mundial, um aumento da produção de lodo de esgoto.

Embora a tendência seja a aplicação de tecnologias que produzam menor quantidade de lodo, não se pode descartar o emprego dos sistemas ditos convencionais, responsáveis pela geração de quantidades consideráveis de lodo (PEDROZA *et al.*, 2010). O tipo de tecnologia implantada irá depender das limitações financeiras, ambientais e tecnológicas de cada cidade ou país.

Em toda a Europa, houve um aumento da produção de lodo de esgoto de 6,5 milhões de toneladas de sólidos secos em 1992 para 10,0 milhões em 2011, com uma produção *per capita* de lodo de esgoto estimada em 90 g por pessoa por dia (EUROSTAT, 2015). Estima-se

que a produção de lodo de esgoto (base seca) na Europa poderá exceder 13 milhões de toneladas até 2020 (PAVNÍČ *et al.*, 2013).

Na China, a produção anual de lodo de esgoto (contendo 80 % de água) passou de 11 milhões de toneladas em 2005 para 27 milhões em 2011 (LU *et al.*, 2013). Este montante será ainda maior no final de 2015, de acordo com o 12<sup>o</sup> plano quinquenal da China para Tratamento de Efluentes Urbanos e Instalações para Reciclagem, indicando que deverá ser construída uma instalação de tratamento de lodo com capacidade de processamento de pelo menos 5,18 milhões de toneladas de lodo (base seca) para atender os requisitos ambientais (ZHAO; GE; YOSHIKAWA, 2013).

De acordo com Parshetti *et al.* (2013), em Singapura, cerca de 80 mil toneladas de lodo de esgoto são geradas a cada ano a partir de 6 plantas de recuperação de efluentes. Segundo Venkatesan, Done e Halden (2015) os Estados Unidos produzem anualmente um total de 7,18 milhões de toneladas de lodo de esgoto. No caso na Alemanha, em 2003, aproximadamente 2 milhões de toneladas de lodo de esgoto (base seca) são produzidos por ano. Desde esta data, não foi observado um aumento substancial do acúmulo de esgoto devido à grande quantidade de conexões existentes com as estações de tratamento de esgoto (WIECHMANN *et al.*, 2013).

No Brasil, segundo o Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento: Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos – 2013 (SNSA/MCIDADES, 2014), o percentual de domicílios com rede coletora de esgotos foi de 69,4% em 2013, no entanto, apenas 39% de todo o esgoto produzido no Brasil recebe algum tipo de tratamento. Alguns estados brasileiros como São Paulo e Paraná já alcançaram quase 100% de coleta e tratamento dos esgotos produzidos.

O restante do esgoto não tratado, ameaça à saúde das pessoas e o meio ambiente, onde aproximadamente 15 bilhões de litros de esgoto sem tratamento são despejados a cada dia na natureza (INSTITUTO TRATA BRASIL, 2013). Cabe ressaltar, que o volume de esgotos tratados saltou de 3,586 bilhões de m<sup>3</sup> em 2012 para 3,624 bilhões de m<sup>3</sup> em 2013, correspondendo a um incremento de 1,1%. Grandes investimentos em saneamento vêm sendo realizados e estimativas do Governo Federal Brasileiro apontam para a universalização dos serviços de água e esgotos para 2033 (PLANSAB, 2013).

### 2.2.3 Métodos de disposição do lodo de esgoto

A disposição final do lodo de esgoto requer cuidados específicos de modo a garantir a proteção ao meio ambiente e à saúde pública. Estes resíduos não podem ser dispostos no ambiente sem a realização de estudos prévios, buscando a destinação final mais apropriada, reduzindo os possíveis impactos ambientais decorrentes de uma disposição final inadequada (PAGANINI, 2009). Entre as principais opções de disposição de lodo no ambiente encontram-se: (a) disposição no solo (uso agrícola, florestas, áreas de recuperação); (b) disposição em aterro; e (c) conversão termoquímica (CAO e PAWŁOWSKI, 2012; CARVALHO e VIEIRA, 2011; FOLGUERAS; ALONSO; DÍAZ, 2013; KELESSIDIS e STASINAKIS, 2012).

#### 2.2.3.1 Uso na agricultura

O lodo pode ser usado na agricultura como fertilizante e condicionador do solo, pois é uma importante fonte de matéria orgânica, micro e macronutrientes. Exemplos de nutrientes presentes no lodo são o carbono, nitrogênio, potássio, fósforo, cálcio e magnésio.

No Brasil, para regular o uso do lodo de esgoto na agricultura, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) elaborou a Resolução nº 375, de 29 de agosto de 2006. A referida Resolução estabelece que “a estação de tratamento de esgoto (ETE) é responsável pelo recebimento, processamento, caracterização, transporte, destinação do lodo de esgoto produzido por uma ou mais estações de tratamento de esgoto sanitário e monitoramento dos efeitos ambientais, agrônômicos e sanitários e sua aplicação em áreas agrícolas.” Além disso, Resolução estabelece limites máximos de concentração de substâncias inorgânicas, orgânicas e patógenos para que possa ser usado na agricultura. Na Europa a *European Commission* (EU, 2001) estabelece limites de concentração de compostos orgânicos no lodo de esgoto para uso agrícola.

No entanto, a presença de metais pesados, poluentes orgânicos persistentes (POPs) e agentes patogênicos no bio sólido podem comprometer o seu uso agrícola. Isto pode ter efeito sobre a produção de culturas devido à absorção e também conduzir à transferência de metais pesados para os seres humanos através da ingestão de plantas e animais previamente contaminados (VIEIRA *et al.*, 2011). Devido a estes problemas, está sendo incentivado o uso de outras formas de disposição do lodo como a incineração. Na Alemanha, 42% do lodo produzido é

aplicado na agricultura e 55% é aplicado na incineração e o restante para aterros (KRÜGER e ADAM, 2015).

#### 2.2.3.3 Disposição em aterros sanitários

A destinação em aterros sanitários pode causar vários problemas como a poluição das águas subterrâneas, lixiviação, emissão de metano e contaminação dos solos (VIEIRA *et al.*, 2011). Além disso, os aterros apresentam outras desvantagens como o fato de concorrerem com os resíduos sólidos urbanos, apresentarem alto custo de manutenção, terem um tempo de vida razoavelmente curto e necessitarem de locais adequados para sua implantação (PEDROZA *et al.*, 2005).

Há uma tendência mundial no sentido de proibir a disposição do lodo em aterros sanitários. Além disso, tem-se incentivado o seu reuso em outras atividades como agricultura e utilização como fonte de energia renovável (FYTILI e ZABANIOTOU, 2008; KELESSIDIS e STASINAKIS, 2012).

#### 2.2.3.4 Conversão termoquímica do lodo de esgoto

O principal objetivo do tratamento térmico do lodo de esgoto é sua utilização na forma de energia e a minimização dos impactos ambientais ao mesmo tempo, a fim de cumprir as normas ambientais (FONTS *et al.*, 2012). Existem diversas tecnologias disponíveis, aplicadas ou em desenvolvimento para o processamento térmico do lodo de esgoto, como a pirólise, gaseificação, tratamento hidrotérmico e a combustão, que é a principal representante do grupo (RULKENS, 2008). O uso de métodos térmicos para descarte de lodo de esgoto é determinado por suas propriedades como poder calorífico e composição (carbono, hidrogênio, enxofre, oxigênio, nitrogênio) e também a umidade. O valor calorífico do lodo bruto é cerca de  $17 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$  e para os lodos estabilizados (digestão anaeróbia e aeróbia) em torno de  $12 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$  (WERLE e WILK, 2010), valores semelhantes ao encontrado para a madeira (combustível bastante utilizado para geração de energia) que apresenta poder calorífico de  $18 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ , aproximadamente (ATIENZA-MARTÍNEZ *et al.*, 2013). Os principais problemas relativos a processos térmicos incluem a grande quantidade de energia necessária para alcançar altas temperaturas, os altos custos com as instalações, e a necessidade de equipamentos para o controle das emissões de material particulado e de gases (KHIARI *et al.*, 2004).

## 2.3 PROCESSOS TERMOQUÍMICOS DE TRATAMENTO DO LODO DE ESGOTO SANITÁRIO

### 2.3.1 Pirólise e Gaseificação

A pirólise é o processo de degradação térmica de um sólido em atmosfera inerte, que ocorre em uma faixa de temperatura de 300 °C a 900 °C. Neste método, o lodo de esgoto é transformado em carbono sólido (*char*), cinzas, óleo pirolítico, vapor de água e gases combustíveis (MANARA e ZABANIOTOU, 2012; RULKENS, 2008). Esses produtos podem ser usados para abastecer energeticamente o próprio processo ou serem comercializados como produtos químicos ou combustíveis (VIEIRA *et al.*, 2011).

Os principais gases gerados no processo de pirólise são o hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano e hidrocarbonetos de baixo peso molecular. Esses gases geralmente são usados na produção de energia para o próprio processo de pirólise de biomassa ou para a secagem das matérias-primas (SÁNCHEZ *et al.*, 2009).

A composição do líquido (alcatrão e/ou óleo) consiste em hidrocarbonetos, ácidos orgânicos, compostos aromáticos como fenol e água. Esse óleo pode ser transportado e armazenado para geração de calor em caldeiras como óleo combustível. É usado na substituição de fenol petroquímico ou pode ser fracionado para produzir derivados da química fina, entre outras aplicações (VIEIRA *et al.*, 2011).

Os sólidos são constituídos principalmente de *char* e de cinzas contendo metais pesados. O *char* pode ser utilizado como combustível e para a produção de carvão ativado (MENEDEZ *et al.*, 2004). A pirólise do lodo apresenta a vantagem de concentrar os metais pesados (exceto mercúrio e cádmio) presentes no resíduo final. A lixiviação destes metais é menor no caso das cinzas de pirólise quando comparada com as cinzas de combustão. Desta forma, a sua disposição em aterros é mais segura (MANARA e ZABANIOTOU, 2012).

O processo de pirólise pode ser combinado com a gaseificação, convertendo o lodo em energia e reduzindo os problemas ambientais. A gaseificação envolve uma série de subprocessos químicos e térmicos sequenciais, onde basicamente o conteúdo carbonoso dos lodos (*char*) é convertido em gases combustíveis (H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, hidrocarbonetos leves e outras impurezas) e cinzas, em atmosfera com quantidade de oxigênio reduzida e temperaturas de aproximadamente 1000 °C.



Gil-Lalaguna *et al.* (2014) realizaram um estudo da gaseificação do lodo de esgoto e do *char* obtido da pirólise rápida do lodo. Neste estudo, foi observado que o teor de carbono fixo no sólido aumentou após a etapa de pirólise, de modo que as reações heterogêneas de carbono com vapor ou CO<sub>2</sub> foram mais importantes durante gaseificação do *char* do que durante a gaseificação do lodo. A gaseificação do *char* apresentou um aumento de 70% no rendimento de CO em termos de g·kg<sup>-1</sup> sólido. A produção de hidrocarbonetos leves e alcatrão foram reduzidos de forma significativa (45%) durante a gaseificação do *char*, devido à redução da matéria volátil do sólido após a etapa de pirólise.

### 2.3.2 Carbonização Hidrotérmica de lodo de esgoto (HTC)

A carbonização hidrotérmica (HTC) é definida como um processo termoquímico utilizado para converter uma matéria-prima orgânica em um produto sólido com alto conteúdo de carbono denominado de *hidrochar*. Durante o processo de HTC a biomassa com alto conteúdo de água é colocada em um sistema fechado e aquecida em temperaturas entre 180-350 °C sob pressão de 2 - 10 MPa e diferentes tempos de reação (HE; GIANNIS e WANG, 2013; ZHAO *et al.*, 2014). Normalmente, a pressão não é controlada devido à mesma ser autógena com a pressão de vapor da água na saturação (água subcrítica) correspondente a temperatura da reação.

Os mecanismos de reação para transformação da biomassa em hidrochar incluem hidrólise, desidratação, decarboxilação, condensação, polimerização e aromatização (WIEDNER *et al.*, 2013). Estes mecanismos não representam passos reacionais consecutivos, entretanto, formam uma rede paralela de diferentes caminhos de reação (FUNKE e ZIEGLER, 2010). A natureza detalhada das vias de reação não é bem conhecida e dependem do tipo de alimentação. As investigações mais detalhadas se concentram na HTC de biomassas lignocelulósicas.

Reza *et al.* (2014) e Funke e Ziegler (2010) descrevem que durante a HTC de biomassas lignocelulósicas, a hidrólise é o primeiro passo da reação. Na hidrólise a água reage com a hemicelulose ou celulose e quebra as ligações éter e éster de biomacromoléculas pela adição de 1 (um) mol de água, resultando em produtos como oligossacarídeos de celulose e fragmentos fenólicos. A hemicelulose começa a hidrólise em temperaturas de HTC em torno de 180 °C e a celulose acima de 230 °C. Uma pequena parte da lignina reage durante a HTC em temperaturas maiores de 260 °C liberando fenol e compostos

fenólicos derivados. Os componentes inorgânicos são muito estáveis e, normalmente permanecem inalterados pela HTC em 200-260 °C.

A desidratação durante a carbonização hidrotérmica pode abranger ambas as reações químicas e processos físicos, que remove água da biomassa. Durante a desidratação química a biomassa é carbonizada significativamente através da redução das razões H/C e O/C (ROBBIANI, 2013). Durante a descarboxilação, os grupos carboxila (-COOH) e carbonila (-C=O) são degradados, obtendo-se, respectivamente, CO<sub>2</sub> e CO. Este processo acontece rapidamente a uma temperatura acima de 150 °C. Desta forma os produtos da hidrólise podem ser desidratados e descarboxilados simultaneamente em furfurais como 5-HMF (5- hidroxí-*m*-ethyl furfural), eritrose e aldeídos. Estes produtos ainda são desidratados e carbonizados em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.

A eliminação dos grupos hidroxila (OH) e carboxila levam à criação de fragmentos insaturados que polimerizam facilmente. Alguns destes fragmentos são altamente reativos e unem-se, principalmente por condensação polimerização, processos nos quais duas moléculas se unem levando à perda de uma molécula pequena (geralmente H<sub>2</sub>O). Estruturas aromáticas que resultam da aromatização de polímeros são muito estáveis em condições hidrotérmicas e, portanto, são considerados os blocos de construção do hidrochar da HTC (FUNKE e ZIEGLER, 2010). O hidrochar pode ser formado por meio de reações líquido-líquido, líquido-sólido e sólido-sólido (REZA *et al.*, 2014).

A principal vantagem da HTC que as demais tecnologias de conversão termoquímica como pirólise, combustão e gaseificação não apresentam, é poder utilizar matérias-primas com alto conteúdo de umidade. Exemplos de matérias-primas que vem sendo aplicadas no processo de HTC são os resíduos verdes (maçã, laranja), dejetos suínos, os resíduos urbanos, algas e lodo de esgoto (OLIVEIRA; BLÖHSE; RAMKE, 2013).

Outras vantagens de grande relevância são a redução do volume das biomassas, a melhoria da desidratabilidade, o aumento do conteúdo energético, os produtos (sólido e líquido) são biologicamente esterilizados, à elevada transferência de calor em ambiente aquoso faz com que o processo de HTC ocorra rapidamente, o hidrochar é facilmente pelletizado facilitando o manuseio, armazenamento e transporte (HOEKMAN *et al.*, 2013; ZHAO *et al.*, 2014).

Após a HTC, o produto sólido formado chamado de hidrochar (biochar ou HTC-*char*) é separado do líquido usualmente por filtração. O hidrochar possui inúmeras aplicações como, ser ativado e usado em sistemas de purificação de água ou como um adsorvente de CO<sub>2</sub>,

produto para correção do solo aumentando a fertilidade, nanoestruturas de carbono para produção de catalisadores, armazenamento de hidrogênio, armazenamento de energia eletroquímica com baterias de lítio ou como matéria-prima para as células de combustível e finalmente devido ao alto conteúdo energético é aplicado em processos de combustão e gaseificação para geração de energia (KIM; LEE; PARK, 2014; PALA *et al.*, 2014; OLIVEIRA; BLÖHSE; RAMKE, 2013).

A água do processo é o líquido que permanece após a filtração da suspensão resultante da HTC da biomassa. Este produto pode ser utilizado na adubação agrícola devido a elevada carga de compostos orgânicos, nitrogênio, fósforo, bem como outros componentes minerais de biomassa original. O gás formado durante HTC consiste principalmente de CO<sub>2</sub> devido ao processo de decarboxilação. Outros gases presentes em menor quantidade são CO, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> (ROBBIANI, 2013).

Todas as vantagens e aplicações citadas levam a conclusão de que a aplicação de lodos de esgoto com alto conteúdo de umidade no processo de carbonização hidrotérmica (HTC) é uma tecnologia promissora para obter uma matéria-prima com grande potencial para geração de energia. Várias pesquisas vêm sendo desenvolvidas em relação ao comportamento do lodo de esgoto na HTC. Parshetti *et al.* 2013 caracterizaram o lodo de esgoto proveniente da carbonização hidrotérmica a 250°C, 8-10 MPa e 15 min, posteriormente, avaliaram o processo de co-combustão do carvão e hidrochar em diferentes proporções.

Wang e Li (2014) avaliaram o desempenho da desidratação e as características dos produtos obtidos após a HTC de lodo de esgoto. Os resultados mostraram que o tratamento hidrotérmico em temperaturas de 120-210 ° C e tempo de residência de 10 a 90 min levaram a uma maior remoção de água (de 7,44 para 96,64% de redução do total de água) e a pressão mecânica tornou-se menos significativa. O poder calorífico do lodo foi aumentado 4,8% após HTC (150 °C durante 60 min.).

He, Giannis e Wang (2013) avaliaram a combustão do resíduo proveniente da HTC do lodo de esgoto. Após o processo de carbonização foi observado que 88% de carbono foram recuperados, enquanto 60% de nitrogênio e de enxofre foram removidos, sendo considerado um combustível limpo. O rendimento e as propriedades do hidrochar tornaram-se relativamente estáveis após 6 h de carbonização. A combustão do hidrochar formado é mais fácil e estável do que lodo bruto devido a menor energia de ativação e fator pré-exponencial.

Zhao *et al.* (2014) realizaram um balanço de massa e energia do biocombustível sólido produzido por HTC com o objetivo de otimizar os parâmetros de operação. Os resultados demonstram que a temperatura foi o parâmetro mais importante que influenciou as propriedades dos biocombustíveis. O balanço de energia, e a taxa de recuperação de energia foi cerca de 40% após a temperatura HTC ser maior de 200 °C. Para economizar energia, foi sugerida uma condição-HTC moderada de temperatura (200 °C) e tempo (30 min.), produzindo biocombustível sólido de lodo de esgoto com uma taxa de recuperação de energia de 50%.

### 2.3.3 Combustão

O processo de combustão caracteriza-se por uma reação exotérmica muito rápida entre combustível e oxidante, acompanhada por liberação de calor. Na reação ideal de combustão o carbono no combustível é oxidado para dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), e hidrogênio é oxidado a água (H<sub>2</sub>O) (CARVALHO e MACQUAY, 2007). As etapas essenciais do processo de combustão incluem a secagem, pirólise ou devolatilização, combustão do *char* e reações na fase gasosa (KHANA *et al.*, 2009).

Para alcançar boa eficiência no processo de combustão é preciso conhecer as propriedades físicas, químicas e térmicas da biomassa (SAIDUR *et al.*, 2011). As propriedades físicas incluem a densidade, porosidade, tamanho da partícula, forma e distribuição. As propriedades químicas mais importantes incluem as análises elementar e imediata e o poder calorífico. Com base na composição dos lodos de esgoto, a combustão pode ser vista como uma fonte potencial de vários poluentes como SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> e compostos clorados (FYTILI e ZABANIOTOU, 2008).

Valores de propriedades térmicas como calor específico, condutividade térmica e emissividade, variam de acordo com o teor de umidade, temperatura e grau de degradação térmica (DEMIRBAS, 2005). A deficiência de oxigênio leva à combustão incompleta e à formação de compostos como o monóxido de carbono (CO), material particulado (MP), compostos orgânicos voláteis (VOCs) como benzeno, tolueno, etil-benzeno e (*o*-, *m*-, *p*-) xilenos (BTEX), e também semivoláteis como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs). Com excesso de ar, o sistema esfria. A quantidade de ar necessária depende das características químicas e físicas do combustível (DEMIRBAS, 2005).

Outros fatores importantes na eficiência de um equipamento de combustão são o tipo e a quantidade de combustível, forma de energia desejada (vapor de baixa pressão para processos industriais como, por exemplo, o processamento de alimentos; vapor de alta pressão para turbinas a vapor), a operação independente ou integrada do sistema de combustão com outros sistemas instalados na mesma planta industrial, métodos de deposição dos resíduos e fatores ambientais (KLASS, 1998).

Tecnologias de combustão têm evoluído nas últimas décadas, e a aplicação de processos de conversão termoquímica de lodo de esgoto tem aumentado mundialmente devido ao seu potencial energético, oferecendo uma tendência alternativa para a eliminação de lodos de esgoto, especialmente com a diminuição da disponibilidade de aterros e o aumento do preço para dispor este resíduo adequadamente (FYTILI e ZABANIOTOU, 2008; WERLE e WILK, 2010; BARNETO *et al.*, 2009; FOLGUERAS, ALONSO; DÍAZ, 2013; HOUDKOVÁ *et al.*, 2008; TIAGY e LO, S-L., 2013).

Os fornos mais utilizados para combustão de lodo de esgoto são os de leito fluidizado, podendo ser utilizados também outros tipos, como por exemplo, ciclone, forno rotativo e queimadores de leito móvel (WERTHER e OGADA, 1999). A fluidização é uma operação em que um sólido entra em contato com um líquido ou um gás, de tal forma que o conjunto adquire características similares às de fluidos, aumentando as taxas de transferência de massa e energia. Um reator de leito fluidizado (RLF) consiste de uma câmara de reação que contém partículas suportadas por uma placa distribuidora e mantidas em suspensão por um fluido que as atravessa em sentido ascendente (WERLE e WILK 2010; DENG *et al.*, 2009; CAMMAROTA *et al.*, 2013).

Em combustão ciclônica, a queima ocorre a uma pressão positiva em um reator cilíndrico de concepção especial. Material pulverizado é soprado para dentro do ciclone queimador, onde se oxida imediatamente. A ação centrífuga gera elevada turbulência e distribui as partículas para a parede cilíndrica do queimador, onde ocorre a oxidação do combustível, facilitando não só uma rápida combustão, mas também a remoção do resíduo sólido (VIRMOND *et al.*, 2010).

Nos queimadores de leito móvel, o combustível é apoiado em uma grelha que se move gradualmente. O forno de combustão é dividido em duas partes. A primeira parte recebe o combustível sólido, também chamado de zona de combustão. A segunda parte recebe ar secundário e realiza a pós-combustão dos voláteis.

A combustão de lodos de esgoto sanitário é objetivo de estudos de diversos pesquisadores. Lu *et al.* (2013) apresentou um novo sistema

de secagem e co-combustão combinadas para lodo de esgoto e carvão. Os resultados demonstraram que este sistema foi eficiente no controle de poluentes e pode ser aplicado para tratamento em grande escala para lodo industrial e lodo de esgoto. Camarota *et al.* (2013) e Solimene *et al.* (2010) realizaram a combustão de dois lodos em um reator de leito fluidizado, e demonstraram que o processo de combustão foi eficiente, independente do tipo de lodo, porém as emissões gasosas e de material particulado variaram. Han *et al.* (2010), estudaram a distribuição e o particionamento de metais pesados presentes nos gases de combustão de lodo de esgoto. O sistema de combustão foi composto de alimentação de combustível e ar, câmara de fusão, câmara de combustão secundária e dispositivos de controle de poluição do ar. As temperaturas da primeira e segunda câmaras foram mantidas a cerca de 1400 °C e 1000 °C, respectivamente.

Karlsson, Åmand e Liske (2015) verificaram que os efeitos corrosivos em caldeiras de combustão decresceram utilizando a co-combustão de lodo de esgoto sanitário com um resíduo composto por pellets de cascas e combustível sólido recuperado. Urciuolo *et al.* (2012) realizaram um estudo direcionado a caracterização da devolatização e combustão de lodo de esgoto úmido em um combustor de leito fluidizado. Ye *et al.* (2012) realizaram a combustão de lodo de esgoto em escala de laboratório e investigou a emissão de material particulado. Os experimentos foram conduzidos em temperaturas de 1173 a 1573 K e os resultados demonstraram que a emissão de material particulado PM<sub>1</sub> e PM<sub>10</sub> diminuíram com o aumento da temperatura. Deng *et al.* (2009) realizaram a combustão do lodo de esgoto em leito fluidizado e acrescentaram diferentes proporções de CaO para avaliar as emissões gasosas de SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, PCDD/PCDF e PAH.

O processo de combustão do lodo de esgoto já está sendo aplicado em grande escala. Li *et al.* (2014) apresentaram a secagem e combustão de lodo de esgoto utilizando um sistema combinado de secador de leito fluidizado e um combustor de leito fluidizado. Esta planta realiza a secagem e combustão de 100 t/d de lodo de esgoto e está instalada na cidade de Hangzhou na China. Outro exemplo de aplicação do lodo em grande escala é a estação de tratamento de esgoto Köhlbrandhöft localizada na cidade Hamburg – Alemanha. A estação realiza o tratamento das águas residuais com posterior secagem e combustão do lodo é operada pela Hamburg Wasser. São recebidos cerca de 450.000 m<sup>3</sup> de águas residuais por dia, o que gera 3.700 m<sup>3</sup> de lodo sanitário sendo ainda acrescentadas a cada ano cerca de 300.000 toneladas de lodos de outras estações. A digestão anaeróbia utilizada no

tratamento das águas residuais produz 90.000 m<sup>3</sup> de gás por dia. O lodo digerido é encaminhado para desidratação, onde ocorre uma redução de água de 97% para 80% e posteriormente é realizada a secagem do lodo. O volume total de lodo é reduzido de 1,6 milhões m<sup>3</sup> por ano para cerca de 120 mil m<sup>3</sup> - uma redução de volume de cerca de 92 %. O processo de combustão gera 450 t de cinzas por ano (HAMBURG WASSER, 2014).

O grupo de pesquisa LEMA (Laboratório de Energia e Meio Ambiente – UFSC) desenvolveu um projeto visando o aproveitamento do lodo de esgoto gerado na indústria de alimentos para geração de energia juntamente com a empresa Albrecht Indústria de Equipamentos Ltda e uma indústria de alimentos Brasileira. O lodo foi caracterizado e submetido aos processos de secagem e combustão em secador rotativo e reator ciclônico piloto. As emissões gasosas provenientes da combustão do lodo foram quantificadas. Atualmente esta indústria de alimentos queima parte do seu lodo de esgoto juntamente com madeira para geração de energia térmica utilizada pela própria indústria.

Independente do tipo de combustor utilizado, no que diz respeito à combustão dos lodos, a maior preocupação é a liberação de poluentes gasosos e sólidos no meio ambiente, como NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, CO, VOCs, PAHs, PCDD/PCDF, material particulado e metais pesados. A formação, os ricos ambientais e limites impostos pelas legislações serão abordados nos próximos itens desta revisão.

## 2.4 EMISSÕES DA COMBUSTÃO DE LODO DE ESGOTO

### 2.4.1 Monóxido de Carbono

O monóxido de carbono (CO) é um gás incolor e inodoro produzido pela combustão incompleta de combustíveis a base de carbono. Ele reduz a quantidade de oxigênio absorvido em nosso sangue, podendo diminuir os reflexos e fazer-nos confusos e sonolentos (DEMIRBAS, 2005).

A oxidação do CO necessita de temperatura de pelo menos 1260 °C para ser queimado e convertido em CO<sub>2</sub>. Se a temperatura de combustão e o tempo de residência na chama não forem suficientes, e também, se houver insuficiência de ar, parte do CO será emitida nos gases de exaustão.

A formação do CO durante a combustão ocorre por meio de duas rotas (NDIEMA *et al.*, 1998). A primeira ocorre com o ataque primário do oxigênio nos hidrocarbonetos, assim o CO é formado pelo

mecanismo apresentado na reação (7). Posteriormente, a reação do CO a CO<sub>2</sub> (8) é lenta e requer tempo de residência adequado para que a reação se complete. Sendo assim, é possível produzir emissões significativas de CO, mesmo na presença de grandes quantidades de excesso de ar.



Na segunda rota, como o combustível permanece no leito após a reação primária, o oxigênio já se encontra mais esgotado e o dióxido de carbono é reduzido pela reação de Boudouard como mostrado na reação (9).



Os principais fatores que afetam a cinética de reação de Boudouard são: a temperatura, a composição da atmosfera gasosa, o tipo de sólido, os componentes das cinzas do sólido, a estrutura química do sólido, estrutura porosa do sólido e as condições experimentais.

#### 2.4.2 Compostos de Enxofre

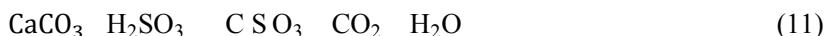
O dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) é um gás produzido a partir da queima de carvão, principalmente em usinas térmicas. Este gás é um dos principais contribuintes para poluição e formação de chuva ácida. Além disso, o SO<sub>2</sub> pode conduzir a doenças pulmonares. Segundo dados da *Air Quality Standards* (AQS), o valor médio de SO<sub>2</sub> no ar é de 60 – 80 mg·m<sup>-3</sup> (DEMIRBAS, 2005).

O enxofre é um elemento essencial a todas as células vivas e, portanto, um nutriente importante para a flora e fauna. Como o lodo é degradado por bactérias haverá presença de enxofre no mesmo (HOFFMANN, SCHINGNITZ e BILITEWSKI, 2010).

Durante a combustão o enxofre presente no combustível forma SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> e sulfatos alcalinos. Nos queimadores, onde o gás de combustão é resfriado rapidamente, os sulfatos condensam nas cinzas leves ou nas superfícies das tubulações. Além disso, o SO<sub>2</sub> pode ser ligado às cinzas por reações de sulfatação. Testes e avaliações dos balanços de massa mostram que 40 a 90 % de todo o enxofre se liga às cinzas, o resto é emitido como SO<sub>2</sub> e em menor extensão como SO<sub>3</sub> (OBERNBERGER, BRUNNER e BÄRNTHALER, 2006).

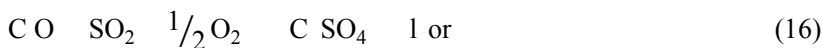


Nos sistemas de dessulfurização por via úmida, o gás de exaustão entra em contato com uma solução/suspensão alcalina (ex: calcário/cal, hidróxido de cálcio melhorada com hidróxido de magnésio 5 a 8%  $Mg(OH)_2$ ) em um lavador úmido. O processo mais comum é a lavagem em torre de absorção vertical com injeção do absorvente em contra corrente. As reações que ocorrem na torre de absorção são as reações (10), (11) e (12):



O processo inicia-se pela absorção de  $SO_2$ , presentes no efluente gasoso, na água utilizada no processo de lavagem (10), em seguida, o ácido sulfuroso reage com o absorvente, calcário (11) ou cal (12). O subproduto destes processos pode ser gesso ou misturas de sulfatos/sulfitos de cálcio, dependendo do modo de oxidação (BASTOS, 2011).

A remoção de  $SO_2$  *in situ* durante a combustão envolve a adição de um absorvente sólido, geralmente calcário ( $CaCO_3$ ), dolomita ( $CaCO_3.MgCO_3$ ) ou cal ( $Ca(OH)_2$ ). O processo de remoção de  $SO_2$  ocorre em dois passos. Primeiro o adsorvente é injetado e, devido à elevada temperatura, calcina a  $CaO$  (reações 13 e 14), tornando-se um sólido poroso com grande área superficial. Em segundo, o  $SO_2$  reage na superfície do óxido de cálcio, formando sulfitos e sulfatos de cálcio (reações 15 e 16) (BASTOS, 2011; WERTHER, 2007; TARELHO, MATOS e PEREIRA, 2005).



As vantagens do método a seco de dessulfurização dos gases incluem o baixo custo de investimento, a pequena área de instalação e a

simplicidade de operação. As desvantagens, no entanto, incluem a grande quantidade de absorvente, deterioração da qualidade de cinzas e maior teor de poeira nos gases de escape (KRAWCZYK, ZAJEMSKA e WYLECIAŁ, 2013).

### 2.4.3 Óxidos de Nitrogênio NO<sub>x</sub>

Óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) causam *smog* fotoquímico e chuva ácida. Este gás é produzido a partir da queima de combustíveis, incluindo gasolina, diesel, e carvão. O óxido nítrico (NO) é o componente dominante, o dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>) e óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) são formados em frações bastante inferiores. O NO<sub>x</sub> pode tornar as crianças susceptíveis a doenças respiratórias no inverno. Os limites impostos pelo AQS para o NO<sub>x</sub> no ar é de 60-80 µg/m<sup>3</sup> (DEMIRBAS, 2005).

Existem três vias de formação de NO<sub>x</sub> nos processos de combustão: NO-térmico, NO-imediate (*prompt*) e NO-combustível.

O NO-térmico é formado através da oxidação do nitrogênio molecular com o oxigênio no ar de combustão a temperaturas de 1300 °C. Todavia, em temperaturas abaixo de 1000 °C, como em leitos fluidizados e fornalhas de múltiplas soleiras, o papel do NO<sub>x</sub> térmico é negligenciável. Alta concentração de oxigênio e a temperatura de chama levam a altas emissões de NO<sub>x</sub> térmico (OBERNBERGER et al., 2006).

O NO-imediate resulta de um radical de hidrocarboneto (-CH e -CH<sub>2</sub>), que é formado como um intermediário somente na frente da chama, e este reage com o nitrogênio do ar, formando HCN. O HCN formado é convertido em N e a seguir a NO. A oxidação do HCN é complicada, pois envolve a formação e o consumo de um número de espécies poluentes (óxi-cianidas, amins e óxido-nitroso) (WERTHER et al., 2000).

O NO-combustível é formado a partir da oxidação do nitrogênio do combustível (durante uma série de etapas de reações elementares), sendo o mecanismo mais importante em sistemas de combustão de biomassa. A emissão de NO<sub>x</sub> aumenta com o aumento do excesso de ar e da concentração de N na biomassa (VIRMOND et al., 2011).

O potencial para emissões de NO<sub>x</sub> é alto durante a combustão do lodo de esgoto devido ao seu alto teor de nitrogênio. Portanto, existe uma necessidade de desenvolver métodos de diminuição da concentração de NO<sub>x</sub>, sem reduzir a eficiência de combustão. Um dos métodos de controle de emissão de NO<sub>x</sub> é a recirculação dos gases de queima (requeima). A disponibilidade de ar é limitada no interior do

combustor e produz uma zona de baixo excesso de ar. Os gases de exaustão recirculados são alimentados nesse ponto para gerar uma zona redutora, rica em combustível, que inibe a formação de  $\text{NO}_x$  e promove a redução do  $\text{NO}_x$  presente por reação com íons não oxidados (WANG *et al.*, 2012). Para o tratamento dos gases efluentes com  $\text{NO}_x$ , podem ser usadas técnicas como, decomposição catalítica, redução com  $\text{NH}_3$  através de seleção catalítica, absorção com líquido e oxidação para  $\text{NO}_2/\text{NO}_3$ , absorção por sólidos, entre outras.

#### 2.4.4 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs, sigla em inglês) são um grande grupo de compostos orgânicos com dois ou mais anéis aromáticos fundidos. São compostos altamente lipofílicos, e são absorvidos por mamíferos através dos pulmões, estômago e pele. Os baixos valores de pressão de vapor que estes compostos apresentam, resultam em grande afinidade com material particulado, estando mais comumente associados à fase sólida (compostos com quatro a seis, ou mais, anéis aromáticos) do que à fase gasosa (três anéis) em processos de combustão (WHO, 2000). Os PAHs mais leves, tais como fenantreno, são encontrados quase exclusivamente na fase gasosa enquanto os mais pesados, como benzo(a)pireno, são quase totalmente adsorvidos nas partículas.

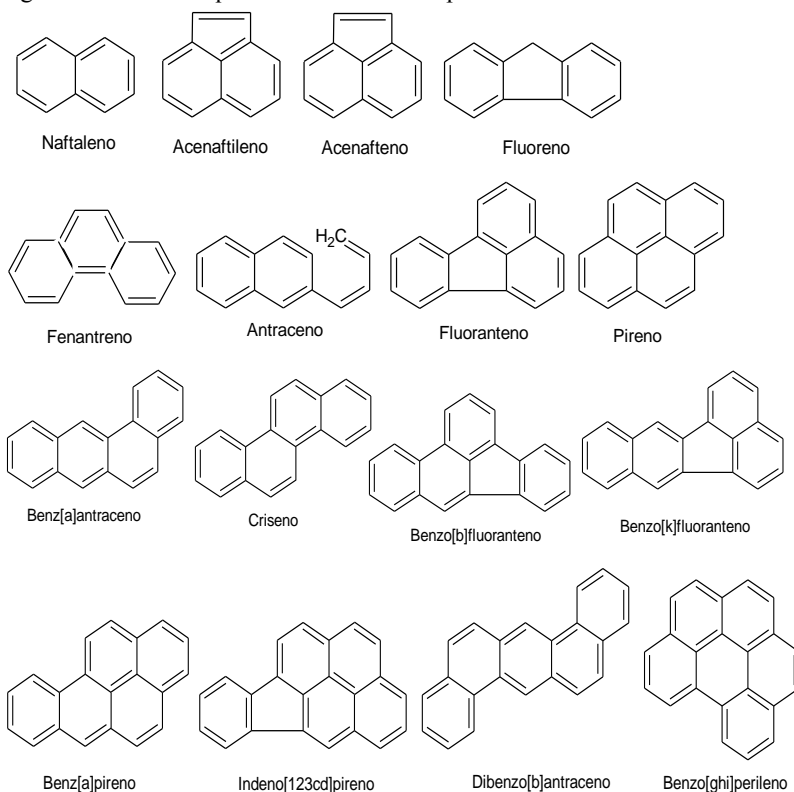
De acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA – *Environment Protection Agency*), 16 hidrocarbonetos poliaromáticos são considerados particularmente importantes no monitoramento ambiental de poluentes orgânicos prioritários, classificados como altamente tóxicos em baixíssimas concentrações e com potencial carcinogênico (US EPA, 1986): Acenafteno, acenaftileno, antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(ghi)perileno, benzo(k)fluoranteno, criseno, dibenzo(a,h)antraceno, fenantreno, fluoranteno, fluoreno, indeno(1,2,3-c,d)pireno, naftaleno e pireno. A Figura 5 mostra as estruturas químicas dos 16 PAHs citados anteriormente.

O benzo[a]pireno (BaP) é um composto de referência, e atribuiu-se a ele o valor do fator de toxicidade equivalente (TEF, sigla em inglês) igual a 1 (um), base para as relações de toxicidade relativa para os demais compostos. Na Tabela 1 estão especificados os 16 PAHs prioritários listados por Nisbet e La Goy (1992) e seus respectivos fatores de toxicidade equivalente. Os resultados da análise de PAHs, em amostras de gases de exaustão de processos de combustão, são

geralmente reportados como o somatório do produto da concentração de cada PAH pelo respectivo TEF.

Os PAHs são provenientes de fontes naturais e antropogênicas. As fontes naturais são muito limitadas, restringindo-se à queima espontânea de floresta e emissões vulcânicas, enquanto as antropogênicas representam a principal forma de emissão de PAHs. Neste último caso, podem ser citados os processos de combustão de material orgânico (particularmente a exaustão de motores a diesel ou a gasolina), a queima de carvão, a exaustão de plantas de incineração de rejeitos, a fumaça de cigarro, além de vários processos industriais como, por exemplo, a produção de alumínio e a gaseificação do coque.

Figura 5- Estruturas químicas dos 16 PAHs prioritários em estudos ambientais.



Fonte: Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA, 1987).

Os PAHs podem ser sintetizados a partir de hidrocarbonetos saturados, sob condições de carência de oxigênio. A pirólise e a pirossíntese são mecanismos que explicam a formação destes compostos. Durante a pirólise, quando a temperatura excede 500 °C, as ligações carbono-hidrogênio e carbono-carbono são quebradas formando moléculas pequenas e radicais livres. Por sua vez, estes compostos combinam-se originando moléculas maiores e mais estáveis, que são resistentes à degradação térmica (pirossíntese) (RAVINDRA, SOKHI e GRIEKEN, 2008; LOPES e DE ANDRADE, 1996; MASTRAL e CALLEN, 2000; SIMONEIT, 2002).

Tabela 1- Fatores de toxicidade equivalente de PAH em relação ao benzo[a]pireno.

|                         | TEF <sup>a</sup> |
|-------------------------|------------------|
| Dibenzo[a,h]antraceno   | 5 <sup>b</sup>   |
| Benzo[a]pireno          | 1                |
| Benzo[a]antraceno       | 0,1              |
| Benzo[b]fluoranteno     | 0,1              |
| Benzo[k]fluoranteno     | 0,1              |
| Indeno[1,2,3-c,d]pireno | 0,1              |
| Antraceno               | 0,01             |
| Benzo[g,h,i]perileno    | 0,01             |
| Criseno                 | 0,01             |
| Acenafteno              | 0,001            |
| Acenaftileno            | 0,001            |
| Fluoranteno             | 0,001            |
| Fluoreno                | 0,001            |
| Fenantreno              | 0,001            |
| Pireno                  | 0,001            |
| Naftaleno               | 0,001            |

<sup>a</sup> Valores propostos por NISBET e LA GOY (1992) para 16 compostos prioritários, 15 definidos pela US EPA mais o naftaleno. <sup>b</sup> Para baixo nível de exposição ambiental.

PAHs são os produtos da combustão incompleta de matéria orgânica, e, portanto para minimizar a sua emissão é necessário controlar as seguintes variáveis de processo: temperatura, vazão de ar e excesso de oxigênio (BIGNAL, LANGRIDGE e ZHOU, 2008). Deng *et al.* (2009) avaliaram as emissões de PAHs através da combustão de lodo de esgoto em um incinerador de leito fluidizado. A concentração média de PAHs emitida durante a queima foi de 11,4 a 106,6  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

O lodo de esgoto sanitário tem uso convencional na agricultura, tendo efeito positivo principalmente sobre a produção, melhorando as

propriedades do solo por meio do enriquecimento com matéria orgânica. No entanto, os PAHs também estão presentes neste tipo de resíduo (KHADHAR *et al.*, 2010; PENA *et al.*, 2010). Em estações de tratamento de águas residuais, PAHs são quase completamente removidos de águas residuais (até 90%) e concentrados nos lodos devido à sua fraca solubilidade em água e alta capacidade de adsorção em partículas sólidas. Como consequência, a faixa das concentrações de PAHs em lodo de esgoto tem variado muito de microgramas até miligramas por kg de matéria seca. A concentração destes compostos depende da origem das águas residuais, bem como do nível de mineralização da matéria orgânica (PENA *et al.*, 2010). A fim de melhorar a gestão do lodo de esgoto que vai ser aplicado ao solo, a União Européia (EU) estabeleceu um limite de concentração de PAHs (soma de 11 compostos) em lodo de águas residuais para uso agrícola de  $6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ b.s}$  (EU, 2000).

#### 2.4.5 BTEX

Os Compostos orgânicos voláteis (COVs) podem atuar como precursores do “smog” fotoquímico, através da formação de riis orgânicos que levam à produção de ozônio e à modificação da capacidade oxidante da atmosfera (ALVES, PIO e GOMES, 2006; DURMUSOGLU, TASPINAR e KARADEMIR, 2010).

O benzeno, etilbenzeno, tolueno, *o*-xilenos, *p*-xilenos e *m*-xileno, conhecidos como BTEX, representam uma fração significativa dos COVs emitidos na atmosfera urbana. As principais fontes de BTEX incluem escape dos veículos, emissões industriais, utilização de solventes, combustíveis fósseis (evaporação e processos de combustão), queima de biomassa e atividade biogênica (por exemplo, a produção microbiana e as emissões de plantas) (HSIEH *et al.*, 2006; CASELLI *et al.*, 2010; ECKSTAEDT *et al.*, 2012).

A exposição ao BTEX pode causar uma variedade de problemas de saúde, tais como doenças cancerígenas, irritação respiratória e danos ao sistema nervoso central (KABIR *et al.*, 2010; LAURENTINO, MARQUES e CORRÊA, 2012). Com base em dados de toxicidade, o benzeno representa a maior ameaça, devido ao potencial carcinogênico (IARC–*International Agency for Research on Cancer*, 2009).

Nos processos de combustão de biomassas, a composição orgânica das emissões é determinada pela temperatura e taxa de aquecimento. Em temperaturas entre 250-500 °C são emitidos metano, aldeídos, metanol, furanos e compostos aromáticos, como benzeno,

tolueno, etilbenzeno e fenol (KOPPMANN, CZAPIEWSKI e REID, 2005).

#### 2.4.6 Compostos Clorados

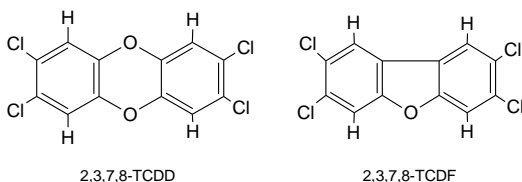
Durante a combustão o Cl migra quase completamente para fase vapor formando HCl, Cl<sub>2</sub> e cloretos alcalinos. Com a redução da temperatura do gás de combustão os cloretos alcalinos e alcalino-terrosos condensam sobre as partículas de cinzas leves ou sobre a superfície do trocador de calor. Posteriormente, parte do Cl fica ligado às cinzas e o restante é emitido como HCl no gás de combustão. Balanços de massa mostram que 40 a 85% do Cl presente na biomassa são emitidos com as cinzas, dependendo da concentração dos metais alcalinos e alcalinos-terrosos do combustível e da tecnologia usada e eficiência da remoção de particulados. A importância do cloro se deve principalmente às emissões de HCl, que influenciam na formação de PCDD/PCDF e os efeitos corrosivos deste elemento e seus compostos (OBERNBERGER, 1998, WILLIAMS, *et al.*, 2012).

#### 2.4.7 PCDD/PCDF

O termo PCDD/PCDF refere-se à classe de produtos químicos que consiste de 75 dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDD) e 135 dibenzofuranos policlorados (PCDF), os quais são estruturalmente muito semelhantes, diferindo somente no número e arranjo espacial dos átomos de cloro na molécula, como mostrado na Figura 6. A toxicidade depende da existência, em simultâneo, de átomos de cloro nas posições 2, 3, 7 e 8. Encontram-se nestas condições 7 congêneres de dioxinas e 10 de furanos com diferentes graus de toxicidade (LAVRIC; KONNOV; DE RUYCK, 2004).

Estes produtos químicos são considerados extremamente tóxicos, altamente persistentes no meio ambiente e bioacumulativos, sendo assim classificados como poluentes orgânicos persistentes (POPs) (NAKAO *et al.*, 2006; LAVRIC; KONNOV; DE RUYCK, 2004; YIVE e TIROUMALECHETTY, 2008). A exposição humana a altos níveis de dioxinas/furanos por curto prazo pode resultar em lesões na pele, como cloracne, e alterações no fígado. A exposição crônica às dioxinas é associada a danos aos sistemas imunológico, nervoso, endócrino e funções reprodutivas.

Figura 6- Estrutura molecular de 2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-*p*-dioxina (PCDD) e 2,3,7,8- Tetraclorodibenzo-*p*-furano (PCDF).



A toxicidade equivalente (TEQ) tem sido utilizada para correlacionar a toxicidade dos diversos compostos do grupo das dioxinas e dos furanos, com o composto considerado mais tóxico, ou seja, o 2,3,7,8-TCDD, tomado como valor 1 (um). Assim, cada composto deve ter sua participação absoluta multiplicada pelo fator de equivalência, e a soma desses valores para todos os PCDD e PCDF presentes resultará na toxicidade total relativa a 2,3,7,8-TCDD.

Os fatores de equivalência foram introduzidos por órgãos competentes de diversos países, existindo divergências entre os valores de conversão adotados. Em 1988, o Comitê de Desafios da Sociedade Moderna da Organização do Tratado do Atlântico Norte (NATO) estabeleceu fatores de equivalência internacionais (I-TEF) com o objetivo de eliminar diferenças entre os valores empregados por diversos países. Os fatores de conversão adotados (I-TEF) são apresentados na Tabela 2. Isto significa que, o resultado analítico relativo aos 17 compostos similares à dioxina sob a forma de 2,3,7,8-Tetra Cloro Dibenzo-*p*-Dioxina (TCDD), expressa o total da concentração de congêneres de dioxinas e furanos presentes em uma dada amostra em termos de uma única unidade quantificável: Toxicidade Equivalente (TEQ) (US EPA, 2004). Os valores de TEF para um congênere e a sua concentração podem ser utilizados para calcular a Toxicidade Equivalente do congênere.

Os principais contribuintes das emissões de PCDD/PCDF são provenientes da incineração de resíduos urbanos, de resíduos hospitalares, lixos perigosos, lodos de estações de tratamento de esgotos, plantas de produção de ferro, metais não ferrosos e processos de combustão de madeira e outras biomassas, especialmente quando estão envolvidas temperaturas baixas, entre 300 - 500 °C, que favorecem a sua formação, (YIVE e TIROUMALECHETTY, 2008).

De forma geral, a formação de PCDD/PCDF em processos de combustão ocorre quando uma fonte de cloro (Cl<sub>2</sub> ou HCl), carbono,



hidrogênio e oxigênio entram em contato com uma fonte de calor (LAVRIC; KONNOV e DE RUYCK, 2004). Geralmente, são aceitos três tipos de mecanismos primários de formação destes compostos, tais como:

(1) queima de material combustível contendo dioxinas/furanos, onde parte deste material não sofre alteração com a combustão, implicando na emissão destes compostos;

(2) a partir de precursores em fase gasosa quimicamente semelhantes às PCDD/PCDF, como os cloros aromáticos, por meio de (a)reações homogêneas em fase gasosa, ou (b) reações heterogêneas de condensação de fase gasosa e sólida entre precursores em fase gasosa e a superfície da partícula catalisadora.

(3) n síntese “e novo” envolvem o carbono presente na fração leve de cinzas, fonte de cloro e catalisadores metálicos (cobre, ferro e níquel) (ALTARAWNEH *et al.*,2009).

Tabela 2- Fatores de toxicidade equivalente (I-TEF) para PCDD/PCDF.

| Compostos                                     | Valor do I-TEF |
|---|----------------|
| <b>Dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDD)</b> |                |
| 2,3,7,8-TCDD                                  | 1              |
| 1,2,3,7,8-PeCDD                               | 0,5            |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDD                             | 0,1            |
| 1,2,3,6,7,8- HxCDD                            | 0,1            |
| 1,2,3,7,8,9- HxCDD                            | 0,1            |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD                           | 0,01           |
| OCDD  | 0,001          |
| <b>Dibenzofuranos policlorados (PCDF)</b>     |                |
| 2,3,7,8-TCDF                                  | 0,1            |
| 1,2,3,7,8-PeCDF                               | 0,05           |
| 2,3,4,7,8-PeCDF                               | 0,5            |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDF                             | 0,1            |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDF                             | 0,1            |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDF                             | 0,1            |
| 2,3,4,6,7,8-HxCDF                             | 0,1            |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF                           | 0,01           |
| 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF                           | 0,01           |
| OCDF  | 0,001          |

Abreviaturas utilizadas: T = tetra; Pe = penta; Hx = hexa; O = octo; CDD = clorodibenzodioxina; CDF = clorodibenzofurano.

De acordo com Karstensen (2010), o mecanismo 1, não é muito aceito, pois a maior parte das unidades de combustão não queima resíduos contaminados. O mecanismo 2a também tem papel

relativamente pouco importante, pois se observa a maior presença de PCDD/PCDF depois da câmara de combustão do que nos gases que saem imediatamente da câmara de combustão. Desta forma, os mecanismos 2b e 3 são os principais promotores das emissões de PCDD/PCDF e ocorrem nas regiões pós-forno dentro de um intervalo de temperatura de aproximadamente 200 °C a 450 °C ou maior, com formação máxima ocorrendo próxima dos 350 °C. Tanto o mecanismo 2b quanto o 3 são caracterizados por reações heterogêneas, catalisadas por superfícies. O mecanismo 2b pode ser distinguido do 3 por reações que envolvem precursores cloroaromáticos em fase gasosa que já deveriam estar presentes no combustível, ou que poderiam ser formados como produtos de combustão incompleta. O mecanismo 3 não exige que os precursores cloroaromáticos estejam presentes nas cinzas leves ou no fluxo gasoso. Em vez disso, tanto os precursores cloroaromáticos como os PCDD/PCDF podem ser sintetizados pela síntese “de novo” a partir de reações gás-sólido e sólido-sólido entre partículas de carbono, ar, umidade e cloretos (inorgânicos), na presença de um catalisador metálico (cobre).

A composição das dioxinas e furanos nos gases de combustão variam de 1,0 a 500,0 ng I-TEQ·m<sup>-3</sup> (KULKARNI; CRESPO; AFONSO, 2008). Portanto, a alta qualidade de combustão é muito importante para diminuir os níveis das emissões até um limite aceitável antes de entrar no ambiente, conforme a legislação CONAMA: 0,5 ng I-TEQ·Nm<sup>-3</sup>.

A principal estratégia para controlar a emissão destes compostos é evitar a sua recombinação no caminho dos gases de combustão. Isto depende principalmente, da temperatura da câmara de combustão (superiores a 600 °C as dioxinas são completamente destruídas), do excesso de oxigênio (favorece a formação dos fragmentos e moléculas, formando pontes entre anéis benzênicos), do resfriamento dos gases ou de outras medidas para minimizar o tempo de residência das partículas no pós-forno e zona de temperatura crítica. Outros fatores que podem influenciar na emissão destes compostos são o uso de inibidores de formação e técnicas de limpeza de gás de combustão para remover PCDD/PCDF ou decomposição catalítica (LAVRIC; KONNOV; DE RUYCK, 2004; RUOKOJÄRVI *et al.*, 2004; LIU *et al.*, 2005).

Quanto ao uso de inibidores de formação de PCDD/PCDF, geralmente são utilizados aditivos básicos como CaO, CaCO<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>, NaOH, Ba(OH)<sub>2</sub>, BaCO<sub>3</sub>. A adição de absorventes à base de cálcio é geralmente realizada na câmara de combustão ou zona de pós-

combustão, de modo a reduzir as emissões dos gases ácidos, tais como SO<sub>2</sub>, HCl e ainda Cl<sub>2</sub>. As reações (17), (18) e (19) demonstram a de captura de Cl<sup>-</sup> no gás de combustão pelos absorventes baseados em cálcio:



As dioxinas e furanos também podem ser encontradas em lodos de estações de tratamento de efluentes, a partir da deposição ou formação de precursores no efluente. Devido à sua baixa solubilidade em água e à sua natureza lipofílica, estes compostos são concentrados no lodo de esgoto durante o tratamento de águas residuais (STEVENS, GREEN e JONES, 2001; LU *et al.*, 2012)

O lodo de esgoto é um excelente absorvente de contaminantes persistentes e hidrofóbicos como as PCDD/PCDF. Isto ocorre devido à grande quantidade de materiais orgânicos presentes no lodo (40-80 % do seu peso seco) que grande parte está na forma de micro-organismos (vivos e mortos), proporcionando uma grande superfície (0,8-1,7 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>) para absorção de resíduos (DAI *et al.*, 2007; OLESZEK-KUDLAK *et al.*, 2005). Quanto maior o número de átomos de cloro na estrutura de PCDD/PCDF maior é o logaritmo do coeficiente de partição octanol-água (log K<sub>ow</sub> ≈ 4,70 - 8,20), ou seja, mais lipossolúvel é o composto (CHEN *et al.*, 2001).

A digestão anaeróbia é atualmente o método mais comum de tratamento de lodo de esgoto. Assim, é importante investigar o seu efeito sobre a degradação ou formação de PCDD/PCDF nos lodos (OLESZEK-KUDLAK *et al.*, 2005). Devido aos lodos serem utilizados na adubação agrícola, pode ocorrer contaminações das culturas alimentares e lixiviação podendo chegar aos lençóis freáticos. Portanto a União Européia estabeleceu um limite de concentração de PCDD/PCDF em lodo de águas residuais para uso agrícola, de 100 ng TEF·kg<sup>-1</sup> b.s (EU, 2000).

## 2.4.8 Material Particulado e Metais

Emissões de material particulado (MP) provenientes da queima de lodo podem ter origem de duas fontes. Na primeira, a emissão de partículas ocorre durante a combustão completa, em que são emitidos materiais inorgânicos nas cinzas leves. E na segunda, o MP pode ser emitido durante a combustão incompleta, devido à temperatura de combustão insuficiente, mistura ar/combustível deficiente ou do tempo de residência do combustível, na zona de queima, demasiadamente curto. Neste último caso, são emitidos fuligem, partículas orgânicas condensáveis, e o *char* (resíduo sólido constituído por materiais orgânicos e inorgânicos) (GHAFGHAZI *et al.*, 2011).

A formação do MP envolve uma sequência de passos elementares, que são pirólise, nucleação, crescimento e coagulação, agregação e oxidação. A pirólise é um processo no qual as moléculas de combustível em fase gasosa formam as moléculas precursoras do particulado via radicais livres. A nucleação é um processo no qual as moléculas precursoras do material particulado crescem em pequenos núcleos. O crescimento é um processo no qual as moléculas precursoras, de tamanho inicial entre 1 a 2 nm, aumentam para diâmetros na faixa de 10 a 30 nm. A agregação e a coagulação com formação de cadeias explicam a formação das estruturas tipo fractais do material particulado (BRAUN, APPEL e SCHMAL, 2003).

A exposição humana à emissão de material particulado atmosférico pode ter implicações para a saúde muito graves. A longa exposição a partículas finas de combustão aumentam os riscos de problemas cardiopulmonares e câncer de pulmão. A exposição à partículas ultra-finas (0,01-2,5  $\mu\text{m}$ ) pode aumentar o risco de doenças respiratórias (GHAFGHAZI *et al.*, 2011).

As concentrações de metais pesados (exemplo Cd, Cr, Mn, Ni, Pb, Cu e Zn) no lodo de esgoto dependem das atividades industriais em torno das fontes geradoras de esgoto. Portanto, o método viável de redução de metais pesados no lodo é a eliminação das fontes de contaminação.

Os metais pesados existem em lodos de esgoto sob a forma de hidróxidos, carbonatos, fosfatos, silicatos e sulfatos. Em sistemas de combustão, maioria dos metais é emitida na forma associada à fração leve de cinzas. As partículas de tamanho sub-micron são responsáveis por riscos de câncer (CHEN e YAN, 2012). A redução dos níveis de metais emitidos com os gases de exaustão resulta em aumento de seu nível nas cinzas. Nas cinzas, o metal pode reagir com matéria mineral

como silicatos para formar compostos estáveis, reduzindo as emissões de metais e tornando o processo de combustão ambientalmente correta (VIRMOND, 2011).

Lodo de esgoto tem grande potencial para aplicação agrícola. No entanto, existem possíveis riscos ambientais, como a poluição da água e contaminação por metais pesados. A mobilidade de metais tóxicos no lodo de esgoto em pH neutro ou ligeiramente alcalino, é relativamente baixa. A acidificação do solo aumenta a solubilidade dos metais, conseqüentemente, aumenta a disponibilidade para absorção pelas plantas e/ou transporte para águas subterrâneas (LIU e SUN, 2013).

#### **2.4.9 Legislação Ambiental**

A Resolução nº 316 do CONAMA, publicada no dia 20 de novembro de 2002, dispõe sobre procedimentos e critérios para o funcionamento de sistemas de tratamento térmico de resíduos, no qual se classifica o lodo sanitário. A Resolução nº 16 da SEMA, publicada no dia 15 de abril de 2014, define critérios para o Controle da Qualidade do Ar como um dos instrumentos básicos da gestão ambiental para proteção da saúde e bem estar da população e melhoria da qualidade de vida. Esta Resolução tem como objetivo permitir o desenvolvimento econômico e social do Estado de forma ambientalmente segura, pelo estabelecimento de padrões de emissão e critérios de atendimento para fontes industriais, comerciais e de serviços, padrões de condicionamento, metodologias para determinação de emissões, com vistas a melhoria na qualidade do ar. A norma 17.BlmSchV é uma regulamentação alemã (17.BlmSchV, 2003), que limita a emissão atmosférica de processos de combustão de resíduos. A norma americana U.S. EPA 40 CFR part. 60 (U.S. EPA, 2000) estabelece limites para unidades comerciais e industriais de incineração de resíduos sólidos. A norma dinamarquesa The Danish EPA (THE DANISH EPA, 2002) limita a poluição do ar por instalações industriais utilizando resíduos de biomassa como combustível, sendo a única norma dentre as apresentadas que estabelece limites para a emissão de PAH.

De acordo com a Resolução 316/02 do CONAMA, os resultados das emissões devem ser em base seca e representados em termos de sete % de oxigênio de referência. A conversão da concentração medida para a condição referencial de oxigênio é apresentada na Equação (1) (CONAMA, 2002):

$$C = \frac{21 - O_R}{21 - O_M} \cdot C_M \quad (1)$$

sendo:

C: concentração do poluente corrigida para  $O_{2ref} = 7\%$ ;

$O_R$ : percentagem de oxigênio de referência;

$O_M$ : percentagem de oxigênio medido durante a amostragem;

$C_M$ : concentração do poluente determinada na amostra.

A relação dos limites de emissão para os poluentes monitorados neste trabalho corrigidos para  $O_{2ref} = 7\%$  segundo normas vigentes está apresentada na Tabela 3.

Tabela 3- Limites para emissão de poluentes atmosféricos por fontes fixas a  $O_{2ref} = 7\%$ .

|   | CONAMA<br>316/2002 <sup>a</sup> | SEMA<br>16/2014 <sup>b</sup> | 17.BlmSchV <sup>c</sup>    | The Danish EPA <sup>d</sup>             | U.S.EPA <sup>e</sup>       |
|---|---------------------------------|------------------------------|----------------------------|---|----------------------------|
|   | Incineração<br>de resíduos      | Incineração de<br>resíduos   | Incineração de<br>resíduos | Combustão de<br>resíduos de<br>biomassa | Incineração<br>de resíduos |
| CO [mg·Nm <sup>-3</sup> ]                               | 125,00                          | 125,00                       | 70,00                      | 636,36                                  | 196,06                     |
| NO <sub>x</sub> [mg·Nm <sup>-3</sup> ]                  | 560,00                          | 560,00                       | 280,00                     | n.d.                                    | 796,02                     |
| SO <sub>x</sub> [mg·Nm <sup>-3</sup> ]                  | 280,00                          | 280,00                       | 70,00                      | n.d.                                    | 57,09                      |
| HCl [mg·Nm <sup>-3</sup> ]                              | 80,00                           | 80,00                        | 14,00                      | 127,27                                  | 100,93                     |
| HF [mg·Nm <sup>-3</sup> ]                               | 5,00                            | 5,00                         | 1,40                       | 6,36                                    | n.a.                       |
| COT [mg·Nm <sup>-3</sup> ]                              | n.a.                            | n.a.                         | 14,00                      | n.a.                                    | n.a.                       |
| MP [mg·Nm <sup>-3</sup> ]                               | 70,00                           | 70,00                        | 14,00                      | 381,82 <sup>i</sup>                     | 70,00                      |
| HPA [mg enzo[α]pireno<br>equivalente·Nm <sup>-3</sup> ] | n.a.                            | n.a.                         | n.a.                       | 0,005 <sup>j</sup>                      | n.a.                       |
| PCB [mg·Nm <sup>-3</sup> ]                              | n.a.                            | n.a.                         | n.a.                       | 0,0001 <sup>j</sup>                     | n.a.                       |
| PCDD/PCDF [ng TEF·Nm <sup>-3</sup> ]                    | 0,50                            | 0,50                         | 0,14                       | 0,10 <sup>j</sup>                       | 0,41                       |

<sup>a</sup>CONAMA 316/02, tratamento térmico de resíduos (Brasil, 2002); <sup>b</sup>SEMA 16/2014, incineração de resíduos; <sup>c</sup>17.BlmSchV (2003), limites para médias diárias (24 h), combustão de resíduos; <sup>d</sup>The Danish EPA (2002), combustão de resíduos de biomassa, potência térmica nominal de 120 kW até 1 MW; <sup>e</sup>U.S. EPA (2000) 40CFR *part*60, unidades comerciais e industriais de incineração de resíduos sólidos; <sup>f</sup>NO<sub>x</sub> expresso como NO<sub>2</sub>; <sup>g</sup>não aplicável; <sup>h</sup>não determinado; <sup>i</sup>limite definido para NO<sub>x</sub> e limite definido para MP para potência térmica nominal menor que 10 MW; <sup>j</sup>concentração de oxigênio de referência não definido.

## 2.5 SÍNTESE DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Com base na revisão da literatura verificou-se que o lodo de esgoto sanitário é um resíduo gerado em grande quantidade e apresenta problemas quanto a sua disposição final devido à presença de compostos poluentes como, micro-organismos patogênicos, metais, poluentes orgânicos persistentes como, PAHs e PCDD/PCDF. Assim, é de interesse mundial apresentar opções ambientalmente corretas e eficientes para o uso deste resíduo.

O aproveitamento do lodo de esgoto em processos de conversão termoquímica como, pirólise, gaseificação e principalmente a combustão têm apresentado uma alternativa atraente para o uso deste resíduo devido às vantagens como, redução do volume de lodo, destruição de micro-organismos patogênicos, decomposição de poluentes orgânicos persistentes e geração de energia.

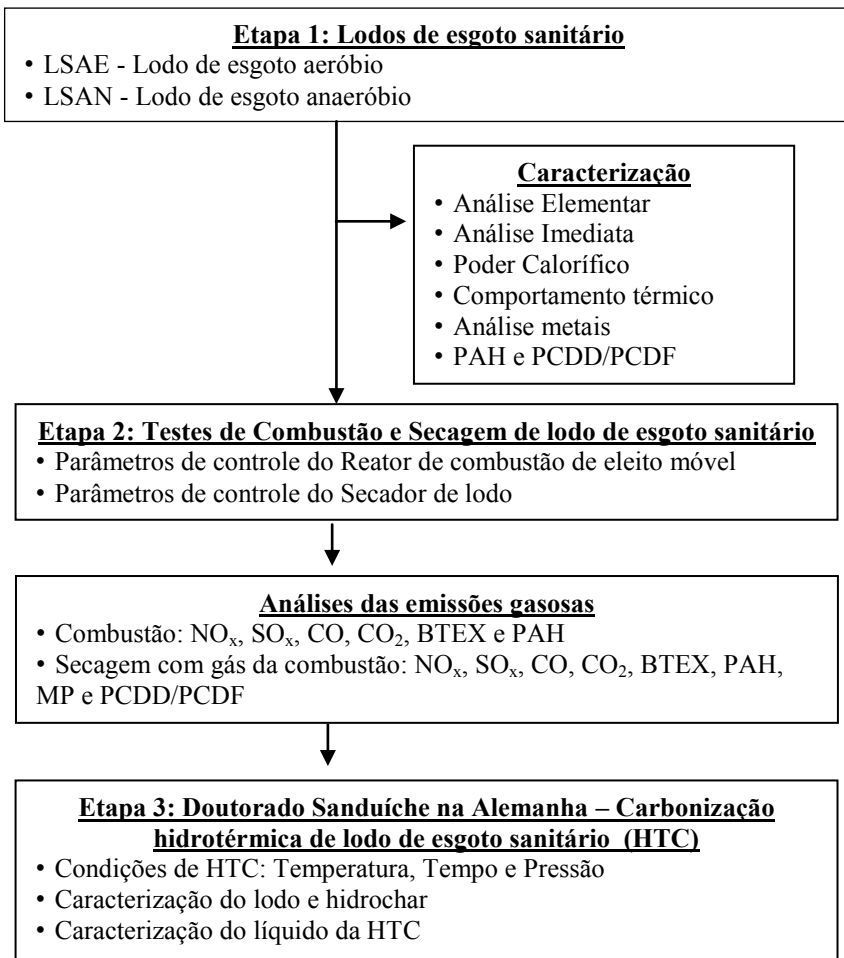
Há vários trabalhos publicados em relação à aplicação de lodo de esgoto em processos de combustão e/ou co-combustão utilizando reatores de leito fluidizado, bem como, análises das emissões gasosas geradas nestes reatores. Portanto, outros reatores de combustão de lodo podem ser explorados buscando a maior eficácia do processo e diminuição das emissões de poluentes gasosos.

No processo de combustão, o reator de leito móvel seguido por uma câmara de pós-combustão do gás de exaustão vem sendo utilizado na combustão de resíduo sólido urbano, no entanto, este equipamento ainda não foi avaliado para combustão de lodo de esgoto. Desta forma, este trabalho visa contribuir para a escolha do processo de combustão mais adequado para que os lodos de esgoto sanitário possam ser utilizados como combustíveis alternativos, e assim, colaborar no cenário energético mundial.



### 3 MATERIAL E MÉTODOS

Um fluxograma do planejamento experimental adotado neste trabalho é mostrado a seguir. Os dados expostos no Capítulo 3 e 4 seguirão a mesma ordem mostrada neste fluxograma, de forma a facilitar o acompanhamento das atividades por parte do leitor.



### 3.1 LODOS DE ESGOTO SANITÁRIO

Foram selecionadas duas amostras de lodos de esgoto provenientes de estações de tratamento de esgotos sanitários localizadas na região sul do Brasil e coletadas no mês de Janeiro de 2014.

- LSAE – O Lodo de esgoto sanitário aeróbio é formado por meio das seguintes etapas de tratamento do esgoto doméstico: gradeamento mecânico/desarenador, digestão em processo de lodos ativados com aeração prolongada e decantador secundário. A parte sólida (lodo) é encaminhada para o adensamento e finalizando com o desaguamento em centrífuga onde é adicionado um polímero de alto peso molecular para auxiliar o processo de remoção da água. A parte líquida tratada é liberada nos corpos receptores. Neste processo, o tempo de detenção do líquido é de 16 a 24 horas.
- LSAN – Lodo de esgoto sanitário anaeróbio é formado por meio das seguintes etapas de tratamento do esgoto doméstico: gradeamento mecânico/desarenador, digestão em reatores anaeróbios do tipo UASB (*Up flow anaerobic sludge blanket*) e finalizando com o desaguamento em centrífuga. Neste processo, o tempo de detenção do líquido é de 6 a 10 horas.

Os lodos foram secos por meio do uso de um secador granulador do tipo tambor rotativo (modelo Bruthus - Albrecht Equipamentos Industriais S.A., Joinville, SC). A secagem dos lodos foi realizada utilizando como fonte de energia o biogás, gerado durante a digestão anaeróbia do esgoto sanitário. A temperatura de secagem foi de aproximadamente 200 °C e umidade final de 10 a 20%. Posteriormente, os lodos foram caracterizados e submetidos ao processo de combustão.

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS LODOS DE ESGOTO SANITÁRIO

#### 3.2.1 Análise elementar, imediata e poder calorífico dos lodos de esgoto sanitário

Os lodos LSAE e LSAN foram caracterizados por meio de análises elementar, imediata e poder calorífico. A análise elementar (teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e cloro) das amostras foi realizada pelo Laboratório de Sólidos Lamelares (IQ-USP, São Paulo, SP) onde foi utilizado um analisador elementar (Elemental Analyzer 2400 CHN Perkin-Elmer Series II - USA). Amostras de aproximadamente 1,0 mg dos lodos foram submetidas a análise

elementar que seguiu a norma ASTM D 5373 (ASTM, 2002). Os ensaios foram realizados em triplicata, no qual os valores representam uma média aritmética das mesmas. O teor de oxigênio foi calculado pela diferença entre o somatório do teor de C, H, N, S e cinzas.

Para determinar enxofre foi utilizada a técnica de combustão em frasco de Shöniger (erlenmeyer de 500 mL hermeticamente fechado) (PIETROGRANDE, ZANCATO, BONTEMPELLI, 1985). Nesta análise 15,0 mg amostra de lodo foi envolvida por um papel filtro que foi posicionado em um suporte de platina para permitir a ignição, e posteriormente inserido no interior do frasco de Shöniger. No frasco foi colocado 15,0 mL da solução absorvedora  $\text{H}_2\text{O}_2$  (5,0%, Shynth, Brasil). Após o frasco foi preenchido com oxigênio à pressão atmosférica para expulsar o excesso de ar e, a seguir é dada a ignição da amostra manualmente. Depois da ignição, o frasco foi rapidamente inclinado para que a solução absorvedora faça a vedação o sistema, evitando perdas da fração dos gases emitidos pela combustão da amostra. O frasco foi mantido fechado durante um período de 3 horas, para que todo  $\text{SO}_4$  formado seja absorvido pelo líquido absorvente. A solução líquida final foi analisada por ICP-AES (Arcos SOP USA 2010) para determinação da concentração de enxofre (S).

Para determinação de cloro também foi seguida a técnica de combustão em frasco de Shöniger. Nesta análise foi utilizada 15 mg de amostra de lodo e uma solução absorvedora de 15 mL NaOH  $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (Shynth, Brasil). Após a combustão a solução final foi titulada com de  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$   $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (Vetec, Brasil), técnica conhecida como mercurimetria.

Por meio da análise imediata, foram determinados os teores de umidade, cinzas, matéria volátil e carbono fixo dos lodos. Esta análise foi realizada no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA-UFSC), de acordo com a metodologia descrita pela norma ASTM 1131 (ASTM, 2003) com modificações (DI DOMENICO, 2013) no analisador termogravimétrico DTG-60 (Shimadzu, Japão). A análise consistiu na utilização de aproximadamente 40 mg de amostra (com diâmetro de partícula 0,1 mm), fluxo de gás de  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (gases  $\text{N}_2$  e ar sintético), segundo o programa da análise térmica apresentado na Tabela 4. Para cada análise foi realizado um procedimento de purga para eliminar o ar presente na câmara de reação do equipamento. A purga foi realizada utilizando  $\text{N}_2$  como gás de arraste com fluxo de  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , temperatura de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  e tempo de residência de 60 min.

Tabela 4- Programação usada no analisador termogravimétrico para análise imediata das amostras dos lodos.

| Segmento | Gás de arraste | Fluxo (mL·min <sup>-1</sup> ) | Taxa aq. (°C/min) | Temperatura (°C) | t <sub>residência</sub> (min) |
|----------|----------------|-------------------------------|-------------------|------------------|-------------------------------|
| 1        | N <sub>2</sub> |                               | 50                | 50               | 5                             |
| 2        | N <sub>2</sub> |                               | 50                | 110              | 5                             |
| 3        | N <sub>2</sub> | 100                           | 90                | 950              | 15                            |
| 4        | Ar Sintético   |                               | 0,1               | 800              | Até massa constante           |

A determinação do poder calorífico foi realizada com base no modelo de Dulong (Buckley, T.J. 1991). Este modelo baseia-se na soma dos calores despreendidos pela combustão dos elementos que compõem o material (Equação 2), sendo este o poder calorífico superior da amostra (PCS). O poder calorífico inferior (PCI) é obtido pela diferença do PCS com a energia retida pela água na forma de vapor, formada pela combustão do hidrogênio e a umidade presente na amostra, conforme Equações 3 e 4.

$$\text{PCS} = 8100.C + 34400.\left(H - \frac{O}{8}\right) + 2500.S \quad (2)$$

$$\text{PCI} = 8100.C + 34400.\left(H - \frac{O}{8}\right) + 2500.S - 580w \quad (3)$$

$$w = 9.H + u \quad (4)$$

sendo:

PCS = Poder Calorífico Superior [kcal·kg<sup>-1</sup>];

PCI = Poder Calorífico Inferior [kcal·kg<sup>-1</sup>];

C = Fração mássica de carbono na amostra;

H = Fração mássica de hidrogênio na amostra;

O = Fração mássica de oxigênio na amostra;

S = Fração mássica de enxofre na amostra;

u = Fração de umidade;

w = Água de combustão.

### 3.2.2 Análise dos metais dos lodos de esgoto sanitário

As análises dos metais presentes nos lodos de esgoto LSAE e LSAN foram realizadas para a determinação das concentrações de alumínio, cálcio, ferro, potássio, magnésio, silício, cobre, cromo, níquel,

chumbo e zinco. As análises foram realizadas em dois laboratórios, a Cientec (Fundação de Ciência e Tecnologia) e na Central de análises do Departamento de Química da UFSC.

Na Cientec foram realizadas análises de Al, Ca, Mg, Fe, K e Hg. Para preparação das amostras foram utilizadas 0,25 g de amostra previamente moída em gral de ágata. Posteriormente, foi realizada a digestão ácida das amostras. Nesta etapa foram adicionados nas amostras, água régia ( $\text{HNO}_3\text{-HCl-água Milli-Q}$  (1:3:1 v/v) e ácido fluorídrico concentrado (40%, Merck, Brasil) em seguida as amostras foram mantidas em banho-maria durante o período de duas horas. Em seguida foi adicionado na amostra, uma solução saturada de ácido bórico e retornando para o aquecimento por mais uma hora. As concentrações dos elementos Al, Ca, Mg, Fe e K foram realizadas por Espectrometria de Absorção Atômica Chama (FAAS) (Varian 55, Varian). A determinação do  $\text{SiO}_2$  foi realizada por gravimetria. A determinação do mercúrio (Hg) foi realizada por Espectrometria de Absorção Atômica com vapor frio (VGA-77, Varian) após digestão ácida com  $\text{HNO}_3$  (65% Merck) em sistema fechado assistido por micro-ondas (Milestone).

Na Central de Análises da UFSC foram realizadas as análises dos metais pesados, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco presentes nas amostras dos lodos de esgoto LSAE e LSAE foram determinados por absorção atômica. No procedimento experimental, 0,25 g da amostra de lodo pulverizada foi tratado com 8,0 mL de água régia (ácido nítrico e clorídrico (1:3) destilados, (Vetec)) em sistema de refluxo durante 2 horas e levado a secura. Posteriormente, na amostra restante foram acrescentados 4,0 mL de água régia e novamente levado a secura em sistema de refluxo. Em seguida, o volume final da amostra foi ajustado para 50,0 mL com ácido nítrico 0,5% (Vetec). Os elementos Cu e Zn foram analisados por Espectrometria de Absorção Atômica Chama (FAAS), e os elementos Pb, Cr e Ni foram analisados por Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (GF AAS) (AAS, Perkin Elmer modelo PinAAcle 900 T). Os experimentos foram realizados em triplicata.

### **3.2.3 Análise de PAHs dos lodos de esgoto sanitário**

As extrações dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) presentes nos lodos LSAE e LSAE foram realizadas com base no Método US EPA 3540C (US EPA, 1996b), que faz o uso do sistema de

extração por *Soxhlet*. Neste procedimento foram utilizadas 2,0 g de amostra de lodo peneirado (102 microns). Para armazenar a amostra dentro do soxlet foram utilizados cartuchos *thimble* de papel (Advantec MFS). A eficiência de extração foi monitorada por meio da adição de 10 ng·g<sup>-1</sup> do padrão *surrogado* p-terfenil-d14 (Sigma Aldrich-lote MKBD5199V) (a recuperação foi de 40 a 60%). A solução extratora utilizada foi 300 mL da CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> (1:1) (Vetec, Brasil) por um período de 18 horas, com a realização de três ciclos por hora. Após a extração, os extratos orgânicos foram rotaevaporados até o volume de 1,0 mL.

As análises de PAHs foram realizadas por cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massas utilizando-se o equipamento GC-MS. O injetor foi mantido a 300 °C, com divisão de fluxo (*split*) na razão de 1:10. Hélio foi utilizado como gás de arraste. A coluna utilizada para separação dos compostos foi a RTX-1MS, a temperatura inicial foi de 50 °C, com taxa de aquecimento de 15°C min<sup>-1</sup> até a temperatura de 125 °C; taxa de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup> até a temperatura de 300 °C, permanecendo em isoterma por 10 min. O tempo total de análise foi de 45 min. O volume injetado foi de 1 µL.

O espectro de massas foi operado em modo de ionização por impacto de elétrons (EI), com um energia de ionização e 70 eV, em modo *Sim*. Os íons monitorados são de razão massa/carga (*m/z*): 128, 152, 154, 165, 166, 178, 202, 244, 228, 252, 276 e 277. A temperatura da interface foi 250 °C e a temperatura da fonte de íons mantida em 250 °C. A voltagem da multiplicadora de elétrons foi mantida conforme checagem do *autotuning*, e com corte de solvente de 4 min e a aquisição de dados de 5- 44 min.

Os dezesseis principais PAHs foram identificados e quantificados utilizando o padrão que consiste de uma mistura de PAHs 2,0 mg·mL<sup>-1</sup> (Supelco, Bellefonte - USA, lote LB98282, pureza de 96,6-99,9%). A curva de calibração foi feita com sete concentrações de 0,25 a 50,0 µg·mL<sup>-1</sup>, ambas analisadas em sete replicatas e os coeficientes de correlação foram de 0,9437 a 0,9999. As concentrações dos PAHs foram calculadas utilizando as áreas dos picos de cada composto obtidos no cromatograma e a equação da curva de calibração dos padrões de referência. Para conversão da concentração em mg·kg<sup>-1</sup> foi utilizado o peso da massa seca, sendo assim todos os resultados das amostras de lodo tiveram suas massas corrigidas pela umidade.

### **3.2.4 Análise de PCDD/PCDF dos lodos de esgoto sanitário**

As análises de dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDD) e dibenzofuranos policlorados (PCDF) foram realizadas de acordo com o método US EPA 8290 (US EPA, 2007) pelo laboratório certificado ALAC Ltda (grupo Eurofins), Garibaldi - RS. Esta análise foi realizada somente para o lodo aeróbio LSAE.

### **3.2.5 Comportamento térmico dos lodos de esgoto sanitário**

Os ensaios termogravimétricos dos lodos LSAE e LSAN, foram realizados com o objetivo de prever seu comportamento térmico em atmosferas oxidante (combustão) e inerte (pirólise). Para tanto, amostras de aproximadamente 22,0 mg, previamente secas na balança de umidade (MX-50, Moisture Analyser), foram analisadas na balança termogravimétrica DTG-60 da Shimadzu, sob atmosfera oxidante de ar sintético (20% oxigênio e 80% nitrogênio) e atmosfera inerte de N<sub>2</sub>, com uma vazão de 50 mL·min<sup>-1</sup>. Inicialmente, foi realizada uma etapa de purga da câmara de reação conforme detalhado previamente para a análise imediata. Em seguida, foi aplicada uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura final de 950 °C. As amostras permaneceram na temperatura final da rampa até massa constante.

Os resultados foram analisados quanto os perfis de TG, DTG e DTA. Na curva perda de massa (TG), a variação de massa da amostra é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Na taxa de perda de massa (DTG), as curvas são registradas a partir das curvas de TG e correspondem à derivada primeira da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt), que é registrada em função da temperatura ou do tempo. Por meio da análise térmica diferencial (DTA) se acompanha a variação de temperatura da amostra em relação a um material inerte de referência.

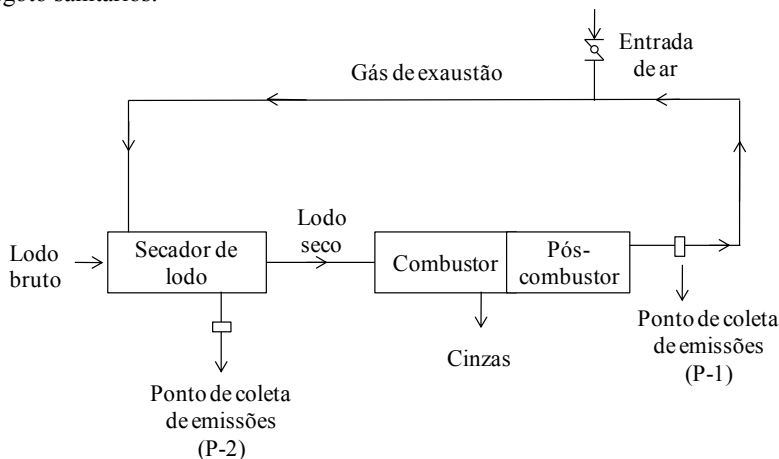
## **3.3 TESTES DE COMBUSTÃO E SECAGEM DE LODO DE ESGOTO SANITÁRIO**

### **3.3.1 Planta piloto de combustão e secagem de lodo de esgoto sanitário**

Os testes de combustão dos lodos LSAE e LSAN foram realizados em um combustor escala piloto (modelo Gerador de Calor,

Albrecht, Brasil) e secador de lodo (modelo Bruthus, Albrecht, Brasil). O fluxograma do processo global de combustão e secagem do lodo de esgoto está mostrado na Figura 7.

Figura 7 - Fluxograma do processo de secagem e combustão dos lodos de esgoto sanitários.



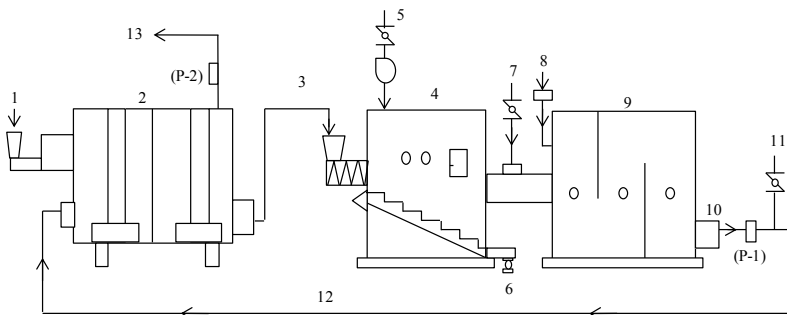
Este fluxograma inicia com a etapa de secagem do lodo bruto, seguindo pela combustão do lodo seco em um combustor de leito móvel e pós-combustor dos gases de exaustão. O gás de exaustão da combustão foi analisado em relação às emissões de poluentes ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ , BTEX e PAHs) com o objetivo de ajustar os parâmetros de combustão necessários para obter a combustão completa do lodo. Em seguida, visando à utilização da energia gerada no processo de combustão, o gás de exaustão que sai do combustor na temperatura de aproximadamente  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  foi diluído e resfriado com ar ambiente ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ) até em média  $350\text{ }^\circ\text{C}$  e injetado no secador de lodo bruto. Para finalizar, o gás de exaustão do processo global de combustão e secagem foi novamente analisado em relação às emissões de poluentes ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ , BTEX, PAHs, PCDD/PCDF e material particulado) e em seguida liberado para atmosfera. As metodologias de coleta e análise das emissões dos poluentes estão descritas no item seguinte (3.3.3) dos materiais e métodos.

O esquema dos equipamentos em escala piloto de combustão e secagem dos lodos está mostrado na Figura 8. Todos os equipamentos



que constituem a planta piloto foram projetados e construídos pela empresa Albrecht Indústria de Equipamentos Ltda.

Figura 8 - Esquema da planta piloto de secagem e combustão dos lodos de esgoto sanitários.



Legenda: (P1) Pontos de amostragem das emissões gasosas (1) Entrada de lodo úmido; (2) Secador de lodo; (3) Entrada de lodo seco no combustor; (4) Câmara de combustão; (5) Entrada de ar primário; (6) Saída de cinzas; (7) Entrada de ar secundário; (8) Queimador a óleo; (9) Câmara de pós-combustão; (10) Saída do gás de exaustão da combustão (11) Entrada de ar de diluição; (12) Tubulação do gás exaustão quente da combustão até o secador de lodo; (13) Saída do gás de exaustão.

A planta piloto utilizada para realização deste trabalho mostrada na Figura 8 é dividida em duas partes. A primeira parte é um secador granulador rotativo (Bruthus) na forma de um cilindro concêntrico. Este formato garante ao secador a maior área de contato do lodo a ser tratado com as paredes aquecidas do cilindro. A temperatura deste sistema foi medida por meio de dois termopares localizados na entrada e na saída do secador. O processo de secagem do lodo úmido foi realizado com calor gerado no processo de combustão do lodo seco. O secador granulador rotativo (Bruthus) de lodo pode ser visualizado na Figura 9.

A segunda parte é um combustor de leito móvel, que consiste em uma câmara de combustão com grelha móvel e uma câmara de pós-combustão. A câmara com a grelha móvel é construída de aço, com uma camada interna de tijolos refratários e isolamento térmico com uma manta de lã de fibra de cerâmica refratária. Ainda, o forno de combustão possui um sistema de alimentação de lodo seco, saída de cinzas e um termopar para monitoramento da temperatura. Neste sistema, o ar primário é injetado por baixo da grelha móvel. Este sistema promove

uma boa distribuição do ar dentro do forno de combustão, garantindo a combustão completa do lodo. Em seguida, o gás da combustão segue para a câmara de pós-combustão onde é adicionado ar secundário. Na câmara de pós-combustão ocorre a combustão completa dos voláteis formados na primeira parte do combustor. Esta pós-combustão é auxiliada pela queima de óleo combustível. A câmara de pós-combustão é construída em aço e possui três divisões internas. As temperaturas de cada divisória são monitoradas por três termopares. O reator de combustão e a câmara de pós-combustão do gás de exaustão utilizado neste estudo podem ser visualizados na Figura 10.

As emissões dos poluentes formados durante a combustão do lodo foram analisadas no ponto identificado como P1, e as emissões de poluentes do processo global de combustão e secagem foram analisadas no ponto identificado como P2, como mostrado na Figura 8

Figura 9 - Secador de lodo de esgoto granulador rotativo (Bruthus).



Figura 10 - Combustor (direita) e pós-combustor (esquerda) de lodo de esgoto.



### 3.3.2 Parâmetros de controle do processo de combustão e secagem dos lodos de esgoto sanitário

Após a caracterização, os lodos de esgoto aeróbio LSAE e anaeróbio LSAE foram submetidos a testes de secagem e combustão para avaliar o potencial destes lodos como fonte alternativa de energia. O processo de combustão iniciou com a queima de serragem de madeira (SM), que teve por objetivo aquecer e estabilizar todo o sistema. Com o combustor previamente aquecido foi iniciada a combustão dos lodos LSAE e LSAE.

Os perfis de temperatura dos testes de combustão dos lodos LSAE e LSAE, bem como, da secagem do lodo LSAE estão mostrados nas Figuras 11 e 12, respectivamente. Além disso, outros parâmetros de controle do processo de combustão estão apresentados na Tabela 5, e referen-se a quantidade de lodo seco alimentada, a potência da rosca de alimentação, a velocidade de movimentação da grelha do reator de combustão, a temperatura do reator de combustão e das três divisórias da câmara de pós-combustão, a razão ar/combustível praticada durante a combustão em escala piloto, a razão ar/combustível teórica (baseada na composição do combustível) e por fim, a quantidade de ar em excesso para que ocorra a combustão completa dos lodos. A quantidade de ar em excesso foi medida por meio de uma sonda lam  $(\lambda)$ , também

chamada de sensor de oxigênio (sendo  $\lambda < 1$  combustão incompleta,  $\lambda = 1$  processo teórico ótimo (mistura estequiométrica) e  $\lambda > 1$  combustão completa).

Os parâmetros de controle do secador de lodo estão apresentados na Tabela 6 e refere-se à quantidade de lodo bruto (79,5% de umidade) alimentado, a potência da rosca alimentadora de lodo bruto, a potência de movimentação do tambor rotativo, a saída de lodo seco, e as temperaturas de entrada e saída do secador.

Figura 11- Perfil de temperature para os testes de combustão do lodo LSAE e secagem do lodo LSAE: Linha 1a se refere à temperatura da câmara de combustão; linhas 1b, 1c e 1d são referentes as temperaturas de cada divisão da câmara de pós-combustão; linha 2a e 2b são referentes as temperaturas.

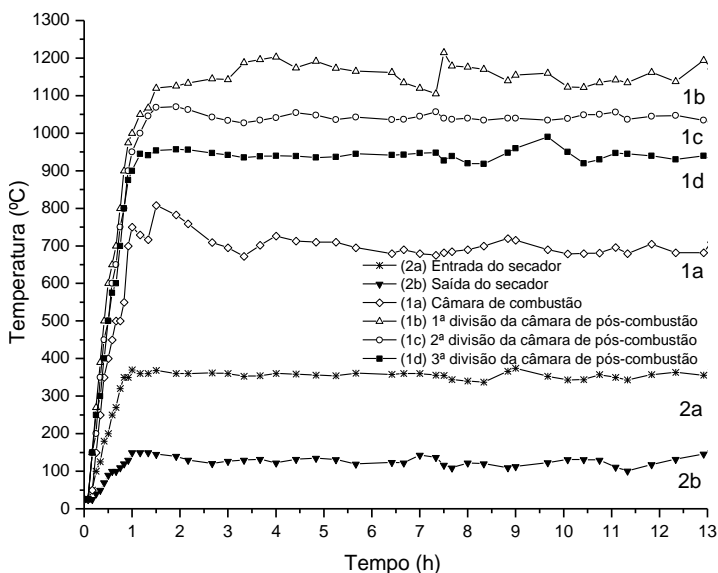


Figura 12 - Perfil de temperatura para os testes de combustão do lodo LSN e secagem do lodo LSN: Linha 1a se refere à temperatura da câmara de combustão; linhas 1b, 1c e 1d são referentes as temperaturas de cada divisão da câmara de pós-combustão; linha 2a e 2b são referentes as temperaturas.

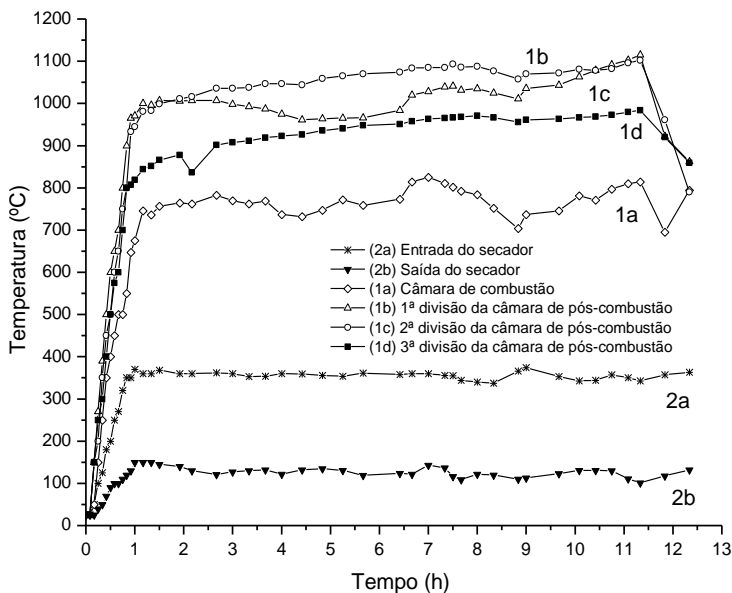


Tabela 5 - Parâmetros de controle do processo de combustão dos lodos de esgoto LSAE e LSAN.

| Lodo | Vazão de lodo |       | Movimento da grelha [rpm] | Temp. Combustor [°C] | Temp câmaras Pós-combustão [°C] |                |                | A/C                                     |      | Ar <sub>exc</sub> [λ] |
|------|---------------|-------|---------------------------|----------------------|---------------------------------|----------------|----------------|---|------|-----------------------|
|      | Entrada       | Saída |                           |                      | 1 <sup>a</sup>                  | 2 <sup>a</sup> | 3 <sup>a</sup> | [kg <sub>ar</sub> /kg <sub>comb</sub> ] | exp  |                       |
| LSAE | 47,25         | 17,00 | 4                         | 704,25±42,30         | 1146,60±42,65                   | 1043,20±12,25  | 942,85±7,40    | 8,08                                    | 5,39 | 1,50                  |
| LSAN | 45,00         | 12,70 | 4                         | 762,35±40,00         | 1008,0±50,50                    | 1040,00±63,00  | 925,25±50,85   | 5,54                                    | 3,93 | 1,40                  |

A/C: razão ar/combustível (exp: experimental; est: estequiométrica)

Ar<sub>exc</sub>: ar em excesso

Tabela 6 - Parâmetros de controle do processo de secagem do lodo de esgoto LSAN.

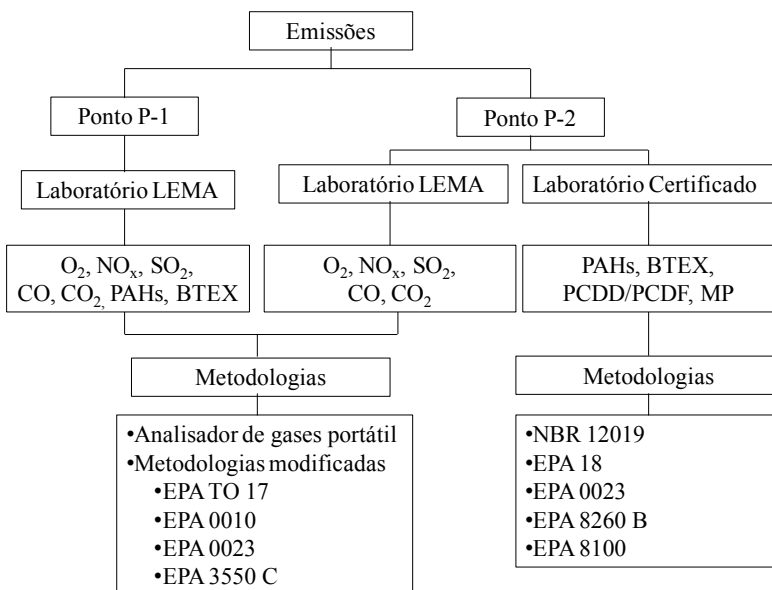
| Lodo | Entrada lodo bruto [kg/h] | Transportadora de lodo bruto [%] | Tambor rotativo [%] | Temperatura entrada [°C] | Temperatura saída [°C] | Saída lodo Seco [kg/h] |
|------|---------------------------|----------------------------------|---------------------|--------------------------|------------------------|------------------------|
|      |                           |                                  |                     |                          |                        |                        |
| LSAN | 110,70                    | 55                               | 65                  | 353,95±18,25             | 129,50±15,90           | 32,40                  |

### 3.3.3 Coleta e análise das emissões gasosas da combustão e secagem dos lodos de esgoto sanitário

O fluxograma do planejamento adotado para as coletadas e análises das emissões gasosas provenientes do processo de combustão (ponto P1) e do processo global de combustão e secagem (ponto P2) dos lodos de esgoto sanitário está mostrado na Figura 13. Por meio deste fluxograma pode ser observado quais foram os poluentes monitorados em cada um dos pontos de coleta, além dos laboratórios responsáveis (Laboratório LEMA-UFSC e Laboratório certificado) e as metodologias utilizadas.

As metodologias de coleta e análise de BTEX e PAHs realizadas pelo laboratório LEMA-UFSC aprendidas nesta pesquisa, começaram a ser desenvolvidas em pesquisas anteriores desenvolvidas pelo grupo de pesquisa LEMA como apresentado na publicação de Virmond, (2011). Estas metodologias foram recentemente modificadas pelos pesquisadores do laboratório LEMA, incluindo a autora deste trabalho, e em fim, publicadas por Suzin (2015).

Figura 13 - Fluxograma do planejamento de análises das emissões gasosas.



### 3.3.3.1 Emissões de O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub> e SO<sub>2</sub> analisadas pelo laboratório LEMA

As coletas dos gases de combustão - O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub> e SO<sub>2</sub> - foram realizadas pelo Laboratório LEMA em dois pontos de coleta, localizados após o combustor de lodo, identificado de ponto P1 e depois do secador de lodo, identificado de ponto P2, como mostrado na Figura 8. As coletas e análises foram realizadas utilizando um analisador de gases de combustão - Greenline MK2 (Eurotron Italiana S.r.l., Itália), devidamente calibrado. A análise neste equipamento baseia-se em um grupo de células eletroquímicas equipadas com membranas de difusão seletiva para análise de CO, SO<sub>2</sub>, NO e O<sub>2</sub>. O poluente CO<sub>2</sub> é calculado com base no tipo de combustível previamente definido. Tendo em conta a oxidação do NO a NO<sub>2</sub> que ocorre quando este é emitido para a atmosfera, a regulação jurídica aplicada a este poluente estabelece limites assumindo este pressuposto, logo a emissão de NO<sub>x</sub> vem tipicamente expressa em termos de NO<sub>2</sub>.

No analisador de gases de combustão a amostra, ao entrar no sistema passa primeiramente por uma desumidificação e filtração, para remoção de particulados, sendo os resultados emitidos em base seca. O tempo de amostragem se estabeleceu até a estabilização das leituras no painel do equipamento (cerca de 2 minutos, conforme orientações do manual de operação).

### 3.3.3.2 Emissões de BTEX analisadas pelo laboratório LEMA

#### *Coleta*

As emissões de BTEX formadas durante a combustão dos lodos foram coletadas pela equipe do Laboratório LEMA/UFSC no ponto de coleta localizado depois do combustor, como mostrado na Figura 8 (ponto P1) segundo recomendações do Método US EPA TO 17 (US EPA, 1999). O sistema de coleta mostrado na Figura 14, consiste de uma sonda de aço inoxidável, um filtro de fibra de vidro aquecido (120 °C) para a remoção de particulados, um sistema de resfriamento para condensação da umidade, em seguida os tubos adsorventes e finalizando com uma bomba específica (224-PCXR8, SKC, Estados Unidos) para coleta de gases.

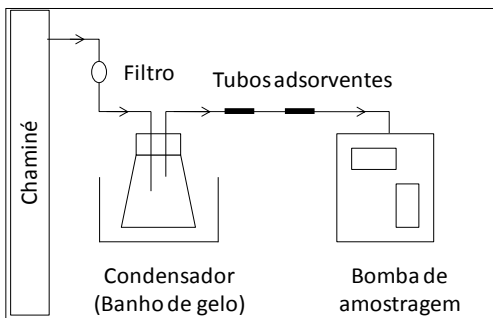
Os tubos adsorventes utilizados foram um cartucho de Tenax TA, seguido de um cartucho Carbotrap<sup>TM</sup>, conforme descrito a seguir: (a) Carbotrap<sup>TM</sup>: tubo em aço inoxidável (Perkin Elmer, USA) de 6 mm de diâmetro externo e 90 mm de comprimento preenchido com 0,40 g de



carvão ativado (Carbotrap™) 20/40 mesh e com área superficial de  $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (Sigma-Aldrich, USA); (b) Tenax TA: tubo em vidro de 6,35 mm de diâmetro externo e 90 mm de comprimento, preenchido com 0,13 g de Tenax TA, resina polimérica de óxido de 2,6-difenileno, 60/80 mesh, e com área superficial de  $35,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (Scientific Instruments Services, Estados Unidos). O volume de gás coletado em cada cartucho foi de aproximadamente 4,7 L, à vazão média de coleta de  $153,00 \pm 3,46 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , por cerca de 30 minutos. A vazão do sistema foi calibrada por meio de um calibrador de Vazão (modelo DCL-M, DryCal® Dc-Lite, Estados Unidos)

As amostras foram coletadas em triplicata e para cada amostragem foi utilizado um par de tubos Tenax TA e Carbotrap™. A concentração final de cada amostra correspondeu ao somatório da concentração de cada par de cartuchos. A amostra de branco (ar ambiente) foi coletada nas mesmas condições. As amostras foram acondicionadas e transportadas sob refrigeração para o local de análise.

Figura 14- Esquema utilizado para coleta de BTEX e PAHs.



### Extração

A extração de BTEX dos cartuchos Tenax TA e Carbotrap™ foi realizada através de um equipamento de dessorção térmica (TD-20, Shimadzu, Japão). O TD executa tarefas automáticas, como a dessorção de analitos do cartucho, a concentração dos analitos em uma armadilha fria e por último a injeção da amostra no cromatógrafo.

A dessorção térmica para análise dos BTEX adsorvidos nos tubos amostradores foi realizada na seguinte sequência e condições: o tubo da amostra foi carregado a partir de um amostrador automático. Na

primeira etapa o tubo foi aquecido a 280 °C durante 5 minutos, enquanto gás hélio (He) passa através do mesmo a uma taxa de fluxo de 60 mL·min<sup>-1</sup>, para dessorver os analitos e concentrá-los em uma armadilha fria, mantida a -10 °C. Esta armadilha fria é preenchida com um material adsorvente, Tenax TA. Na segunda etapa, na armadilha fria, o fluxo de gás é invertido e a mesma é aquecida a 280 °C durante 5 minutos. Os BTEX são então rapidamente dessorvidos e injetados na coluna do cromatógrafo.

### *Análise*

Dois modos de injeção foram empregados, um para líquido e outro para amostras gasosas. Para a injeção das amostras líquidas foi utilizado um injetor automático (AOC-20i, Shimadzu, Japão), o volume de amostra injetada foi de 1,0 µL, mantido a 250 °C, com divisão de fluxo (*split*) na razão de 1:20. Para injeção das amostras gasosas foi utilizado um injetor automático acoplado ao sistema de dessorção térmica (TD-20, Shimadzu, Japão).

As análises foram realizadas por cromatografia gasosa (GC 2010, Shimadzu, Japão) com detecção por espectrometria de massas (QP 2010 Plus, Shimadzu, Japão).

No cromatógrafo foi utilizada uma coluna capilar de sílica fundida (RTX-1MS), composta por 100% de dimetilpolissiloxano como fase estacionária, medindo 30 m comprimento, 0,25 mm d.i e 0,25 µm espessura de filme, (Restek, Estados Unidos). Hélio 5.0 analítico (White Martins, Brasil) foi utilizado como gás de arraste. A temperatura da coluna foi mantida em 40 °C (5 min); rampa com taxa de 10 °C/min até a temperatura de 230 °C, seguido de taxa de aquecimento de 20 °C/min até 280 °C onde permaneceu em isoterma por 1 min. O tempo total de análise foi de 27,5 min.

O espectrômetro de massas foi operado em modo de ionização por impacto eletrônico (EI), com um energia de ionização de 70 eV, em modo SIM, sendo os íons monitorados 78 e 91 m/z. A temperatura da fonte de íons de 200°C e a temperatura da interface mantida em 200 °C. A voltagem da multiplicadora de elétrons foi mantida conforme autotuning, e com corte de solvente de 1,25 min e a aquisição de dados de 2 - 22 min.

## Quantificação

Os BTEX foram identificados e quantificados utilizando-se padrões puros de referência (mistura de BTEX, 2,0 mg·mL<sup>-1</sup> em CH<sub>3</sub>OH) sendo benzeno, etilbenzeno, tolueno, m-xileno, o-xileno e p-xileno, (Supelco, Buchs, Suíça), lote BCBD6001 (purez ≥ 99,9).

A curva de calibração foi feita com sete concentrações de 0,25 a 100,0 µg·mL<sup>-1</sup> utilizando diclorometano (Synth, Brasil) como solvente de diluição e ambas analisadas em sete replicatas. Os limites de quantificação (L.Q.) e de detecção deste procedimento analítico foram de 1,0 µg·mL<sup>-1</sup> e 0,1 µg·mL<sup>-1</sup>, respectivamente, e os coeficientes de correlação ficaram entre 0,9967 e 0,9990.

A concentração dos compostos foi calculada utilizando as áreas dos picos de cada composto obtidas no cromatograma e a equação da curva de calibração dos padrões de referência. As concentrações de BTEX foram obtidas em mg·Nm<sup>-3</sup> e convertidas para valores de Carbono Orgânico Total (COT), de acordo com o Guia Técnico US EPA M16 (US EPA, 2005) seguindo as Equações (2), (3) e (4). Para comparação com os limites de emissão impostos pela Resolução alemã (17.BImSchV) os resultados foram corrigidos para 24 horas de coleta. Os resultados apresentados foram calculados descontando-se a concentração determinada na amostra do branco.

$$C_1 = \left[ \frac{C[\mu\text{g Nm}^{-3}]}{k \cdot \text{MM}} \right] \quad (2)$$

Sendo:

$C_1$  = Concentração volumétrica do COV [ppm];

$C[\mu\text{g} \cdot \text{Nm}^{-3}]$  = Concentração do COV [ $\mu\text{g} \cdot \text{Nm}^{-3}$ ]

$k = n/V = P/RT = 0,0446 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ , para unidades métricas;

MM = massa molecular do COV [ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ].

$$C_2 = \left[ \frac{C[\text{ppm}] \cdot (n\text{C}) \cdot 12}{V_T} \right] \quad (3)$$

Sendo:

$C_2$  = Concentração do COV expressa como COT [ $\text{mgC} \cdot \text{Nm}^{-3}$ ];

$C_1[\text{ppm}]$  = Concentração volumétrica do COV [ppm];

nC = Número de átomos de carbono do COV;

$V_T$  = Volume do gás à temperatura de análise do COV [L].

$$\text{COT} = \Sigma\text{C}[\text{mgC}/\text{Nm}^3] \quad (4)$$

Sendo:

COT = Concentração de carbono orgânico total [ $\text{mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$ ].

3.3.3.3 Emissões de PAHs analisadas pelo laboratório LEMA/UFSC

### *Coleta*

As emissões dos PAHs formados durante a combustão dos lodos foram coletadas pela equipe do Laboratório LEMA/UFSC no ponto P1, localizado depois do combustor, como mostrado na Figura 8. A coleta dos PAHs foi realizada conforme recomendado pelo Método US EPA 0010 (US EPA, 1986) e US EPA 0023 (US EPA, 1996) com modificações, utilizando o aparato instrumental mostrado na Figura 14. As coletas foram realizadas em triplicata utilizando dois cartuchos adsorventes XAD-2: tubos de vidro com dimensões de 8mm de diâmetro externo e 110 mm de comprimento preenchidos com duas camadas de XAD-2 (226-30-06, SKC, EUA), sendo a primeira com 400,0 mg de adsorvente, e a segunda com 200 mg de XAD-2. O volume de gás coletado em cada cartucho foi de aproximadamente 30,0 L, com uma vazão de coleta de  $400,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . A concentração final da amostra correspondeu ao somatório da concentração de cada par de cartuchos. A amostra de branco (ar ambiente) foi coletada nas mesmas condições. As amostras foram acondicionadas e transportadas sob refrigeração para o local de análise.

### *Extração*

Antes de serem analisados, os PAHs foram extraídos dos cartuchos adsorventes, conforme Método US EPA 3550 C (US EPA, 2007). Inicialmente, a resina XAD-2 contida no cartucho foi retirada e armazenada dentro de um tubo de ensaio com tampa. Foram adicionados no tubo 250  $\mu\text{L}$  de uma solução do padrão de recuperação (2-Fluor-bifenila) com concentração de  $50,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (purez  $\geq 99,9\%$ ) (Sigma-Aldrich, Estados Unidos).

Em cada tubo foi adicionado 20 mL de uma mistura de solventes (diclorometano/hexano, 1:1). Posteriormente, os tubos foram mantidos em sistema de ultrassom (potência de 130 W, Unique, Brasil), durante 90 min e temperatura de 20 °C. Este último procedimento, de adição de solvente e extração em ultrassom foi repetido mais duas vezes. Os extratos obtidos de cada amostra foram armazenados e pré-concentrados

com aparato de Kuderna-Danish até atingir cerca de 5,0 mL, e então concentrado sob fluxo de nitrogênio até 1,0 mL. Em seguida, a amostra foi encaminhada para análise por cromatografia gasosa.

### *Análise*

As análises de PAHs foram realizadas por cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massas utilizando-se o equipamento GC-MS. O injetor foi mantido a 300°C, com divisão de fluxo (*split*) na razão de 1:10. Hélio foi utilizado como gás de arraste. A coluna utilizada para separação dos compostos foi a RTX-1MS, a temperatura inicial foi de 50 °C, com taxa de aquecimento de 15°C min<sup>-1</sup> até a temperatura de 125 °C; taxa de aquecimento de 5°C min<sup>-1</sup> até a temperatura de 300 °C, permanecendo em isoterma por 10 min. O tempo total de análise foi de 45 min. O volume injetado foi de 1 µL.

O espectro de massas foi operado em modo de ionização por impacto eletrônico (EI), com um energia de ionização de 70 eV, em modo *Sim*. Os íons monitorados são de razão massa/carga (*m/z*): 128, 152, 154, 165, 166, 178, 202, 244, 228, 252, 276 e 277. A temperatura da interface foi 250 °C e a temperatura da fonte de íons mantida em 250°C. A voltagem da multiplicadora de elétrons foi mantida conforme checagem do autotuning, e com corte de solvente de 4 min e a aquisição de dados de 5- 44 min.

### *Quantificação*

Os PAHs foram identificados e quantificados utilizando-se padrões puros de referência, (mistura de PAHs 2,0 mg·mL<sup>-1</sup> em diclorometano/benzeno (1:1))contendo: acenafeteno, acenafetileno, antraceno, benz(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(g,h,i)perileno, benzo(k)fluoranteno, criseno, dibenzo(a,h)antraceno, fluoranteno, fluoreno, indeno(1,2,3-c,d)pireno, nafatleno, fenantreno e pireno. Obtidos da *Supelco*, (Bellefonte, Estados Unidos), lote LB80019 (pureza de 96,6-99,9%).

A curva de calibração foi feita com sete concentrações de 0,25 a 100,0 µg·mL<sup>-1</sup>, ambas analisadas em sete replicatas. Os limites de quantificação (L.Q.) e de detecção (L.D.) deste procedimento analítico foram de 1,0 µg·mL<sup>-1</sup> e 0,1 µg·mL<sup>-1</sup>, respectivamente, e os coeficientes de correlação ficaram entre 0,9437 e 0,9999.

A concentração dos compostos foi calculada utilizando as áreas dos picos de cada composto obtidas no cromatograma e a equação da

curva de calibração dos padrões de referência. Os valores encontrados nas análises foram corrigidos conforme o seu padrão de recuperação (2-Flúor-bifenila). Para a conversão em  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ , foi utilizada a Equação (5), proveniente do Método US EPA TO-13A (US EPA, 1999). Os resultados apresentados foram calculados descontando-se a concentração determinada no branco de campo/viagem.

$$\text{Concentração} \left( \frac{\text{ng}}{\text{Nm}^3} \right) = \frac{A_x V_i D_f}{V_t \text{RRF}} \quad (5)$$

Sendo

$A_x$  = área de resposta do composto medido;

RRF = fator de resposta;

$V_i$  = volume de ar coletado, normal  $\text{m}^3$ ;

$V_t$  = volume final do extrato,  $\mu\text{L}$ ;

$D_f$  = fator de diluição do extrato.

Os resultados foram expressos em  $\text{ng}\cdot\text{Nm}^{-3}$  de gás de cada componente e em dados convertidos para benzo(a)pireno ( $\text{B(a)P}_{\text{eq}}$ ) equivalentes, conforme Equação (6):

$$\text{B(a)P}_{\text{equiv. lente}} = \sum (C_{\text{HPA}} \cdot CE_{\text{HPA}}) \quad (6)$$

Para comparação dos resultados de emissão com os parâmetros da legislação The Danish EPA (THE DANISH EPA, 2002) os mesmos foram convertidos para  $\mu\text{g}\cdot\text{Nm}^{-3}$ .

### 3.3.3.3 Coleta e Análise das emissões de MP, PAHs, BTEX e PCDD/PCDF realizadas pelo laboratório certificado

As emissões de MP, PAHs, BTEX e PCDD/PCDF do processo global de combustão e secagem dos lodos foram coletadas no ponto P2, localizado após secador de lodo, como mostrado na Figura 8. Fonte de referência não encontrada. foram coletadas por um laboratório certificado h m o “Atomus Laboratório de Análises Atmosféricas” (Jaraguá, SC). O laboratório certificado dispunha de sistemas de coleta das emissões gasosas devidamente calibradas e certificadas. Após coletadas as amostras foram encaminhadas para análise em dois laboratórios também certificados, Ipex Integrated Petroleum Expertise Co (Rio de Janeiro, Brasil) e Laboratório Freitag & Weingärtner (Blumenau, Brasil).

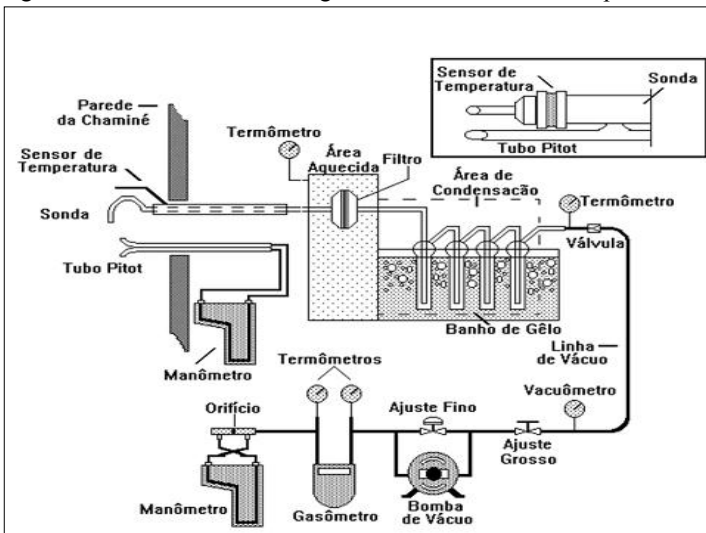
Para coleta das emissões de PAHs e BTEX foi utilizado o sistema de Amostragem Integrada em Sacolas de Tedlar (Fluoreto de Polivinila) (Vacbag – SK-M180), o qual consiste no armazenamento da amostra de gás em um recipiente hermético equipado com uma sacola de Tedlar. Estas amostragens foram realizadas em triplicata seguindo o Método US EPA 18 (US EPA). Neste método a vazão de coleta aplicada foi de  $0,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ , tempo de coleta de 30 min. e um volume total de gás amostrado na sacola Tedlar de 20 L. Após coleta, as amostras foram analisadas pelo Laboratório Freitag & Weingärtner (Blumenau, Brasil) seguindo os Métodos US EPA 8260 B (US EPA, 1996) e US EPA 8100 (US EPA, 1986).

As coletas das emissões de material particulado (MP) foram realizadas em triplicata de acordo com a metodologia NBR 12019 (ABNT, 1990). Todas as coletas de MP foram realizadas em triplicata utilizando o coletor CIPA que é mostrado na Figura 15. Neste método as partículas foram coletadas isocineticamente da fonte emissora e colhidas num filtro de fibra de vidro (não higroscópico, com uma eficiência de recolhimento de pelo menos 99,95 % para partículas de diâmetro  $\geq 0,3\mu\text{m}$ ) mantido a uma temperatura de  $120\pm 14 \text{ }^\circ\text{C}$ . As coletas foram realizadas com vazão de  $0,021 \text{ m}^3\cdot\text{min}^{-1}$  o volume de gás coletado de  $0,85 \text{ Nm}^3$  durante o tempo de 1 hora. A massa de partículas, que inclui qualquer substância que condense a uma temperatura maior ou igual à da filtração, é determinada gravimetricamente, após ter sido removida a humidade.

As amostragens das emissões de PCDD/PCDF foram realizadas em triplicata seguindo a metodologia do Método US EPA 0023 (US EPA, 1996). Um esquema da configuração do trem de amostragem utilizado está sendo mostrado na Figura 16. A coleta foi realizada isocineticamente, com uma vazão de coleta de  $0,017$  e  $0,018 \text{ m}^3\cdot\text{min}^{-1}$  para o lodo LSAE e LSAN, respectivamente. O tempo de coleta foi de 3 horas e um volume coletado de  $2,7 \text{ Nm}^3$ . Neste sistema o gás de exaustão passa primeiramente pelo filtro de retenção de material particulado, que foi mantido a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ , posteriormente por um condensador arrefecido ( $< 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e porta resina XAD-2, frasco de recolhimento de condensado e sistema de secagem do gás (borbulhadores contendo sílica gel). Desta forma, a amostra é composta pelo filtro com partículas + resina XAD-2 + solventes da limpeza do trem de amostragem (Tolueno, Diclorometano e Acetona, Merck). Após coleta, as amostras foram analisadas pelo Laboratório Ipex Integrated Petroleum Expertise Co, por meio de cromatografia gasosa acoplada a

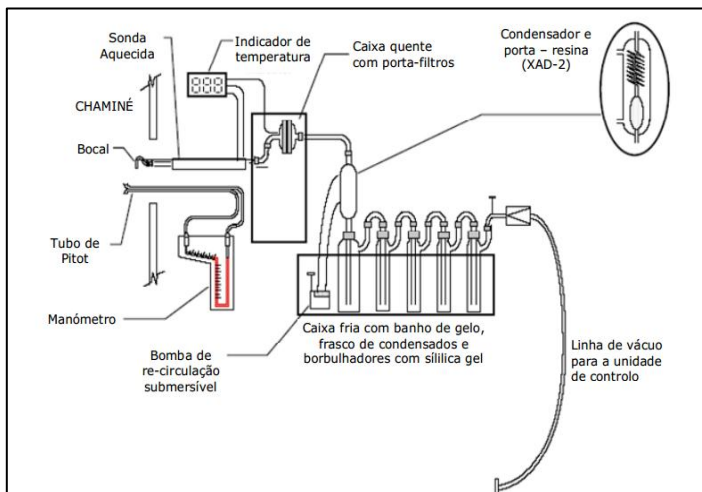
espectrômetro de massas de alta resolução (HRGC/HRMS) seguindo o Método US EPA 8290 A (US EPA, 2007).

Figura 15 – Sistema de amostragem isocinética de material particulado.



Fonte: CIPA – Energética Qualidade do Ar (1997).

Figura 16 - Sistema de amostragem isocinética de PCDD/PCDF.



Fonte: CIPA – Energética Qualidade do Ar (1997).



### 3.4 CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA DOS LODOS DE ESGOTO SANITÁRIO

A tecnologia da carbonização hidrotérmica (HTC) de lodo de esgoto sanitário foi avaliada com o objetivo de melhorar as características físico-químicas deste resíduo para posterior uso na geração de energia. Esta técnica permite o uso de biomassas úmidas para fornecer um combustível sólido de maior valor energético (WANG e LI, 2014; HOEKMAN *et al.*, 2013; LIBRA *et al.*, 2011).

O estudo apresentado nesta seção constitui uma etapa complementar ao trabalho apresentado nas seções anteriores, e foi realizado durante estágio de doutorado no exterior no período de maio a setembro de 2014 na Ostbayerischen Technischen Hochschule Amberg-Weiden por meio o programa “Estágio e Doutorado Sanduíche no Exterior – PDSE/CAPES”. As atividades e pesquisas foram realizadas sob orientação do Prof. Dr. Dr.-Ing. Franz Bischof.

#### 3.4.1 Amostras de lodos de esgoto sanitário

Foram selecionadas duas amostras de lodos de esgoto provenientes da estação de tratamento de esgotos sanitários Zweckverband zur Abwasserbeseitigung der Stadt Amberg und der Gemeinde Kümmersbruck, localizada em Theuern - Alemanha:

- LAAE - Lodo de esgoto sanitário aeróbio é formado por meio das seguintes etapas de tratamento do esgoto doméstico: gradeamento mecânico/desarenador, decantador primário, digestão aeróbia em processo de lodos ativados e decantador secundário. No final do tratamento o lodo aeróbio apresenta 6,0% de sólidos totais.
- LAAN - Lodo de esgoto sanitário anaeróbio é formado por meio das seguintes etapas de tratamento do esgoto doméstico: gradeamento mecânico/desarenador, decantador primário, digestão em reatores aeróbios, decantador secundário, posteriormente o lodo é encaminhado para estabilização (durante 20 dias de digestão) em reatores anaeróbios chamados de digestores na forma de grandes ovos (“*Big Eggs*”), como mostrado na Figura 17. Depois de digerido o lodo é desaguamento em centrífuga. No final do tratamento aeróbio+anaeróbio, o lodo anaeróbio apresentou 17,5% de sólidos totais.

Figura 17 - Digestores anaeróbios de lodo de esgoto na forma de ovos – Estação de tratamento de esgotos Zweckverband zur Abwasserbeseitigung der Stadt Amberg und der Gemeinde Küssersbruck, Thuern - Alemanha.



### 3.4.2 Caracterização dos lodos de esgoto sanitário e *hidrochar*

As análises de caracterização foram realizadas nas dependências do laboratório *Angepasste Wassertechnologie* – na Universidade *Ostbayerische Technische Hochschule (OTH - Alemanha)*. Os teores de umidade, cinzas, matéria volátil das amostras de lodo e *hidrochar* foram realizadas segundo as normas ASTM E 830 (ASTM, 1987) e ASTM E 897 (ASTM, 1988). A concentração de carbono fixo foi determinada por diferença. Os ensaios foram realizados em duplicata, no qual os valores representam uma média aritmética das mesmas. As análises de sólidos totais (ST) foram realizadas de acordo com a norma DIN 38414-2. O poder calorífico superior (PCS) dos lodos e dos *hidrochars* produzidos durante os experimentos de carbonização hidrotérmica foram determinados segundo a norma DIN 51701-3, utilizando uma bomba calorimétrica (IKA - WERKE, modelo C2000). Para realização desta análise as amostras foram secas e moídas (125  $\mu\text{m}$ ).

### 3.4.3 Análises da amostra líquida resultante da HTC

A amostra líquida resultante da carbonização hidrotérmica foi analisada quanto aos teores de COT, DQO, nitrogênio, fósforo e pH. Estas análises tiveram o objetivo de determinar o conteúdo de matéria orgânica e nutrientes presentes na amostra líquida final e por meio deste sugerir o destino final. A determinação da concentração de DQO foi realizada com o *kit* de teste LCK 014 da Hach Lange GmbH – Alemanha

e espectrofotômetro UV-Vis (DR Lange Lasa 100 - Alemanha), de acordo com as normas DIN 38409-H44 e ISO 6060-1989.

As concentrações de fósforo total e nitrogênio total foram determinadas por meio dos *kits* de testes LCK 349 e LCK 338 Hach Lange GmbH – Alemanha e espectrofotômetro UV-Vis (DR Lange Lasa 100 - Alemanha), de acordo com as normas ISO 6878-1-1986, DIN 38405-11 e EN ISO 11905-1, respectivamente. O pH e a condutividade das amostras foram determinados utilizando um medidor multi parâmetros Hach – USA, previamente calibrado com soluções tampão de pH 4,0 e 7,0.

As análises de COT foram realizadas em um analisador de carbônico orgânico total, modelo COT-L Shimadzu – Japão utilizando o método de oxidação catalítica por combustão a 680 °C usando um detector de infravermelho não dispersivo (NDIR). A concentração de COT foi obtida por interpolação utilizando curvas analíticas feitas anteriormente por injeção de padrões. Estas análises foram realizadas no laboratório Angepasste Wassertechnologie – Ostbayerische Technische Hochschule (OTH - Alemanha).

### **3.4.4 Reator de carbonização hidrotérmica**

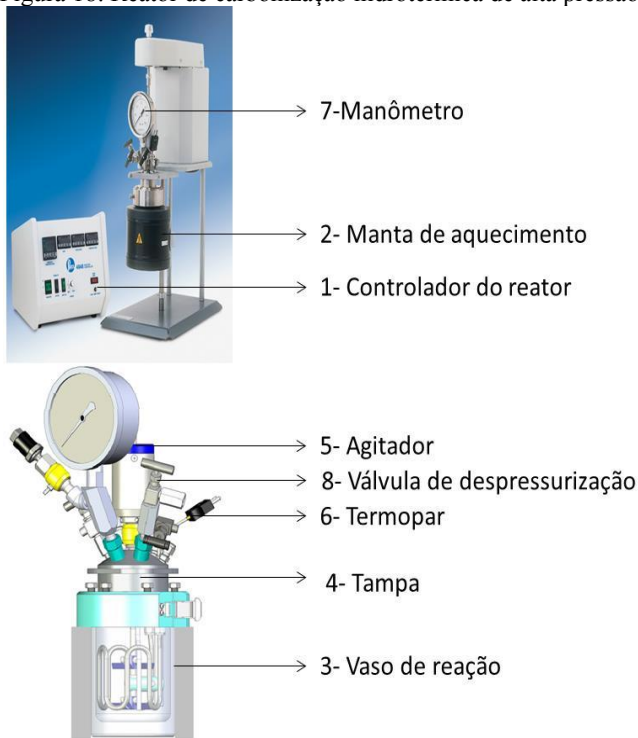
Os ensaios de carbonização hidrotérmica (HTC) dos lodos de esgoto foram realizados utilizando um reator hidrotérmico de alta pressão Parr 4523 (Parr Instrument Company – Estados Unidos) que é mostrado na Figura 18. O reator de alta pressão é constituído de duas partes, superior e inferior. Na parte superior estão instalados um termopar e um controlador de pressão (manômetro), para medição da temperatura e pressão no interior do reator, um sistema de agitação composto por uma barra vertical e duas turbinas ajustáveis, um sistema de arrefecimento do meio reacional composto por uma serpentina e duas válvulas para a entrada e saída do fluido refrigerante, uma válvula de depressurização.

A parte inferior é onde são colocados os reagentes. O vaso de reação, que é um tubo de aço com capacidade de 970 mL, temperatura máxima de 350 °C e pressão de 200 bar. O vedamento do reator é garantido por uma junta metálica que se encaixa entre a parte superior e inferior do reator, e pela estrutura de aperto. Este é aquecido por um forno elétrico, o qual envolve toda a parte inferior, transferindo o calor à reação através das suas paredes de forma homogênea.

A temperatura no interior do reator é ajustada por meio de um controlador Parr Instruments modelo 4848. Através deste, é ainda

possível controlar a velocidade de rotação do sistema de agitação. Este controlador possui três módulos indicadores, dois para as temperaturas do reator e do forno, um para a velocidade de rotação do sistema de agitação. Para segurança do sistema, quando a temperatura exceder 375 °C o fornecimento de energia ao aquecedor é cortado. Por meio do software "Specview 32854" são programadas e armazenadas as rampas de aquecimento e o tempo da reação.

Figura 18. Reator de carbonização hidrotérmica de alta pressão.



### 3.4.5 Carbonização hidrotérmica dos lodos de esgoto sanitário

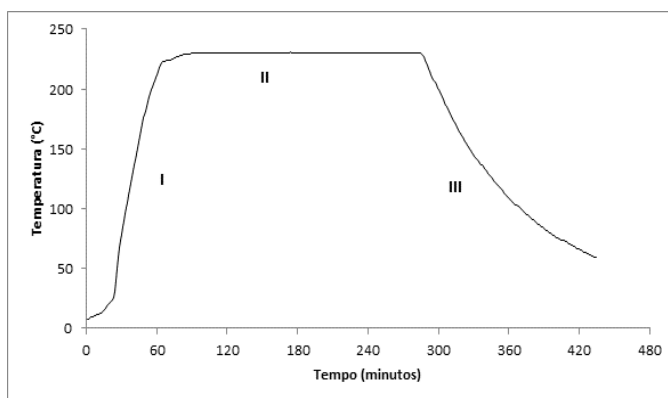
Os experimentos foram conduzidos nas temperaturas de 200, 230 e 260 °C e tempos de reação de 1, 2, 3 e 4 horas. A pressão do reator durante os experimentos foi mantida autógena com a pressão de vapor de água à temperatura de reação correspondente. As pressões no interior do reator foram de 20, 30 e 50 bar durante os testes de acordo com as temperaturas de 200, 230 e 260 °C, respectivamente. Estas condições

foram baseadas e estudos realizados por Kim, Lee e Park (2014) e Parshetti *et al.*, (2013).

Foram utilizados para cada experimento aproximadamente 600,0 mL de lodo, e concentração de sólidos totais (ST) de 6,0 e 13,0% para o lodo aeróbio e anaeróbio, respectivamente. O tempo de residência foi definido a partir do momento em que o reator atingiu a temperatura reacional desejada, excluindo os tempos de pré-aquecimento e resfriamento, como é mostrado na Figura 19. As rampas de temperatura iniciam com aquecimento do reator durante 50 minutos até a temperatura reacional desejada (etapa I). Posteriormente, o reator foi mantido na temperatura e tempo planejados para cada reação (etapa II). Após o tempo de residência programado, o reator era resfriado para interromper a reação (etapa III). Depois de o reator ter sido arrefecido até temperatura ambiente, o mesmo foi despressurizado e aberto.

O produto sólido (*hidrochar*) foi recuperado por meio do uso de papel filtro (70 mm), posteriormente seco em estufa a 105 °C e encaminhado para análises de caracterização elementar, imediata e poder calorífico. O resíduo líquido resultante do processo foi analisado quanto aos teores de carbono orgânico total (COT), DQO, nitrogênio, fósforo e pH. Estes experimentos foram realizados no laboratório Angepasste Wassertechnologie – na Universidade Ostbayerische Technische Hochschule (OTH - Alemanha).

Figura 19 - Exemplo de curva de temperatura, dividida nas diversas fases do processo ((I) aquecimento, (II) temperatura constante e (III) arrefecimento forçado).





## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS LODOS DE ESGOTO SANITÁRIO

#### 4.1.1 Análise elementar, imediata e poder calorífico dos lodos de esgoto sanitário

Os resultados das análises imediata (cinzas, matéria volátil, carbono fixo e umidade), elementar (carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio), e poder calorífico (superior e inferior) do lodo aeróbio LSAE e lodo anaeróbio LSAE estão sendo apresentados na Tabela 7.

Tabela 7- Resultados das análises imediata, elementar e poder calorífico dos lodos de esgoto sanitário aeróbio (LSAE) e anaeróbio (LSAN).

| <b>Análises</b>                                    | <b>LSAE</b> | <b>LSAN</b> |
|--|-------------|-------------|
| <b>Análise Imediata [% ,b.s.<sup>a</sup>]</b>      |             |             |
| Cinzas   | 28,41       | 45,55       |
| Matéria volátil                                    | 63,50       | 50,37       |
| Carbono fixo                                       | 8,08        | 4,08        |
| Umidade [% ,bruta]                                 | 8,68        | 18,36       |
| <b>Análise Elementar [% , b.s.]</b>                |             |             |
| C  | 33,87       | 23,66       |
| H  | 6,32        | 4,95        |
| N  | 5,88        | 3,15        |
| S  | 0,67        | 3,44        |
| O  | 24,64       | 18,85       |
| Cl   | 0,21        | 0,40        |
| <b>Poder Calorífico [b.s., MJ·kg<sup>-1</sup>]</b> |             |             |
| PCS <sup>b</sup>                                   | 16,19       | 12,09       |
| PCI <sup>c</sup>                                   | 14,55       | 10,52       |

<sup>a</sup> Base seca; <sup>b</sup> Poder calorífico superior; <sup>c</sup> Poder calorífico inferior.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 7 foi observado que o lodo LSAE apresentou maiores concentrações de matéria volátil, carbono fixo, poder calorífico, bem como, dos compostos elementares C, H, N e O, quando comparado ao lodo anaeróbio. O alto conteúdo de MV do lodo aeróbio indica a sua

facilidade de ignição, a velocidade de queima dos sólidos e o maior comprimento de chama. O CF é responsável pela manutenção e estabilidade da queima do lodo. O lodo LSAE apresentou maior poder calorífico inferior (PCI) ( $14,55 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) quando comparado ao lodo LSAN ( $10,52 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). O poder calorífico do lodo LSAE foi similar ao poder calorífico da serragem de madeira ( $16,55 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), que é um dos principais combustíveis utilizado para produção de energia térmica (Virmond *et al.* 2011) tornando este resíduo atraente para geração de energia.

Os principais compostos elementares do lodo de esgoto são C, H, O, N, S e Cl. Os conteúdos de C e H contribuem para o alto poder calorífico, enquanto o conteúdo de oxigênio diminui a eficiência energética. A composição elementar do lodo é de grande importância para avaliação da possível emissão de gases poluentes.

Entre as duas amostras de lodo de esgoto avaliadas, o lodo aeróbio apresentou a maior concentração de nitrogênio (5,88%, b.s.). De acordo com Obernberger, Brunner e Bärnthaler (2006) combustíveis com concentrações de N acima de 0,6% podem apresentar emissões de  $\text{NO}_x$  durante a combustão que ultrapassem os limites da legislação. O nitrogênio em lodo de esgoto é proveniente das atividades humanas (fezes, urina, restos de alimentos e detergentes) e da biomassa microbiana, encontrado nas formas orgânica e inorgânica. A fração orgânica (proteínas, aminoácidos, aminoaçúcares e amidos) constitui a maior porção do N do lodo, variando de 70 a 90 %, dependendo do tipo de biossólido e da sua idade. A forma inorgânica (nítrica e amoniacal) é proveniente da decomposição da proteína e hidrólise da uréia, embora representa pequena fração do N total, apresentam-se prontamente disponíveis para as plantas. O nitrogênio orgânico deverá sofrer o processo de mineralização, transformando-se lentamente em formas minerais, para só então ser absorvido pelas plantas (SPERLING, 2007; MANARA e ZABANIOTOU, 2012).

Em relação ao conteúdo de enxofre, o lodo LSAN apresenta maior concentração se comparado ao lodo aeróbio. O enxofre presente no lodo, quando submetido à combustão, é oxidado a  $\text{SO}_2$ , 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% b.s. 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 anaeróbio na ETE, favorece a formação de enxofre elementar (SÍGOLO e PINHEIRO, 2010).

Em relação ao conteúdo de cloro, a amostra LSAAN apresentou a maior concentração (0,4 % b.s.) em relação ao LSAE. A presença de cloro nos lodos de esgoto pode ser atribuída aos seguintes fatores: a dissolução de minerais e do solo, por despejos industriais nos esgotos, a lixiviação de áreas agrícolas e excretas humanas e uso de cloro na desinfecção da água (SPERLING, 2007). Os principais efeitos da presença de Cl durante o processo de combustão são o efeito corrosivo dos sais de cloro e HCl em peças de metal dos combustores, emissões de HCl que influenciam na formação de PCDD e PCDF. Estes problemas podem ser esperados para combustíveis com presença de cloro acima de 0,1% b.s. (OBERNBERGER, BRUNNER e BÄRNTHALER, 2006).

A composição dos lodos varia com método utilizado nas plantas de tratamento de esgotos. Os sistemas de tratamento aeróbio de esgotos sanitários são característicos por apresentar maior concentração de matéria orgânica (exemplo: proteínas, carboidratos e lipídios) se comparado ao tratamento anaeróbio. Isto se deve a fato de que apenas 40 a 50% da matéria orgânica é convertida em CO<sub>2</sub>, e verifica-se uma maior produção de biomassa em função do crescimento acelerado dos microrganismos (PEDROZA, *et al.*, 2010). Pode ser somada a matéria orgânica aeróbia a contribuição das algas, que se desenvolvem na presença de energia luminosa e nutrientes produzindo oxigênio necessário aos organismos aeróbios.

Nos sistemas anaeróbios de tratamento, a maior parte da matéria orgânica é convertida em biogás (cerca de 70 - 90%), que é retirado da fase líquida e deixa o reator na forma gasosa. Como resta pouca energia química presente no material orgânico fermentado, apenas uma pequena porção do material orgânico é convertida em biomassa microbiana, o qual constitui, em seguida, o excesso de lodo. Desta maneira, é produzida pouca quantidade de lodo, este por sua vez é geralmente mais mineralizado, com menor conteúdo de matéria orgânica, nutrientes e com melhores características de remoção de água (CHERNICHARO, 2007b).

#### **4.1.2 Análise de metais nos lodos de esgoto sanitário**

O uso de lodo de esgoto na adubação agrícola ou até mesmo em aterros sanitários pode promover o aumento da concentração de metais no solo, contaminando plantas e a água. Durante a combustão, alguns metais presentes no lodo podem agir como catalisadores promovendo a

formação de poluentes e outros podem atuar como agentes inibidores. Portanto a concentração dos metais no lodo deve ser monitorada. Os lodos de esgoto sanitário aeróbio LSAE e anaeróbio LSAN foram analisados quanto à concentração de metais, os resultados são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8- Concentração de metais presentes nas cinzas dos lodos de esgoto sanitário aeróbio (LSAE) e anaeróbio (LSAN).

| Composto | Limite <sup>a</sup> | Concentração (g·kg <sup>-1</sup> b.s.) |      |
|----------|---------------------|--|------|
|          |                     | LSAE                                   | LSAN |
| Alumínio | -                   | 28,47                                  | -    |
| Cálcio   | -                   | 22,99                                  | -    |
| Ferro    | -                   | 95,26                                  | -    |
| Potássio | -                   | 2,19                                   | -    |
| Magnésio | -                   | 5,47                                   | -    |
| Silício  | -                   | 114,98                                 | -    |
| Cobre    | 0,8                 | 0,21                                   | 0,19 |
| Cromo    | 0,8                 | 0,05                                   | 0,05 |
| Níquel   | 0,2                 | 0,01                                   | 0,01 |
| Chumbo   | 0,5                 | 0,02                                   | 0,01 |
| Zinco    | 2                   | 0,77                                   | 0,57 |
| Hg       | 0.005               | 0,0013                                 | -    |

<sup>a</sup> Limite para disposição no solo (EU, 2000).

As concentrações de metais pesados apresentadas na Tabela 8 são menores do que os limites aplicados pela *European Commission*, (EU, 2000) para uso agrícola. A presença de metais pesados nos lodos pode ser proveniente de pequenos estabelecimentos como, oficinas mecânicas, consultórios odontológicos, laboratórios fotográficos e oficinas com tratamentos de metais como cromagem, niquelagem e zincagem. Mesmo em concentrações menores do que os limites permitidos, a contínua aplicação de lodo de esgoto com presença de metais pode causar enriquecimento do solo com metais pesados e causar futuros problemas ambientais (RIZZARDINI e GOI, 2014).

#### 4.1.3 Análise de PAHs dos lodos de esgoto sanitário

A origem dos PAHs nos lodos de esgoto pode ser decorrente da descarga direta deste poluente no efluente, e também, quando estes compostos estão suspensos na atmosfera e entram em contato com a água da chuva, sendo assim transportado para os esgotos (SMITH, 2009). Os PAHs têm uma baixa solubilidade em água e se adsorvem

facilmente em sólidos orgânicos, devido a essas habilidades, geralmente estão presentes nos lodos de esgoto (fração sólida) (VANE *et al.*, 2004). As concentrações dos PAHs nos lodos de esgoto aeróbio LSAE e anaeróbio LSAN foram avaliadas e os resultados são apresentados na Tabela 9.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 9, o lodo LSAE apresentou concentração e  $\Sigma$ PAH ( $4,39 \text{ mg kg}^{-1}$ ) menor do que o lodo anaeróbio LSAN ( $35,03 \text{ mg kg}^{-1}$ ). O lodo anaeróbio LSAN não é recomendado para uso agrícola, pois excede o limite de concentração de  $\Sigma$ PAHs ( $6,0 \text{ mg kg}^{-1}$ ) determinado pela *European Commission* (EU, 2001). A disposição em solo agrícola é permitida apenas para o lodo LSAE. No entanto, a simples presença destes poluentes limita a disposição deste resíduo no solo, sendo assim, o processo de combustão é uma forma mais segura de utilização deste resíduo.

A distribuição dos PAHs para todos os lodos avaliados demonstrou menores concentrações para PAHs de baixo peso molecular (2-3 anéis), tais como naftaleno, fluoreno, fenantreno e antraceno. Este comportamento está relacionado com a maior solubilidade desses compostos, favorecendo a volatilização, transformação química ou combinação com matéria orgânica em meio aquoso.

Em contraste, os PAHs com alto peso molecular (4-6 anéis), incluindo pireno, Criseno, Benzo[a]antraceno, Benzo[b]fluoranteno, Benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, Dibenzo[a,h]antraceno e Benzo[g,h,i]perileno apresentaram as principais contribuições para o total de PAHs presentes nos lodos avaliados. Estes compostos de maior peso molecular são degradados com dificuldade devido à sua baixa solubilidade. Estes resultados sugerem que os PAHs presentes nos lodos de esgoto LSAE e LSAN podem ser provenientes principalmente de fontes pirolíticas (apresenta  $\text{PAH}_{\text{APM}}$ ), como por exemplo, a combustão de combustíveis fósseis.

Comportamento semelhante foi observado por Dai *et al.* (2007) durante a avaliação do peso molecular dos PAHs em diferentes lodos de esgoto provenientes de Beijing, China. Os autores observaram que PAHs com menos de quatro anéis representaram de 6% a 17% da concentração total de PAHs, e de quatro a seis anéis apresentaram de 88 a 93% da concentração total.

A diferença observada na concentração de PAHs entre os lodos avaliados se deve principalmente aos tipos de tratamentos do esgoto. O lodo aeróbio apresentou menor concentração de PAHs devido ao processo de tratamento aeróbio ser mais eficiente na degradação dos PAHs. Este fato se deve a dois fatores, (a) ao sistema de aeração que

induz a volatilização e oxidação, neste caso, as perdas ocorrem mais facilmente por compostos com  $\geq$  três nís aromáticos (TRABLY, PATUREAU e DELGENES, 2005), e (b) a capacidade enzimática que vários microrganismos aeróbios como bactérias, algas e fungos apresentam para oxidar PAHs (CERNIGLIA, 1993).

Tabela 9 - Concentrações de PAHs analisadas nos lodos aeróbio LSAE e anaeróbio LSAN.

| Composto                                 | Concentração (mg·kg <sup>-1</sup> b.s.) |                     |                   |       |
|--|---|---------------------|-------------------|-------|
|  | TEF <sup>a</sup>                        | Limite <sup>b</sup> | LSAE              | LSAN  |
| Naftaleno                                | 0,001                                   |                     | n.d. <sup>c</sup> | 2,52  |
| Acenaftileno                             | 0,001                                   |                     | n.d.              | n.d.  |
| Acenafteno                               | 0,001                                   |                     | n.d.              | n.d.  |
| Fluoreno                                 | 0,001                                   |                     | n.d.              | n.d.  |
| Fenantreno                               | 0,001                                   |                     | n.d.              | n.d.  |
| Antraceno                                | 0,01                                    |                     | 0,01              | 0,41  |
| $\Sigma$ PAH <sub>BPM</sub> <sup>d</sup> |   |                     | 0,01              | 2,94  |
| Fluoranteno                              | 0,001                                   |                     | n.d.              | n.d.  |
| Pireno                                   | 0,001                                   |                     | n.d.              | n.d.  |
| Criseno                                  | 0,01                                    |                     | 0,08              | 6,31  |
| Benzo[a]antraceno                        | 0,1                                     |                     | 0,24              | 7,01  |
| Benzo[b]fluoranteno                      | 0,1                                     |                     | n.d.              | 4,21  |
| Benzo[k]fluoranteno                      | 0,1                                     |                     | n.d.              | 4,05  |
| Benzo[a]pireno                           | 1,0                                     |                     | n.d.              | 3,31  |
| Dibenzo[a,h]antraceno                    | 5,0                                     |                     | 0,42              | 3,48  |
| Benzo[g,h,i]perileno                     | 0,1                                     |                     | n.d.              | 0,84  |
| Indeno[1,2,3-c,d]pireno                  | 0,1                                     |                     | 3,62              | 2,83  |
| $\Sigma$ PAH <sub>APM</sub> <sup>e</sup> |   |                     | 4,37              | 32,04 |
| $\Sigma$ PAH                             | -                                       | 6,00                | 4,39              | 35,00 |
| $\Sigma$ TEF <sub>PAH</sub>              | -                                       |                     | 2,53              | 22,64 |

<sup>a</sup> Fatores de toxicidade (TEF) (Nisbet and La Goy, 1992); <sup>b</sup> Limite para disposição no solo (EU, 2001); <sup>c</sup> Não detectado; <sup>d</sup> Somatório dos PAHs de baixo peso molecular; <sup>e</sup> Somatório dos PAHs de alto peso molecular.

Em sistemas aeróbios enzimas como oxigenases, dioxigenases e lignolíticas catalisam as reações de biodegradação dos PAHs por meio da adição de átomos de oxigênio ao anel aromático, desestabilizando as ligações químicas e permitindo a abertura deste anel. Posterior à quebra do anel, os PAHs são transformados em compostos intermediários utilizados nas rotas comuns ao metabolismo microbiano, possibilitando o seu uso como fonte de carbono e energia para crescimento dos microrganismos, resultando na degradação destes compostos e na sua

eliminação do ambiente. (GAN, LAU e NG, 2009; SILVA, 2008; HARITASH e KAUSHIK, 2009; VOLKERING e BREURE, 2003).

Os microrganismos anaeróbicos, no entanto, não podem se beneficiar das fortes propriedades oxidantes de oxigênio molecular e tem que contar com outros mecanismos de desestabilização do anel aromático. Neste caso, dependendo do tipo de receptor de elétrons presente, das condições de pH e do potencial oxidação-redução, a biodegradação anaeróbia pode ocorrer através de desnitrificação, de redução do ferro (III), de redução de sulfato, ou de metanogênese (CEA-BARCIA, *et al.*, 2013; CHANG, CHANG e YUAN, 2003). O processo anaeróbio é mais lento e normalmente degrada PAHs com até três anéis (HARITASH e KAUSHIK, 2009).

Diversos pesquisadores apontam o processo aeróbio como mais eficiente na biodegradação de PAHs, confirmando os resultados obtidos neste estudo. Trably, Patureau e Delgenes (2005) estudaram o comportamento de PAHs em lodo de esgoto proveniente de sistema aeróbio e anaeróbio de tratamento. Mostraram que as perdas abióticas foram limitadas para PAHs de baixo peso molecular e o processo de digestão aeróbia apresentou 90% de degradação de PAH (restando  $\Sigma$ PAHs 19,14 mg·Kg<sup>-1</sup> b.s. no lodo), enquanto para a digestão anaeróbia a degradação foi e 50% (rest n o  $\Sigma$ PAHs 56,24 mg·Kg<sup>-1</sup> b.s no lodo). Ju *et al.* (2009) avaliaram o comportamento de lodos aeróbios provenientes de diferentes estações de tratamento de efluentes l o l i z s n Kore . For m en ont r os  $\Sigma$ PAHs na faixa de 1,30 a 44,90 mg·Kg<sup>-1</sup> b.s, dependendo do tipo de efluente industrial recebido na estação. Hu *et al.* (2014), encontraram concentrações e  $\Sigma$ PAHs 9,19 e 10,74 mg·kg<sup>-1</sup> b.s. em duas amostras de lodos de esgoto industrial tratado por processo aeróbio. Enquanto que as concentrações dos PAHs para os lodos que receberam tratamento foram de 15,76 a 20,26 mg·kg<sup>-1</sup> b.s. Os autores ressaltam que a digestão aeróbia foi eficaz para a degradação dos PAHs presente nos lodos.

Além disso, cabe ressaltar que os lodos LSAE e LSAN são provenientes dos tratamentos aeróbio e anaeróbio isolados, ou seja, os esgotos foram submetidos a apenas uma das etapas de digestão. Os lodos que são submetidos a mais de uma etapa de digestão podem apresentar concentração de PAHs diferentes aos resultados obtidos neste trabalho.

#### 4.1.4 Análise de PCDD/PCDF do lodo de esgoto sanitário

As PCDD/PCDF estão entre os poluentes orgânicos persistentes mais tóxicos do meio ambiente devido às suas propriedades cancerígenas e a grande bioacumulação, e sua presença em lodos de esgoto foi reportada por diversos pesquisadores (STEVENS, GREEN e JONES, 2001; DAI *et al*, 2007; DE SENA *et al*, 2009; LU *et al*, 2012; HU *et al.*, 2014). As concentrações de PCDD/PCDF analisadas no lodo aeróbico LSAE estão listadas juntamente com os seus fatores internacionais de toxicidade equivalente (I-TEF) (NATO/CCMS, 1988) são apresentadas na Tabela 10.

Como apresentado na Tabela 10, as concentrações dos congêneres OctaCDD e OctaCDF foram às maiores de todos PCDD/PCDF presentes na amostra de lodo de esgoto aeróbico. Em seguida, os congêneres HeptaCDD e HeptaCDF apresentaram concentrações relativamente altas. Perfis similares de congêneres altamente clorados foram relatados por outros autores como Lu *et al*. 2012 e Li, 2011. Este comportamento pode ser um indicativo da presença de precursores como o pentaclorofenol (PCP) (DE LA TORRE, 2011). Além disso, PCDD/PCDF altamente cloradas também podem ser formadas naturalmente nos lodos de esgoto (STEVENS, GREEN e JONES, 2001).

A solubilidade das dioxinas e furanos em água diminuem com o aumento do nível de cloração. O coeficiente de partição octanol-carbono ( $\log K_{oc}$ ) para o 2,3,7,8-TetraCDD é de 6,30 e para o OctaCDD é de 7,50. Demonstrando que, as dioxinas, principalmente o OCDD, têm grande afinidade com a matéria orgânica. No entanto, as contribuições dos congêneres HeptaCDD/CDF e OctaCDD/CDF para a toxicidade total das PCDD/PCDF é baixa devido aos pequenos fatores internacionais de toxicidade equivalente (I-TEF) destes compostos.

A concentração equivalente de PCDD/PCDF encontrada no lodo de esgoto aeróbico foi significativamente menor do que o limite superior de  $100 \text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$  b.s. I-TEQ para aplicação no solo de acordo com o *European Commission* (EU, 2001). Desta maneira, a eliminação do lodo aeróbico por meio do seu uso para adubação agrícola é permitida nos termos da legislação proposta. No entanto, de acordo com Rizzardini e Goi, (2014), deve ser salientado que os valores que limitam o uso de poluentes orgânicos persistentes (POP), incluindo PCDD/PCDF e PAH foram estabelecidos com concentrações de precaução e não foram baseados em pesquisas ecotoxicológicas. Assim, outras soluções para o

uso do lodo de esgoto devem ser consideradas tais como, a incineração, produção de concreto, tijolos e asfalto

Tabela 10 - Concentrações de PCDD/PCDF analisadas no lodo aeróbio LSAE.

| <b>Concentração (ng·kg<sup>-1</sup> b.s.)</b> |                          |                           |             |
|---|--------------------------|---------------------------|-------------|
| <b>Dibenzo-p-dioxinas policlorados (PCDD)</b> | <b>I-TEF<sup>a</sup></b> | <b>Limite<sup>b</sup></b> | <b>LSAE</b> |
| 2,3,8,7-TCDD                                  | 1,0                      |                           | n.d.        |
| 1,2,3,7,8-PentaCDD                            | 1,0                      |                           | n.d.        |
| 1,2,3,4,7,8-HexaCDD                           | 0,1                      |                           | n.d.        |
| 1,2,3,6,7,8-HexaCDD                           | 0,1                      |                           | 0,07        |
| 1,2,3,7,8,9-HexaCDD                           | 0,1                      |                           | 0,06        |
| 1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD                        | 0,01                     |                           | 0,55        |
| OctaCDD                                       | 0,0003                   |                           | 3,69        |
| ∑PCDD   | -                        |                           | 4,37        |
| <b>Dibenzofuranos policlorados (PCDF)</b>     |                          |                           |             |
| 2,3,7,8-TCDF                                  | 0,1                      |                           | n.d.        |
| 1,2,3,7,8-PentaCDF                            | 0,03                     |                           | n.d.        |
| 2,3,4,7,8-PentaCDF                            | 0,3                      |                           | n.d.        |
| 1,2,3,4,7,8-HexaCDF                           | 0,1                      |                           | 0,15        |
| 1,2,3,6,7,8-HexaCDF                           | 0,1                      |                           | 0,10        |
| 2,3,4,6,7,8-HexaCDF                           | 0,1                      |                           | 0,09        |
| 1,2,3,7,8,9-HexaCDF                           | 0,1                      |                           | n.d.        |
| 1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF                        | 0,01                     |                           | 0,35        |
| 1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF                        | 0,01                     |                           | 0,14        |
| OctaCDF                                       | 0,003                    |                           | 0,61        |
| ∑PCDF   | -                        |                           | 1,46        |
| ∑ I-TEQ <sub>PCDD:PCDF</sub>                  |                          | 100                       | 0,06        |

<sup>a</sup> Factores Internacionais de Toxicidade Equivalente (I-TEFs) (NATO/CCMS, 1988); <sup>b</sup>Limite para disposição no solo (EU, 2001).

A presença de PCDD/PCDF no lodo anaeróbio não foi avaliada durante esta pesquisa. No entanto, a pesquisa realizada por Oleszek-Kudlak *et al.* (2005) demonstraram que as concentrações totais de PCDD/PCDF no lodo aumentaram gradualmente durante as etapas de tratamento, de 1768,80 ng·kg<sup>-1</sup> b.s para o tratamento aeróbio, para 1953,00 ng·kg<sup>-1</sup> b.s. durante o tratamento anaeróbio e finalizando com 2417,40 ng·kg<sup>-1</sup> b.s. na desidratação. Os autores também observaram que as concentrações dos congêneres penta- e hexaCDD aumentaram no lodo anaeróbio e desidratado, indicando o aumento da toxicidade dos lodos. Este comportamento pode ter ocorrido devido à biodegradação dos congêneres altamente clorados para menos clorados. Desta forma, os autores sugerem que existe uma possibilidade de o lodo anaeróbio apresentar maior concentração de PCDD/PCDF do que o lodo aeróbio.

## 4.1.5 Comportamento térmico dos lodos de esgoto sanitário

### 4.1.5.1 Comportamento em atmosfera oxidante

As informações obtidas por meio das análises do comportamento termogravimétrico (TG/DTG/DTA) são importantes para a definição dos parâmetros de combustão permitindo uma melhor compreensão das temperaturas iniciais e finais de degradação do lodo. O aquecimento em atmosfera oxidante deste tipo de amostra promove inicialmente a eliminação de umidade e da matéria volátil presente em sua composição. Posteriormente, ocorre a combustão homogênea da matéria volátil e a combustão heterogênea do carbono fixo. Além disso, a matéria mineral é oxidada formando cinzas. As curvas de perda de massa (TG), taxas de perda de massa (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) obtidas para os lodos aeróbio LSAE e anaeróbio LSAN, em atmosfera oxidante (ar sintético) são mostradas nas Figuras 20 e 21.

Figura 20 - Perfil termogravimétrico DTG, DTA e TG em atmosfera oxidante para o lodo aeróbio LSAE.

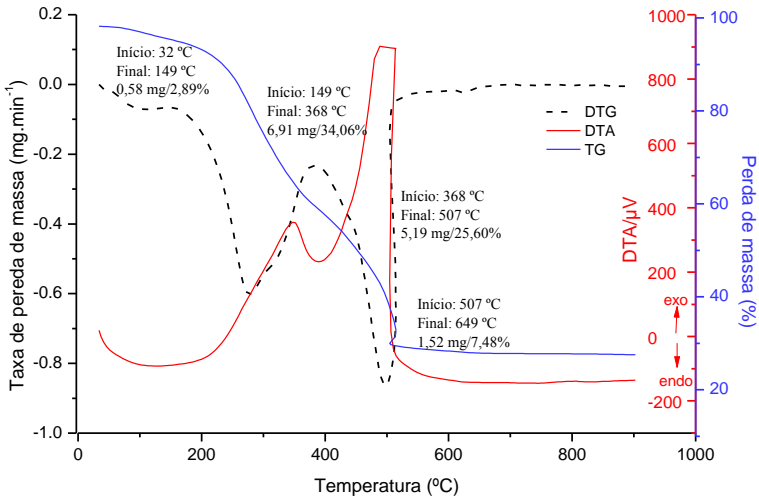
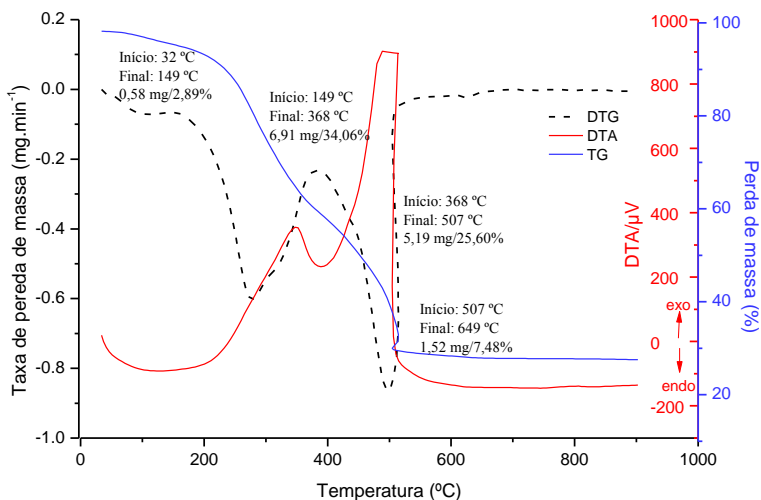




Figura 21 - Perfil termogravimétrico DTG, DTA e TG em atmosfera oxidante para o lodo anaeróbio LSAN.



Os perfis de TG e DTG em atmosfera oxidante dos lodos LSAE e LSAN podem ser divididos, com base na temperatura, em três fases para o lodo aeróbio e quatro fases para o lodo anaeróbio. O primeiro estágio ocorre entre as temperaturas de 40 a 150 °C e corresponde à perda de umidade com 2,8% de perda de massa para o lodo LSAE e 3,3% para o lodo LSAN. Essa perda de massa devido à desidratação também pode ser observada no início das curvas de DTG.

O segundo estágio da análise termogravimétrica corresponde à liberação dos voláteis que ocorre em duas etapas nas faixas de 150-382 °C e 380-510 °C para o LSAE com perda de massa de 59,66%. Essas duas etapas são identificadas na curva de DTG através de dois picos que possuem taxas máximas de perda de massa 0,61 mg·min<sup>-1</sup> em 275 °C e 0,87 mg·min<sup>-1</sup> em 485 °C. Para o LSAN a liberação dos voláteis ocorre nas faixas de 175-320 °C e 320-446 °C com redução de massa de 44,97%. As taxas máximas de perda de massa deste lodo, observadas na curva de DTG, foram 0,54 mg·min<sup>-1</sup> em 275 °C e 0,48 mg·min<sup>-1</sup> em 430 °C. Os valores de perda de massa do segundo estágio foram semelhantes aos valores obtidos em relação ao conteúdo de matéria volátil apresentado na Tabela 7, durante a análise imediata dos lodos (matéria volátil: 63,5% LSAE e 50,3% LSAN).

A presença de duas etapas de perda de massa no segundo estágio pode ser atribuída à decomposição primeiramente dos compostos orgânicos menores, e posteriormente de compostos orgânicos complexos (BARNETO *et al.*, 2009). Este comportamento pode ocorrer devido à grande variedade de compostos que compõem os lodos, como carboidratos, lipídeos, proteínas e outros, que apresentam uma vasta gama de pontos de ebulição (MAGDZIARZ e WERLE, 2014).

O terceiro estágio, no qual ocorre a combustão do carbono fixo, foi observado na faixa de 507-650 °C para o LSAE com 7,48% de perda de massa. Em 510 °C há um desvio na curva de TG (Figura 20) relacionado com a alta energia liberada durante a combustão do carbono fixo. Essa energia promove um aumento da temperatura na câmara de reação fazendo com que, nesse momento, ela seja maior do que a fornecida pelo forno do equipamento, causando o desvio da curva de TG. Para a amostra anaeróbia LSAN o terceiro estágio ocorre na faixa de temperatura entre 446-600 °C com 5,21% de perda de massa. A quantidade de carbono fixo do lodo LSAN é menor quando comparado com o LSAE, isto faz com que o lodo anaeróbio libere menos energia e o desvio na curva de TG seja menos evidente (Figura 21). Para ambos os lodos, a perda de massa referente ao carbono fixo pode ter ocorrido junto com a liberação dos voláteis no terceiro pico da curva de DTG. Comportamento semelhante ao obtido neste trabalho foi observado por Folgueras *et al.* (2013) durante o estudo dos processos de combustão e pirólise de lodos de esgoto.

O quarto estágio foi observado somente no perfil termogravimétrico do lodo LSAN. Neste caso, ocorreu uma pequena perda de 2,76% em massa na faixa de temperatura entre 600-800 °C atribuída à decomposição de compostos inorgânicos do lodo LSAN. Essa pequena variação de massa referente à decomposição da matéria inorgânica também foi identificada na curva de DTG através de um pico em aproximadamente 700 °C.

A análise térmica diferencial (DTA) dos lodos LSAE e LSAN em atmosfera oxidante apresentou um pico endotérmico e dois picos exotérmicos. O pico endotérmico em aproximadamente 100 °C refere-se à quantidade de energia absorvida pela umidade residual. Os dois picos exotérmicos no perfil de DTA do lodo LSAE ocorrem nas temperaturas de 350 °C e 483 °C (Figura 20) e para o lodo LSAN nas temperaturas de 290 °C e 440 °C (Figura 21). Esses dois picos exotérmicos referem-se à energia liberada durante a decomposição de matéria orgânica, tais como carboidratos, lipídios e proteínas presentes no lodo liberando energia (ZAO *et al.*, 2013; GAO *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2012).

As diferenças entre os perfis de DTA, DTG e TG dos lodos LSAE e LSAN em atmosfera oxidante (Figuras 20 e 21) são atribuídas à maior quantidade de matéria orgânica presente no lodo aeróbio LSAE, demonstrando o alto potencial energético deste lodo.

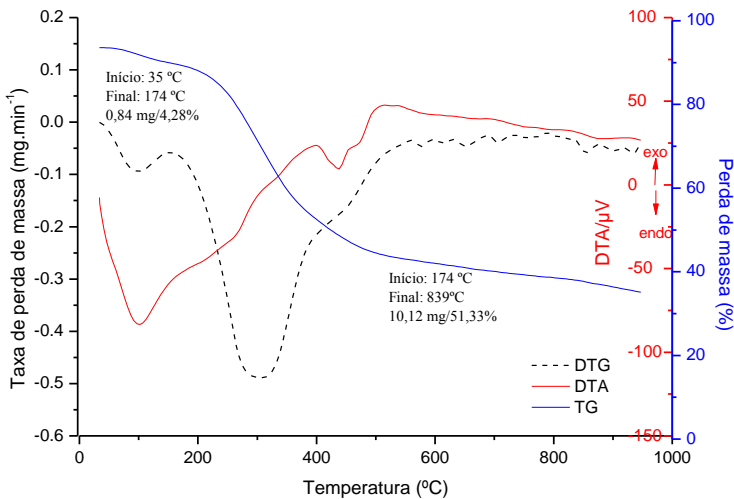
#### 4.1.5.2 Comportamento em atmosfera inerte

As curvas de perda de massa (TG), taxas de perda de massa (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) obtidas para os lodos aeróbio LSAE e anaeróbio LSAN, em atmosfera inerte ( $N_2$ ) são mostradas nas Figuras 22 e 23. A perda de massa em atmosfera inerte (processo de pirólise) ocorre devido a uma série de reações complexas que liberam produtos voláteis ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $C_xH_y$ , etc) e formam o *char* (resíduo carbonoso) e produtos gasosos condensáveis (bio-óleo).

As curvas de perda de massa (TG) em atmosfera inerte (Figuras 20 e 21) demonstram que a principal decomposição térmica dos lodos LSAE e LSAN ocorre entre 180 °C e 800 °C. O lodo LSAE perdeu nesta faixa 51,30% de massa e o lodo LSAN 43,89% devido à liberação da matéria volátil. Por meio desta curva pode ser observado que a perda de massa em atmosfera inerte continua em altas temperaturas.

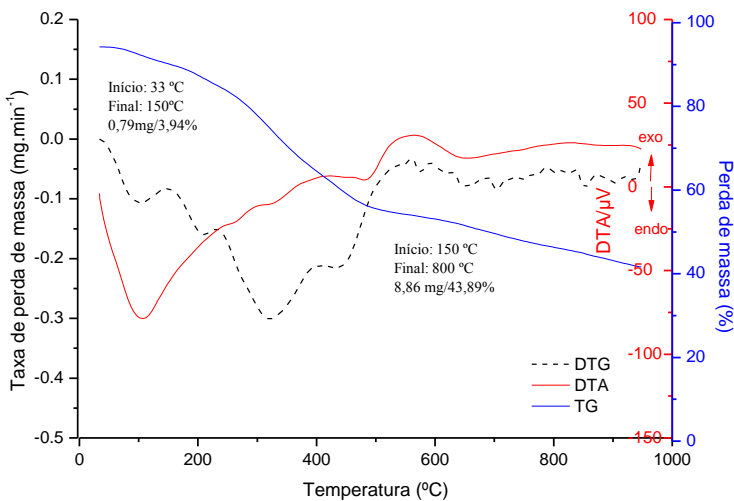
O perfil de DTG em atmosfera inerte apresenta dois picos para a amostra aeróbia e três picos para a amostra anaeróbia. Ambos os lodos apresentam inicialmente um pico na temperatura de 100 °C com taxa máxima de perda de massa de  $0,09 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$  devido à evaporação da água. Em seguida, pode ser observado para o lodo LSAE um pico de perda de massa em 310 °C, com taxa máxima de  $0,49 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ . E para o lodo LSAN, um pico de perda de massa em 320 °C, com taxa máxima de  $0,30 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ . A redução da massa nesta faixa é causada devido à liberação de matéria volátil. Por fim, o lodo LSAN apresenta uma perda de massa de  $0,08 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$  em alta temperatura (700 °C) como é mostrado na Figura 23. Os perfis de análise térmica diferencial (DTA) de ambas as amostras em atmosfera inerte (Figura 22 e 23) apresentam inicialmente um pico endotérmico devido à desidratação e posteriormente dois pequenos picos exotérmicos devido à energia liberada durante a decomposição da matéria orgânica do lodo de esgoto.

Figura 22 - Perfil termogravimétrico DTG, DTA e TG em atmosfera inerte para o lodo aeróbio LSAE.



exo

Figura 23 - Perfil termogravimétrico DTG, DTA e TG em atmosfera inerte para o lodo anaeróbio LSAE.



## 4.2 TESTES DE COMBUSTÃO E SECAGEM DOS LODOS DE ESGOTO SANITÁRIO

Inicialmente no item 4.2.1 são apresentados os resultados referentes às análises das emissões gasosas resultantes do processo de combustão dos lodos aeróbio e anaeróbio coletadas no ponto P1 (Figura 8). Posteriormente, no item 4.2.2 são apresentados os resultados das análises das emissões gasosas do processo global de combustão em reator de leito móvel seguido pela secagem do lodo de esgoto aeróbio (LSAE) e anaeróbio (LSAN) coletadas no ponto P2 (Figura 8).

### 4.2.1 Emissões do processo de combustão dos lodos de esgoto sanitário

As médias e desvios padrão das emissões de O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, BTEX e PAH coletadas no ponto P1 (localizado depois do combustor) durante o processo de combustão, são apresentados na Tabela 11. As concentrações dos poluentes, com exceção do O<sub>2</sub>, foram corrigidas para concentrações de oxigênio de referência (O<sub>2ref</sub>) a 7%. Os resultados das emissões gasosas obtidos foram comparados com os limites de emissão estabelecidos pelas normas brasileiras, como as resoluções do CONAMA 316/02 (CONAMA, 2002) e a SEMA-PR 16/2014 (SEMA, 2014) (para emissões gasosas do tratamento térmico de resíduos). E para comparação com os limites internacionais foram citadas as resoluções U.S. EPA 40 CFR *part 60 subpart CCCC* (US EPA, 2013) (para as emissões a partir de unidades de incineração de resíduos sólidos comerciais e industriais), a alemã 17.BlmSchV (17.BLMSCHV, 2003) (que limita a emissão atmosférica de processos de combustão de resíduos), e a dinamarquesa, The Danish EPA (THE DANISH EPA, 2002) (que limita a poluição do ar por instalações industriais utilizando resíduos de biomassa como combustível).

Tabela 11 - Emissões de O<sub>2</sub>, medidas e de CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, PAH e BTEX corrigidas para 7% de O<sub>2ref</sub>, coletadas no ponto P1 (localizado depois do combustor).

| Lodos                                   | O <sub>2</sub><br>[%]  | CO <sub>2</sub><br>[%] <sup>a</sup> | CO<br>[mg·Nm <sup>-3</sup> ] <sup>b</sup> | NO <sub>x</sub><br>[mg·Nm <sup>-3</sup> ] <sup>b</sup> | SO <sub>2</sub><br>[mg·Nm <sup>-3</sup> ] <sup>b, i</sup> | BTEX<br>[mgC·Nm <sup>-3</sup> ] <sup>b</sup> | PAH<br>[mg·Nm <sup>-3</sup> ] <sup>b, j</sup> |
|---|------------------------|-------------------------------------|---|--|---|--|---|
| LSAE                                    | 9,49±0,84 <sup>a</sup> | 10,37±0,04                          | 10,14±7,95                                | 319,90±60,86   | 4776,77±980,50  | 2,62.10 <sup>-3</sup> ±9,65.10 <sup>-4</sup> | <LQ   |
| LSAN                                    | 6,97±0,88              | 10,36±0,04                          | 3,59±3,44                                 | 255,13±29,08   | 1825,72±435,88  | 8,94.10 <sup>-3</sup> ±4,64.10 <sup>-3</sup> | <LQ   |
| CONAMA<br>316/02 <sup>d</sup>           | n.a. <sup>c</sup>      | n.a.                                | 125,00                                    | 560,00   | 280,00  | -  | -   |
| SEMA 16/2014 <sup>e</sup>               | n.a.                   | n.a.                                | 125,00                                    | 560,00   | 280,00  | -  | -   |
| 17.BlmSchV<br>(24 h) <sup>f</sup>       | n.a.                   | n.a.                                | 70,00                                     | 280,00   | 70,00   | 14,00  | -   |
| Danish EPA <sup>g</sup>                 | n.a.                   | n.a.                                | n.a.                                      | 560,00   | 560,00  | -  | 0,005   |
| U.S. EPA 40<br>CFR part 60 <sup>h</sup> | n.a.                   | n.a.                                | 196,00                                    | 796,02   | 57,00   | -  | -   |

<sup>a</sup> Concentração média medida e desvio padrão; <sup>b</sup> Concentrações médias corrigidas para O<sub>2ref</sub>=7% e desvio padrão; <sup>c</sup> Não aplicável; <sup>d</sup> CONAMA 316/02, tratamento térmico de resíduos (CONAMA, 2002); <sup>e</sup> 16/2014 (SEMA) limites de emissão em um processo de incineração com vistas ao seu aproveitamento energético (SEMA, 2014); <sup>f</sup> 17.BlmSchV limites para médias diárias (considerando um período de 24 h), combustão de resíduos (17.BlmSchV, 2003); <sup>g</sup> The Danish EPA, combustão de resíduos de biomassa, potência térmica nominal ou igual a 120 kW mas menor que 1 MW (The Danish EPA, 2002); <sup>h</sup> U.S. EPA, incineração de resíduos sólidos (U.S. EPA, 2000); <sup>i</sup> Concentração corrigida para 24 horas de coleta de acordo com a 17.BlmSchV (24 h); <sup>j</sup> Limite de quantificação de 0,1 µg/L.

#### 4.2.1.1 Emissões de CO

Como observado na Tabela 11, as médias das emissões de CO resultantes da combustão dos lodos aeróbio LSAE e anaeróbio LSAN foram menores do que os limites impostos pelas regulamentações Brasileiras e Internacionais. A baixa emissão de CO indica que o processo de combustão realizado em combustor de leito móvel (combustão e pós-combustão) dos lodos e as condições de queima (apresentadas anteriormente na Tabela 5) como, as razões ar/combustível e as temperaturas do reator de combustão ( $704,25 \pm 42,31$  °C para o lodo LSAE e  $762,35 \pm 40,03$  °C para o lodo LSAN) e da câmara de pós-combustão (média de  $1044,22 \pm 101,87$  °C para o lodo LSAE e  $991,08 \pm 59,21$  °C para o lodo LSAN) resultaram na combustão completa dos lodos de esgoto.

#### 4.2.1.2 Emissões de NO<sub>x</sub>

As emissões de NO<sub>x</sub> analisadas durante o processo de combustão dos lodos (ponto P1) estão apresentadas na Tabela 11. As condições de temperatura em que foi realizada a combustão e a pós-combustão dos lodos de esgoto e a quantidade de oxigênio residual (6,9 a 9,4%), demonstram que dificilmente ocorreu à formação de NO-térmico e NO-prompt durante o processo de combustão (OBERNBERGER, BRUNNER, BÄRNTHALER, 2006). Sendo assim, as emissões de NO foram causadas principalmente devido à alta concentração de N (5,88% b.s.) presente na composição do lodo de esgoto. Mesmo com alta concentração de nitrogênio, o processo de combustão do lodo apresentou emissão de NO<sub>x</sub> inferior aos limites permitidos pelas legislações, com excessão da legislação Alemã. A baixa emissão de NO<sub>x</sub> observada na combustão dos lodos é resultado da quantidade de lodo adicionada no combustor, do ar em excesso, e, principalmente da baixa temperatura de queima na primeira câmara de combustão do reator de leito móvel (aproximadamente 700 °C).

O grupo de pesquisa LEMA, em estudos anteriores observaram problemas em relação à alta emissão de NO<sub>x</sub> durante o processo de combustão em reator ciclônico. Em estudo realizado por Virmond et al. (2011) o lodo proveniente do tratamento de efluentes da indústria de carnes, com concentração de 9,24% de N, foi incinerado em um combustor ciclônico. Os autores observaram que além da alta concentração de N no lodo, a temperatura de combustão também influenciou a emissão de NO<sub>x</sub>. Neste estudo, a combustão do lodo

emitiu  $900,0 \text{ mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$  de  $\text{NO}_x$  na temperatura  $1010^\circ\text{C}$ , e quando aumentada a para  $1110^\circ\text{C}$  a concentração foi de  $1727,4 \text{ mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$  de  $\text{NO}_x$ . Para solucionar o problema da emissão de  $\text{NO}_x$ , os autores propuseram realizar a recirculação do gás de exaustão. Bork, (2011) realizou a combustão de lodo de esgoto com concentração de 5,66% de N em temperatura de  $1130^\circ\text{C}$  por meio de um combustor ciclônico. Quando a recirculação do gás de exaustão foi ativada as emissões foram reduzidas de  $3000,0 \text{ mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$  para  $1500,0 \text{ mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$ . Com estes estudos observa-se que mesmo com recirculação do gás a combustão no reator ciclônico emite grande quantidade de  $\text{NO}_x$ .

Portanto, os resultados com baixa emissão de  $\text{NO}_x$  apresentados neste trabalho enfatizam a eficiência do processo do processo de combustão do lodo seguido por pós-combustão do gás de exaustão. Além disso, os custos de tratamento do gás de exaustão são menores, e também não é necessário realizar a recirculação dos gases.

#### 4.2.1.3 Emissões de $\text{SO}_2$

Os resultados apresentados na Tabela 11 mostraram que as emissões de  $\text{SO}_2$  provenientes da combustão dos lodos LSAE e LSAN foram maiores do que os limites estabelecidos pelas legislações. O fator que influenciou a alta emissão de  $\text{SO}_2$  é o alto conteúdo de enxofre presente nos lodos (0,67% para o LSAE e 3,44% para o LSAN) como apresentado na Tabela 7.

A remoção de  $\text{SO}_2$  pode ser realizada com o acréscimo de adsorventes sólidos como o calcário ( $\text{CaCO}_3$ ), dolomita ( $\text{CaCO}_3\cdot\text{MgCO}_3$ ) e cal ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) na câmara de combustão, onde são calcinados e reagem com  $\text{SO}_2$  e  $\text{O}_2$  formando o sulfato de cálcio. Deng *et al.* (2009) realizaram a co-combustão de um lodo de esgoto com carvão em um incinerador de leito fluidizado e adicionaram CaO no reator de combustão em diferentes quantidades. Os autores observaram que as emissões de  $\text{SO}_2$  diminuíram com o aumento da concentração de CaO, de  $2248,1 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  sem adição de CaO, para  $1215,7 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  com adição de  $\text{Ca/S}=2$ , e  $234,0 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  com a adição de  $\text{Ca/S}=4$ . Estes resultados mostraram a eficiência deste adsorvente de baixo custo para remoção de grandes concentrações do poluente  $\text{SO}_2$ .

#### 4.2.1.4 Emissões de BTEX e PAHs

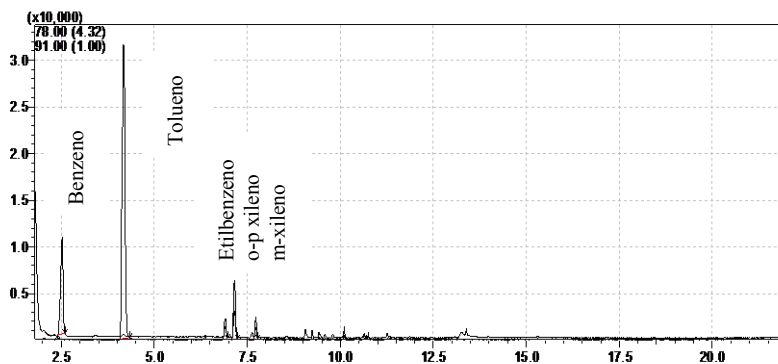
Como pode ser observado na Tabela 11, os valores de médios das concentrações de BTEX expressos em TOC analisados durante o



processo de combustão/secagem dos lodos aeróbio e anaeróbio foram menores do que o limite estabelecido pela regulamentação Alemã (17.BImSchV (24 h)) que é de  $14 \text{ mgC}\cdot\text{Nm}^{-3}$ . Um cromatograma resultante da análise de BTEX proveniente da combustão do lodo LSAN está mostrado na Figura 24. Virmond *et al.* (2011) avaliaram a emissão de BTEX da combustão de lodo proveniente do tratamento de efluentes da indústria de carnes. Os autores observaram que a concentração do poluente BTEX foi  $1,23 \text{ mgC}\cdot\text{Nm}^{-3}$ , valor menor do que o limite estabelecido pela regulamentação Alemã.

Durante o processo de combustão dos lodos LSAE e LSAN, não foram detectados PAHs ou, os mesmos estavam abaixo do limite de quantificação do equipamento utilizado para análise das amostras coletadas na fase gasosa (tubos adsorventes) e na fase particulada (filtros). Em geral, os PAHs não são formados em alta temperatura e quantidade de ar em excesso suficientes para combustão completa do combustível (PENG *et al.*, 2015). Além disso, a ausência de PAHs limita a formação de outros compostos altamente tóxicos como as PCDD/PCDF (LAUNHARDT e THOMA, 2000).

Figura 24 - Cromatograma de análise de uma amostragem de benzeno, tolueno, o-m-xileno e p-xileno provenientes do processo de combustão do lodo LSAN.



#### 4.2.2 Emissões dos processos de combustão e secagem dos lodos de esgoto sanitário

Visando o uso da energia térmica gerada no processo de combustão, o gás de exaustão que sai da combustão dos lodos foi encaminhado para o secador de lodo bruto (80% de umidade), tendo assim, um processo contínuo de geração e uso de energia renovável. As

emissões dos poluentes  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ , BTEX, PAHs, PCDD/PCDF e material particulado formadas do processo global de combustão e secagem foram analisadas no ponto P2 (localizado depois do secador) e os resultados estão apresentados na Tabela 12. Os valores foram corrigidos para concentrações de oxigênio de referência de 7% ( $\text{O}_{2\text{ref}}$ ). Apenas a concentração de  $\text{O}_2$  foi apresentada sem correções.

As concentrações de  $\text{O}_2$  no ponto P2 (Tabela 12) foram maiores se comparadas ao ponto P1 (Tabela 11). Isto ocorreu devido à diluição do gás de exaustão da combustão antes da sua entrada no secador de lodo. A diluição do gás de exaustão foi necessária para diminuir a sua temperatura, possibilitando o seu uso no processo de secagem.

Tabela 12 - Emissões de O<sub>2</sub> medidas e de CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, PAH, BTEX e MP corrigidas para O<sub>2ref</sub> = 7% coletadas no ponto P2 (localizado depois do secador de lodo).

| <b>Lotod</b>                         | <b>O<sub>2</sub></b><br><b>[%]<sup>a</sup></b> | <b>CO<sub>2</sub></b><br><b>[%]<sup>a</sup></b> | <b>CO</b><br><b>[mg·Nm<sup>-3</sup>]<sup>b</sup></b> | <b>NO<sub>x</sub></b><br><b>[mg·Nm<sup>-3</sup>]<sup>b</sup></b> | <b>SO<sub>2</sub></b><br><b>[mg·Nm<sup>-3</sup>]<sup>b</sup></b> |
|--------------------------------------|--|---|--|--|--|
| <b>LSAE</b>                          | 18,31±0,43                                     | 10,34±0,18                                      | 251,21±144,63  | 388,35±39,94   | 4353,40±1531,41  |
| <b>LSAN</b>                          | 17,87±0,40                                     | 10,41±0,24                                      | 315,00±25,50   | 257,27±43,30   | 877,00±541,23  |
| CONAMA 316/02 <sup>d</sup>           | n.a. <sup>c</sup>                              | n.a.  | 125,00   | 560,00   | 280,00   |
| SEMA 16/2014 <sup>e</sup>            | n.a.   | n.a.  | 125,00   | 560,00   | 280,00   |
| 17.BlmSchV (24 h) <sup>f</sup>       | n.a.   | n.a.  | 70,00  | 280,00   | 70,00  |
| Danish EPA <sup>g</sup>              | n.a.   | n.a.  | n.e.   | 560,00   | 560,00   |
| U.S. EPA 40 CFR part 60 <sup>h</sup> | n.a.   | n.a.  | 196,00   | 796,02   | 57,00  |

<sup>a</sup> Concentração média medida e desvio padrão; <sup>b</sup> Concentrações médias corrigidas para O<sub>2ref</sub>=7% e desvio padrão; <sup>c</sup> Não aplicável; <sup>d</sup> CONAMA 316/02, tratamento térmico de resíduos (CONAMA, 2002); <sup>e</sup> 16/2014 (SEMA) limites de emissão em um processo de incineração com vistas ao seu aproveitamento energético (SEMA, 2014); <sup>f</sup> 17.BlmSchV limites para médias diárias (considerando um período de 24 h), combustão de resíduos (17.BlmSchV, 2003); <sup>g</sup> The Danish EPA, combustão de resíduos de biomassa, potência térmica nominal maior ou igual a 120 kW mas menor que 1 MW (The Danish EPA, 2002); <sup>h</sup> U.S. EPA, incineração de resíduos sólidos (U.S. EPA, 2000); Continuação da Tabela na próxima página.

Continuação da Tabela 12.

| Lotods                               | BTEX<br>[mg·Nm <sup>-3</sup> ] <sup>bi</sup> | PAH<br>[mg·Nm <sup>-3</sup> ] <sup>b,j</sup> | MP<br>[mg·Nm <sup>-3</sup> ] <sup>b</sup> | PCDD/PCDF<br>[ng·Nm <sup>-3</sup> ] <sup>b</sup> |
|--------------------------------------|--|--|---|--|
| L <sub>SAE</sub>                     | <LQ  | <LQ  | 640,42±100,61                             | 0,42±0,02  |
| L <sub>SAN</sub>                     | 52,92±12,97                                  | <LQ  | 456,12±123,41                             | 1,80±0,63  |
| CONAMA 316/02 <sup>d</sup>           | -  | -  | 70,00                                     | 0,50   |
| SEMA 16/2014 <sup>e</sup>            | -  | -  | 70,00                                     | 0,50   |
| 17.BlmsSchV (24 h) <sup>f</sup>      | 14,00  | -  | 14,00                                     | 0,14   |
| Danish EPA <sup>g</sup>              | -  | 0,005  | 381,82                                    | 0,10   |
| U.S. EPA 40 CFR part 60 <sup>h</sup> | -  | -  | 70,00                                     | 0,41   |

<sup>a</sup> Concentração média medida e desvio padrão; <sup>b</sup> Concentrações médias corrigidas para  $O_{2ref}=7\%$  e desvio padrão; <sup>c</sup> Não aplicável; <sup>d</sup> CONAMA 316/02, tratamento térmico de resíduos (CONAMA, 2002); <sup>e</sup> 16/2014 (SEMA) limites de emissão em um processo de incineração com vistas ao seu aproveitamento energético (SEMA, 2014); <sup>f</sup> 17.BlmsSchV limites para médias diárias (considerando um período de 24 h), combustão de resíduos (17.BlmsSchV, 2003); <sup>g</sup> The Danish EPA, combustão de resíduos de biomassa, potência térmica nominal maior ou igual a 120 kW mas menor que 1 MW (The Danish EPA, 2002); <sup>h</sup> U.S. EPA, incineração de resíduos sólidos (U.S. EPA, 2000); <sup>i</sup> Concentração corrigida para 24 horas de coleta de acordo com a 17.BlmsSchV (24 h); <sup>j</sup> Limite de quantificação de 0,1 µg/L.

#### 4.2.2.1 Emissões de CO

As emissões de CO resultantes do processo global de combustão e secagem no ponto P2 são apresentadas na Tabela 12. A concentração de CO aumentou comparando às análises realizadas no ponto P1 (Tabela 11). Este aumento da concentração de CO tem como principal origem o processo de secagem do lodo devido à temperatura de entrada (350 °C) do gás de exaustão no secador de lodo. A formação de CO durante a secagem pode ocorrer devido ao início de um processo de combustão lenta, principalmente na área de material seco que entra em contato com o gás quente, onde ocorrem reações de oxidação parcial da matéria orgânica. Este resultado está em acordo com o comportamento térmico dos lodos aeróbio e anaeróbio em atmosfera oxidante, como apresentado nas Figuras 18 e 19, em que a oxidação de compostos presentes nos lodos inicia em temperatura em torno de 200 °C.

As concentrações de CO resultantes da combustão e secagem do lodo LSAE e LSAE foram maiores do que os limites permitidos pelas legislações pertinentes. Desta forma, para que o processo de secagem possa ser realizado com o gás de exaustão da combustão sem emissão de CO, é necessário diminuir a temperatura deste gás antes da sua entrada no secador de lodo.

#### 4.2.2.2 Emissões de NO<sub>x</sub>

De acordo com os resultados apresentados nas Tabela 11 e 12, as emissões de NO<sub>x</sub> provenientes do processo de combustão não sofreram alterações depois de passar pela secagem do lodo. Assim, as emissões de NO<sub>x</sub> emitidas durante a secagem e combustão dos lodos aeróbio e anaeróbio foram menores do que os limites das resoluções Brasileiras e Internacionais, com exceção apenas do limite estabelecido pela legislação alemã (17.BlmSchV). Como descrito anteriormente, as diferenças das concentrações de nitrogênio presentes na composição dos lodos foram responsáveis pelas variações das emissões de NO<sub>x</sub> de cada lodo estudado.

#### 4.2.2.3 Emissões de SO<sub>2</sub>

Os resultados apresentados na Tabela 12 mostraram que as emissões de SO<sub>2</sub> resultantes do processo global de combustão e secagem dos lodos LSAE e LSAE analisadas no ponto P2 foram muito maiores do que os limites estabelecidos pelas legislações. Como descrito

anteriormente, a alta concentração de  $\text{SO}_2$  emitida é proveniente do enxofre presente na composição dos lodos (0,67% para o LSAE e 3,44% para o LSAE).

As emissões de  $\text{SO}_2$  no ponto P2 foram menores quando comparadas as emissões no ponto P1 (Tabela 11). Este comportamento pode ter ocorrido devido a reações entre o dióxido de enxofre e compostos capazes de promover a dessulfurização como, CaO e MgO. No entanto, o decréscimo observado não foi o suficiente para classificar as emissões abaixo dos limites estabelecidos pelas legislações vigentes.

Os resultados da alta concentração de  $\text{SO}_2$  demonstram a necessidade do uso do sistema de dessulfurização do gás de exaustão. Diversos pesquisadores falam a respeito da importância e eficiência do processo de dessulfurização via úmida do gás de exaustão de processos de combustão. Lu *et al.* (2013) realizaram a co-combustão de uma mistura de lodo e carvão com concentração de 0,7% de enxofre. Eles observaram que a adição de calcário no combustor e a aplicação de um sistema de dessulfurização úmida alcali-dulpo do gás de exaustão, foram essenciais na remoção de  $\text{SO}_2$ . Os autores mostraram que a combustão do lodo sem tratamento do gás de exaustão emitiu  $1336,00 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  de  $\text{SO}_2$ , e com aplicação da dessulfurização foi obtido  $15,90 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

Krawczyk, Zajemska e Wyleił (2013) afirmaram que a eficiência do sistema de dessulfurização úmida do gás utilizando absorvente com base de cálcio, como o calcário é de 95%. Este processo gera um produto que pode ter interesse comercial, como gesso, ou somente resíduo com conteúdo elevado de sulfitos, sulfatos e cinzas volantes, que podem ser encaminhado para aterro. Supondo a eficiência sugerida por Krawczyk, Zajemsk e Wyleił (2013) a concentração final de  $\text{SO}_2$  emitida durante a combustão do lodo aeróbio seria de aproximadamente  $217,65 \text{ mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$  e do lodo anaeróbio  $90,55 \text{ mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$ . Se associado também com a adição de calcário na câmara de combustão, as concentrações de  $\text{SO}_2$  poderão ser decrescidas, e assim, menores do que os limites estabelecidos pelas legislações brasileiras e internacionais.

#### 4.2.2.4 Emissões de BTEX e PAH

Emissões de PAHs durante o processo global de combustão e secagem dos lodos LSAE e LSAE estavam abaixo do limite de quantificação do equipamento utilizado para análise das amostras coletadas na fase gasosa (tubos adsorventes) e na fase particulada (filtros).

A concentração de BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-p xileno e m-xileno) expressa em COT, resultante do processo global de combustão e secagem do lodo LSAE foi menor do que o limite de quantificação do equipamento de análise utilizado, como apresentado na Tabela 12. Para o lodo LSAN a concentração de BTEX foi de  $52,92 \pm 12,97 \text{ mgC} \cdot \text{Nm}^{-3}$ , valor acima do limite de  $14 \text{ mgC} \cdot \text{Nm}^{-3}$  estabelecido pela legislação alemã para 24 horas de coleta (17.BImSchV (24 h)). Cabe ressaltar, que a alta concentração analisada durante o processo global de secagem e combustão do lodo anaeróbio LSAN corresponde a  $1,10 \text{ mgC} \cdot \text{Nm}^{-3}$  se considerado apenas o tempo total de amostragem (30 minutos).

As concentrações de benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-p xileno e m-xileno emitidos no processo global de combustão e secagem do lodo LSAN coletadas no ponto P2 da planta piloto, são mostradas na Figura 25. Nesta figura pode ser observado que o etilbenzeno foi o poluente que apresentou a maior concentração, seguido pelo tolueno e benzeno. Entre os BTEX, o benzeno é o composto que representa a maior ameaça, devido ao potencial carcinogênico. Os demais poluentes, tolueno, etilbenzeno e xilenos não são considerados cancerígenos, mas podem provocar irritação nos olhos e vias respiratórias (IARC, 2009).

As baixas emissões de poluentes como BTEX analisadas no ponto P1 (após o combustor) indicam que a combustão de lodo foi completa. Sendo assim, o processo de secagem do lodo bruto utilizando o gás quente da combustão pode ter contribuído para a emissão de BTEX. Fatores como, à alta temperatura secagem e o tempo de contato do lodo seco com o gás quente dentro do secador podem causar à oxidação incompleta de compostos orgânicos do lodo.

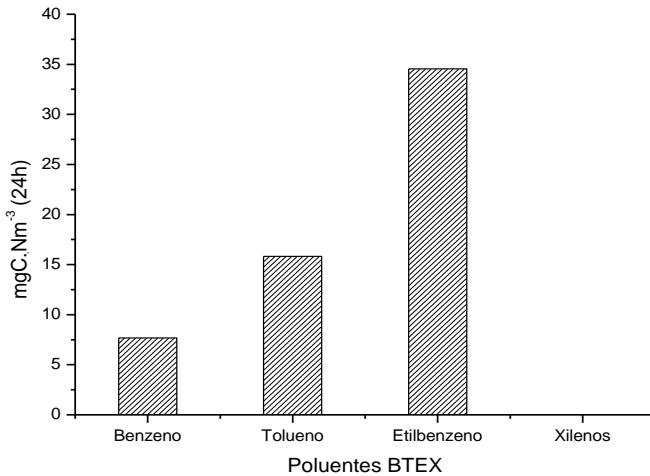
Os compostos orgânicos voláteis, incluindo os BTEX, podem atuar como precursores na formação de PCDD/PCDF. Portanto é necessário aperfeiçoar as condições de todo o processo de combustão e secagem a fim de evitar a emissão de poluentes altamente tóxicos (CHAGGER *et al.*, 2000).

De acordo com Chen *et al.* (2008) a combustão de Madeira com 40% de excesso de ar emite diversos compostos orgânicos voláteis (VOCs) com concentração de até  $3,0 \text{ mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$ , sendo os compostos de maior concentração, o benzeno e tolueno. Os pesquisadores Launhardt e Thoma (2000) observaram emissões de compostos orgânicos voláteis entre  $3,7$  e  $11,0 \text{ mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$  provenientes da combustão de biocombustíveis (palhas de cereais e feno) e resíduos de madeira. Kabir *et al.* (2010) observaram durante a combustão de um carvão utilizado para churrasco a

emissões dos seguintes compostos e concentrações: tolueno (116,0 ppb), benzeno (98,7 ppb), etilbenzeno (22,7 ppb) e *m,p*-xileno (20,7 ppb).

Para remoção de compostos como os BTEX pode ser usada a técnica de sorção regenerativa, em que os compostos voláteis são adsorvidos em um leito de carvão ativado, zeólita, polímero ou combinação destes. E também, a oxidação biológica (biofiltros), em que micro-organismos oxidam os compostos orgânicos voláteis e usam como uma fonte nutricional (STASIULAITIENE *et al.*, 2015).

Figura 25 - Concentração de BTEX corrigida a 7%  $O_{2ref}$ , proveniente do processo global de combustão e secagem do lodo LSAN, considerando um período de 24 horas.



#### 4.2.2.5 Emissões de material particulado (MP)

Durante o processo global de combustão e secagem dos lodos LSAE e LSAN, a concentração de material particulado (partículas de  $i$  metro  $\geq 0,3 \mu\text{m}$ ) emitida foi alta e maior do que os limites permitidos, como mostrado na Tabela 12. Em relação à emissão de material particulado, deve ser levado em conta que durante os testes de combustão não foi utilizado sistemas de tratamento dos gases, como por exemplo, lavador de gases, precipitador eletrostático e dessulfurizador.

A presença de material particulado em alta concentração analisada durante a combustão e secagem dos lodos LSAE e LSAN pode ter fornecido locais para as reações catalíticas de formação de PCDD/PCDF (LOPES *et al.*, 2009). Launhardt *et al.* (2000) observaram



que o aumento das emissões de PCDD/PCDF ocorre paralelamente ao aumento das emissões de particulados. A remoção das partículas presentes no gás de combustão pode ser realizada por meio da sua deposição em uma superfície utilizando ciclones, precipitador eletrostático e lavadores úmidos (SINGH e SHUKLA, 2014).

#### 4.2.2.6 Emissões de PCDD/PCDF

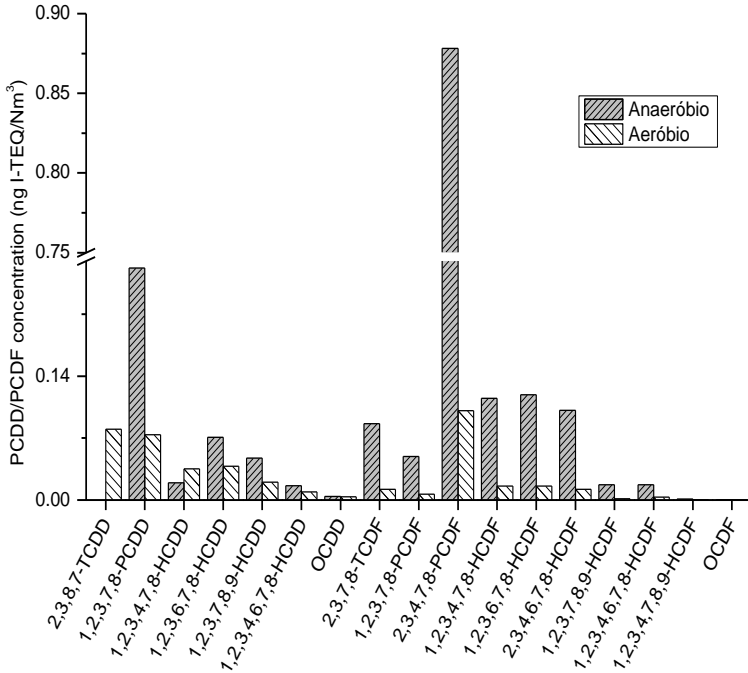
Os gases de exaustão resultantes do processo global de combustão e secagem do lodo aeróbio LSAE e anaeróbio LSAE analisados no ponto P2 (localizado depois do secador de lodo) foram analisados quanto a emissões de dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDD) e dibenzofuranos policlorados (PCDF). As emissões foram corrigidas a oxigênio de referência 7% ( $O_{2ref}$ ) e expressas em  $ng\ I-TEQ \cdot Nm^{-3}$ , sendo que a unidade I-TEQ é definida como o cálculo da concentração de cada congêneres PCDD/PCDF multiplicado pelos fatores de toxicidade equivalente internacional (I-TEF). Os somatórios das emissões de PCDD/PCDF estão apresentados na Tabela 12 e as concentrações de cada congêneres é mostrada na Figura 26.

O processo de combustão do lodo LSAE em reator de leito móvel seguido pela secagem de lodo bruto apresentou emissão de PCDD/PCDF ( $0,42 \pm 0,02\ ng\ I-TEQ \cdot Nm^{-3}$ ) menor do que o limite de  $0,5\ ng\ I-TEQ \cdot Nm^{-3}$  permitido pelas legislações do CONAMA 316/02 e SEMA 16/2014. O lodo LSAE apresentou emissão de PCDD/PCDF ( $1,80 \pm 0,63\ ng\ I-TEQ \cdot Nm^{-3}$ ) superior ao limite permitido pelas legislações pertinentes.

A elevada emissão de PCDD/PCDF resultante da combustão e secagem do lodo LSAE é causada principalmente devido ao alto conteúdo de cloro presente neste lodo (0,40%), enquanto o lodo LSAE apresenta 0,21% de cloro em sua composição. PCDD/PCDF não podem ser formadas sem a presença de cloro no combustível (HATANAKA, IMAGAWA E TAKEUCHI, 2000). Os precursores cloroaromáticos e as PCDD/PCDF podem ser sintetizadas por meio da síntese “e novo” a partir de reações gás-sólido e sólido-sólido entre partículas de carbono, ar, umidade, cloro e a presença de um catalisador metálico (exemplo: cobre) (ZHOU *et al.*, 2015; STANMORE, 2004). Estas reações podem ter sido favorecidas durante o processo de secagem do lodo realizado com o gás de exaustão da combustão. Neste ambiente, além da presença do cloro e cobre que compõe o lodo havia alta concentração de material particulado. Além disso, a temperatura do gás de exaustão (350 °C) na entrada no secador é indicada como temperatura

crítica de formação de PCDD/PCDF (KULKARNI, CRESPO e AFONSO, 2008).

Figura 26- Concentração de PCDD/PCDF corrigida a 7%  $O_{2ref}$ , proveniente dos processos de combustão e secagem de lodo integrados.



Contudo, a alta concentração de  $SO_2$  no gás de combustão pode ter causado inibição da formação de PCDD/PCDF. Dois principais mecanismos podem ser sugeridos para inibição de PCDD/PCDF pelo  $SO_2$ . O primeiro, o  $SO_2$  reage com o cloreto de cobre para formar  $CuSO_4$  que possui menor atividade catalítica (RYAN *et al.*, 2006). O segundo, o  $SO_2$  pode afetar as reações de Deacon, reduzindo o  $Cl_2$  em alta temperatura, para  $HCl$  que é menos ativo do que o  $Cl_2$  nas reações de cloração de precursores aromáticos (ZHOU *et al.*, 2015). Portanto, a menor concentração de PCDD/PCDF emitida durante a secagem e combustão do lodo LSAE pode ser associada à alta concentração de  $SO_2$  emitida por este lodo, enquanto que o lodo anaeróbio emitiu menor concentração de  $SO_2$ .

De acordo com a Figura 26, pode ser observado que as maiores contribuições para o total de PCDD/PCDF são provenientes dos

congêneres 2,3,4,7,8-PentaCDF (31,86% e 48,67% para os lodos aeróbio e anaeróbio, respectivamente) e 1,2,3,7,8-PentaCDD (15,34% e 14,52% para os lodos aeróbio e anaeróbio, respectivamente). Os congêneres 1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF e OctaCDF apresentaram as menores contribuições para o total de PCDD/PCDF. O 2,3,7,8-TCDD é o congêneres de maior toxicidade (I-TEF: 1) e não foi encontrado nas emissões da secagem e combustão do lodo anaeróbio LSAN, enquanto que para o lodo LSAE a contribuição foi de 18% em relação ao total de PCDD/PCDF.

Para diminuir ou até mesmo eliminar as emissões de PCDD/PCDF é necessário utilizar compostos que possam inibir a formação de PCDD/PCDF tanto pela remoção de Cl ou pela perturbação de catalisadores metálicos. Para tanto, podem ser utilizados compostos inibidores como os sulfurosos (sulfeto de hidrogênio, sulfeto de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ), S no combustível e outros), inibidores contendo nitrogênio (uréia, hidróxido de amônia) e inibidores alcalinos ( $\text{CaO}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) (OOI e LU, 2011). Os inibidores de formação de PCDD/PCDF como  $\text{CaO}$  ou  $\text{CaCO}_3$  são frequentemente utilizados. Neste caso, os precursores das dioxinas são absorvidos pelo  $\text{CaO}$ , assim a formação de PCDD/PCDF será inibida. Além disso, o  $\text{CaO}$  pode também absorver  $\text{HCl}$  e impedir a formação de  $\text{Cl}_2$  a partir de  $\text{HCl}$ .

Deng *et al.* (2009) realizaram a combustão de um lodo de esgoto com alto teor de enxofre em um incinerador de leito fluidizado. Carvão e óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) foram adicionados durante os testes de combustão dos lodos. Os resultados indicaram altas emissões de PCDD/PCDF ( $8996,0 \text{ pg/m}^3$ ) durante a mono-combustão de lodo. No caso da co-combustão com carvão, as emissões de PCDD/PCDF foram mais baixas ( $1536,46 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ ). A co-combustão com adição de  $\text{CaO}$  ( $\text{Ca/S}=2$ ) as emissões foram de  $856,23 \text{ pg/m}^3$ , e com a adição de ( $\text{Ca/S}=4$ ) a emissão de PCDD/PCDF  $290,0 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Isto indica que o  $\text{CaO}$  foi eficiente na inibição da formação das PCDD/PCDF.

Lu *et al.* (2013) analisaram as emissões gasosas provenientes de um sistema que combinou a secagem de lodo e co-combustão de lodo com carvão. Após a secagem e combustão os gases passaram por um sistema de limpeza composto por um precipitador eletrostático e um sistema de dessulfurização. A emissão de PCDD/PCDF proveniente da co-combustão foi de  $0,023 \text{ ng I-TEQ}\cdot\text{Nm}^{-3}$ . Valor que está abaixo dos limites das legislações. Os resultados mostraram que o sistema de secagem e co-combustão associado à limpeza dos gases é eficiente no controle de poluentes, sendo um modo viável para o tratamento em grande escala de lodo de esgoto.

### 4.3 CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA DO LODO DE ESGOTO

O estudo apresentado nesta seção constitui uma etapa complementar ao trabalho apresentado nas seções anteriores, e foi realizado durante estágio de doutorado no exterior no período de maio a setembro de 2014 na Ostbayerischen Technischen Hochschule Amberg-Weiden por meio do programa “Estágio e Doutorado Sanduíche no Exterior – PDSE/CAPES”. As atividades e pesquisas foram realizadas sob orientação do Prof. Dr. Dr.-Ing. Franz Bischof.

Durante o estágio de doutorado no exterior foi avaliada a tecnologia da carbonização hidrotérmica (HTC) de lodo de esgoto sanitário. Esta tecnologia ainda não é estudada no Brasil e tem como objetivo melhorar as características físico-químicas do lodo de esgoto de esgoto sanitário, além de outros resíduos, para posterior uso na geração de energia.

O processo de carbonização hidrotérmica (HTC) foi realizado com dois lodos de esgoto denominados, lodo alemão aeróbio (LAAE) e o outro lodo alemão anaeróbio (LAAN). Os resultados obtidos em relação às características dos lodos e dos produtos obtidos após a HTC dos lodos estão apresentados nos itens a seguir.

#### 4.3.1 Caracterizações dos lodos de esgoto e dos hidrochars

As análises de caracterização dos lodos aeróbio LAAE e anaeróbio LAAN e dos *hydrochars* formados em diferentes condições reacionais de HTC (temperaturas de 200, 230 e 260 °C e tempo de 1, 2, 3 e 4 horas) para cada lodo estudado, estão apresentados nas Tabelas 13 e 14, respectivamente.

Durante o processo de carbonização hidrotérmica (HTC), os conteúdos de matéria volátil (MV) dos lodos de esgoto aeróbio LAAE e anaeróbio LAAN decresceram com o aumento da temperatura de HTC (200 °C para 260 °C), como mostrado nas Tabelas 13 e 14.

A redução do conteúdo de MV pode ser atribuída às reações químicas de desidratação e decarboxilação que ocorrem durante o processo de HTC. Nestas reações ocorre a eliminação de grupos hidroxila e degradação de grupos carboxila e carbonila e liberando CO<sub>2</sub> e CO (REZA *et al.*, 2014; FUNKE e ZIEGLER, 2010). Os conteúdos de cinzas dos lodos LAAE e LAAN após carbonização hidrotérmica aumentaram devido à perda de matéria volátil (HE; GIANNIS; WANG, 2013).

Tabela 13- Propriedades químicas de lodo LAAE e dos hidrochars produzidos por carbonização hidrotérmica em diferentes temperaturas (200 a 260 °C) e tempos de reação (1 a 4 horas).

| Amostras               | Temp. [°C] | Matéria Volátil [%, b.s.] | Cinzas [%, b.s.] | Carbono Fixo [%, b.s.] | PCS <sup>b</sup> [MJ·kg <sup>-1</sup> ] |
|------------------------|------------|---------------------------|------------------|------------------------|---|
| Lodo LAAE <sup>a</sup> | -          | 61,91                     | 26,11            | 12,40                  | 15,73                                   |
| HTC-1h                 | 200        | 42,37                     | 48,57            | 9,08                   | 14,51                                   |
| HTC-2h                 |            | 44,32                     | 43,72            | 11,95                  | 14,89                                   |
| HTC-3h                 |            | 42,52                     | 47,19            | 10,29                  | 12,33                                   |
| HTC-4h                 |            | 40,67                     | 48,66            | 10,66                  | 14,25                                   |
| HTC-1h                 | 230        | 40,76                     | 47,43            | 11,81                  | 16,21                                   |
| HTC-2h                 |            | 39,34                     | 46,15            | 14,68                  | 17,21                                   |
| HTC-3h                 |            | 40,87                     | 47,17            | 11,96                  | 16,09                                   |
| HTC-4h                 |            | 40,87                     | 47,03            | 12,10                  | 17,14                                   |
| HTC-1h                 | 260        | 39,53                     | 48,28            | 11,77                  | 16,38                                   |
| HTC-2h                 |            | 37,74                     | 48,72            | 13,53                  | 16,64                                   |
| HTC-3h                 |            | 36,45                     | 49,39            | 14,57                  | 17,21                                   |
| HTC-4h                 |            | 42,28                     | 47,62            | 10,10                  | 15,55                                   |

<sup>a</sup>LAAE: lodo de esgoto alemão aeróbio bruto; <sup>b</sup>PCS - poder calorífico superior.

Tabela 14 - Propriedades químicas de lodo de esgoto LAAN e dos hidrochars produzidos por carbonização hidrotérmica em diferentes temperaturas (200 a 260 °C) e tempos de reação (1 a 4 horas).

| Amostras               | Temp. [°C] | Matéria Volátil [%, b.s.] | Cinzas [%, b.s.] | Carbono Fixo [%, b.s.] | PCS <sup>b</sup> [MJ·kg <sup>-1</sup> ] |
|------------------------|------------|---------------------------|------------------|------------------------|---|
| Lodo LAAN <sup>a</sup> | -          | 46,48                     | 45,16            | 8,35                   | 11,01                                   |
| HTC-1h                 | 200        | 34,74                     | 58,34            | 7,14                   | 8,31                                    |
| HTC-2h                 |            | 34,24                     | 58,14            | 7,61                   | 10,05                                   |
| HTC-3h                 |            | 31,91                     | 59,89            | 6,68                   | 9,20                                    |
| HTC-4h                 |            | 32,71                     | 59,23            | 8,05                   | 10,19                                   |
| HTC-1h                 | 230        | 31,31                     | 60,57            | 8,20                   | 9,67                                    |
| HTC-2h                 |            | 30,91                     | 60,56            | 8,51                   | 10,39                                   |
| HTC-3h                 |            | 30,62                     | 60,68            | 8,69                   | 7,84                                    |
| HTC-4h                 |            | 31,27                     | 60,14            | 8,59                   | 10,10                                   |
| HTC-1h                 | 260        | 26,42                     | 64,90            | 8,67                   | 9,68                                    |
| HTC-2h                 |            | 27,79                     | 64,21            | 7,99                   | 10,12                                   |
| HTC-3h                 |            | 25,93                     | 67,77            | 6,29                   | 9,50                                    |
| HTC-4h                 |            | 25,42                     | 67,32            | 7,25                   | 9,95                                    |

<sup>a</sup>LAAN: lodo de esgoto alemão anaeróbio bruto; <sup>b</sup>PCS - poder calorífico superior.

O conteúdo de carbono fixo (CF) do lodo LAAE após carbonização hidrotérmica aumentou de 12,40% para aproximadamente 14,60% nas condições de HTC-2h/230 °C e HTC-2h/260 °C, como apresentado na Tabela 13. O aumento do conteúdo de CF pode ser atribuído à liberação da matéria volátil e conversão de massa durante a HTC. No entanto, de acordo com um breve balanço de massa, a perda de MV (cerca de 36,0%) foi maior do que o aumento de CF (cerca de 18,0%). Isto indica que a MV também pode ter sido convertida em outros produtos, tais como líquidos e CO<sub>2</sub>.

Os *hydrochars* obtidos nas reações de HTC-2h/230 °C e HTC-2h/260 °C do lodo LSAE apresentaram maior facilidade de desaguamento. O desaguamento é melhorado em condições hidrotérmicas devido à baixa viscosidade da água, destruição de estruturas coloidais e menor quantidade de grupos funcionais hidrofílicos (FUNKE e ZIEGLER, 2010). Estes fatores contribuem para a moldagem do hidrochar em pellets de alta densidade, para posterior uso como combustível (KIM; LEE e PARK, 2014).

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 13, o poder calorífico do lodo de esgoto aeróbio (LAAE) aumentou de 15,73 MJ·kg<sup>-1</sup> para 17,21 MJ·kg<sup>-1</sup> após a carbonização hidrotérmica nas condições de HTC-2h/230 °C e HTC-3h/260 °C. O aumento do poder calorífico do lodo após carbonização hidrotérmica está fortemente ligado ao alto conteúdo de carbono fixo. Os valores de poder calorífico do lodo LSAE após a carbonização nas condições de HTC-2h/230 °C e HTC-3h/260 °C são semelhantes ao da serragem de madeira (PCS: 17,78 MJ·kg<sup>-1</sup>), que é um dos principais combustíveis utilizado para produção de energia térmica (VIRMOND *et al.* 2011), demonstrando que a carbonização hidrotérmica é uma tecnologia que pode melhorar as características do lodo de esgoto visando o aproveitamento energético deste resíduo.

O lodo anaeróbio LAAN não apresentou aumento de poder calorífico e carbono fixo após a carbonização hidrotérmica, como apresentado na Tabela 14. O lodo anaeróbio é característico por apresentar baixa concentração de matéria orgânica e alta quantidade de cinzas, devido à grande produção de biogás durante a digestão anaeróbia.

### 4.3.3 Comportamento termogravimétrico em atmosfera oxidante

Como mostrado nos resultados anteriores de caracterização, a carbonização hidrotérmica do lodo aeróbio LAAE em 230 °C durante 2 horas apresentou o maior potencial para geração de energia devido ao aumento do poder calorífico e carbono fixo. Desta forma, o comportamento térmico em atmosfera oxidante (combustão) do lodo de esgoto aeróbio bruto e do *hidrochar* aeróbio (HTC-2h/230 °C) foram avaliados por meio das curvas de perda de massa (TG), taxas de perda de massa (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) e resultados são mostrados nas Figuras 27 e 28. A curva de TG em atmosfera oxidante do lodo LAAE, foi dividida em três estágios baseados na temperatura como mostrado na Figura 27. O primeiro estágio ocorre entre as temperaturas de 40 a 158 °C com perda de massa de 4,91% e corresponde à perda de umidade. A perda de massa devido à desidratação também pode ser observada no início da curva de DTG e no pico endotérmico da curva de DTA.

O segundo estágio da TG (Figura 27) corresponde à liberação dos voláteis que ocorre em duas etapas, nas faixas de 158-334 °C e 334-503 °C, com perda de massa de 52,25%. A perda de massa em duas etapas durante o segundo estágio pode ser atribuída primeiramente à decomposição e liberação de voláteis de compostos orgânicos de estruturas menores, e posteriormente, de compostos orgânicos complexos (BARNETO *et al.*, 2009). Essas duas etapas são identificadas na curva de DTG através de dois picos que possuem taxas máximas de perda de massa 0,53 mg·min<sup>-1</sup> em 275 °C e 0,70 mg·min<sup>-1</sup> em 525 °C. No terceiro estágio da TG ocorreu a perda de massa de 14,0% correspondente à combustão do carbono fixo na faixa de 503-630 °C. Devido à alta quantidade de matéria volátil, a combustão do char ocorre juntamente com a liberação dos voláteis.

Por meio da curva de DTA (Figura 27), pode ser observado um pequeno pico endotérmico a 100 °C e dois picos exotérmicos a 308 °C e 527 °C. O pico endotérmico refere-se à quantidade de energia absorvida pela umidade residual. E os dois picos exotérmicos referem-se à energia liberada durante a decomposição de matéria orgânica, tais como carboidratos, lípidos e proteínas presentes no lodo liberando energia (ZAO *et al.*, 2013; SILVA *et al.*, 2012).

O lodo aeróbio LAAE depois de passar pelo tratamento de HTC na condição de 230 °C/2horas diminuiu a quantidade de matéria volátil e aumentou o conteúdo de carbono fixo. Estas mudanças promoveram a

menor transição entre os picos de perda de massa, sugerindo que o hidrochar tornou-se estável, como mostrado no perfil de DTG na

Figura 28. He, Giannis e Wang (2013) observaram o mesmo comportamento durante a combustão de *hidrochars* obtidos em diferentes tempos de HTC.

Figura 27- Perfil termogravimétrico TG, DTG, e DTA em atmosfera oxidante para o lodo aeróbio bruto LAEE.

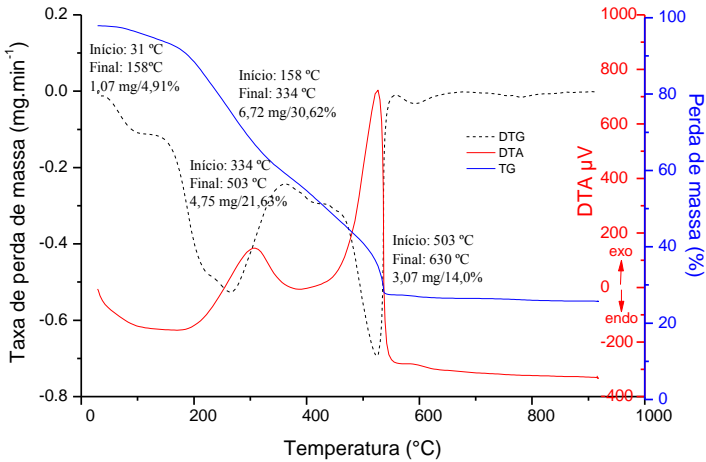
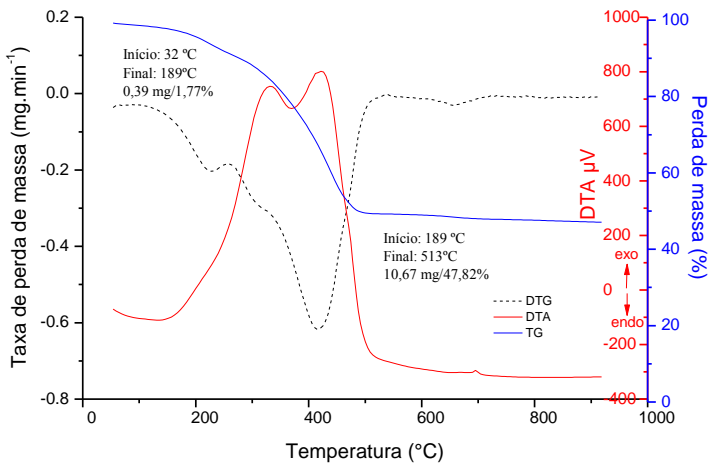


Figura 28 - Perfil termogravimétrico TG, DTG, e DTA em atmosfera oxidante para o hidrochar aeróbio obtido por HTC em 230 °C e 2 horas de reação.





A curva de TG apresenta uma grande faixa de perda de massa entre 189 °C e 513 °C com perda de 47,82% de massa. E o perfil de DTG apresenta um pico de temperatura em 415 C e taxa máxima de perda de massa de 0,62 mg·min<sup>-1</sup>. A curva de DTA apresenta os dois picos exotérmicos, indicando a alta energia liberada durante o processo de combustão. Pode se observar que o hidrochar aeróbio perde menor quantidade de massa (47%) se comparado ao lodo aeróbio (67%). Este comportamento pode ser atribuído à perda de matéria volátil e formação de cinzas durante o processo de carbonização hidrotérmica do lodo.

#### 4.3.4 Análise da composição do resíduo líquido após HTC

A água tem papel significativo em processos de HTC atuando como um solvente e reagente. O resíduo líquido após HTC geralmente contém uma elevada carga de compostos orgânicos e inorgânicos e pode ser utilizado para adubação de solos agrícolas (SAETA e TIPPAYAWONG, 2013), ou retornar para tratamento anaeróbio ou aeróbio do esgoto. As concentrações de DQO, COT, pH e dos nutrientes nitrogênio e fosfato presentes no resíduo líquido resultante do processo de HTC em temperaturas de 200, 230 e 260 °C e 2 horas de contato para os lodos aeróbio LAE e anaeróbio LAAN estão mostradas nas Figuras 29 e 30, respectivamente.

Figura 29 – Análise de TOC, DQO e pH do resíduo líquido da HTC -2 horas de reação e temperaturas de 200, 230 e 260 °C) do lodo aeróbio LAE (esquerda) e lodo anaeróbio LAAN (direita).

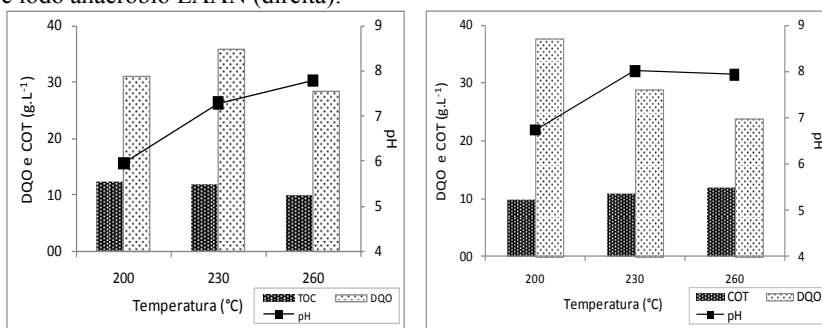
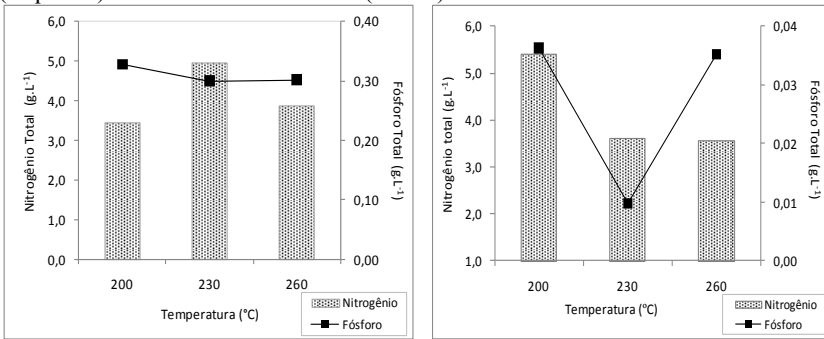


Figura 30 – Análise de Nitrogênio e Fósforo Total do resíduo líquido da HTC-2horas de reação e temperaturas de 200, 230 e 260 °C do lodo aeróbio LAEE (esquerda) e lodo anaeróbio LAAN (direita).



As concentrações de DQO dos resíduos líquidos provenientes da carbonização hidrotérmica do lodo aeróbio variaram entre 28,4 a 35,7 g·L<sup>-1</sup> e para o lodo anaeróbio de 23,74 a 37,68 g·L<sup>-1</sup>, como mostrado na Figura 29. As concentrações de TOC dos resíduos líquidos provenientes da carbonização hidrotérmica do lodo aeróbio variaram entre 10,0 a 12,2 g·L<sup>-1</sup> e para o lodo anaeróbio 9,8 a 11,9 g·L<sup>-1</sup>, conforme mostrado na Figura 30. Concentrações semelhantes de DQO (31,46-53,00 g·L<sup>-1</sup>) foram observadas por Escala *et al.* (2013) após a HTC de resíduos sólidos orgânicos e de lodos estabilizados (processo aeróbio e anaeróbio) e não estabilizados. Estas concentrações de DQO e COT são consideradas altas e o uso do resíduo líquido em adubação agrícola tornou-se inviável devido ao forte odor. Assim, a maneira mais adequada de uso deste resíduo é a degradação em processos anaeróbio ou aeróbio de digestão. Ranke *et al.* (2009) confirmaram que 85% dos componentes orgânicos dissolvidos na fase líquida foram biodegradados utilizando processo aeróbio.

Durante a carbonização hidrotérmica dos lodos foi observado o aumento do pH com o aumento de temperatura. Os valores baixos de pH podem ter ocorrido devido à decomposição de polissacarídeos e lipídeos que produzem ácidos fracos, enquanto a degradação das proteínas libera grupos funcionais de aminas, resultando em um aumento da alcalinidade (WANG e LI, 2014). Quanto aos nutrientes presentes na fase líquida resultante da HTC foram observadas altas concentrações de Nitrogênio Total, enquanto que para o Fósforo Total os valores foram baixos. O aumento da temperatura não aumentou a recuperação de nutrientes.

## 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Os dados de caracterização dos lodos de esgoto sanitário aeróbio LSAE e anaeróbio LSAN, bem como a avaliação das emissões gasosas geradas na combustão e secagem destes resíduos, mostraram que o lodo aeróbio possui maior potencial para geração de energia renovável. A combustão do lodo aeróbio LSAE demonstrou ser um processo atraente e viável devido à baixa emissão dos poluentes altamente tóxicos como, BTEX, PAH e PCDD/PCDF, enquanto que o lodo de esgoto LSAN apresentou emissões superiores aos limites permitidos pela legislação do CONAMA. Assim, os objetivos propostos para esta tese foram alcançados produzindo resultados com relevantes contribuições para a área de energia e meio ambiente. A seguir encontram-se elencadas as conclusões derivadas de cada etapa desse trabalho:

Da caracterização dos lodos de esgoto sanitário:

- O lodo de esgoto aeróbio avaliado nesse trabalho apresentou alto poder calorífico, o que viabiliza a sua utilização no processo de combustão.
- O lodo aeróbio LSAE apresentou maior teor de matéria volátil e carbono fixo e baixa concentração de cinzas quando comparado ao lodo anaeróbio LSAN. Este comportamento é atribuído aos diferentes sistemas de digestão (aeróbia e anaeróbia) utilizados no tratamento dos esgotos sanitários (os quais geraram os lodos em estudo);
- Metais pesados, PAHs e PCDD/PCDF foram detectados em baixas concentrações na amostra sólida do lodo LSAE. Por outro lado, o lodo LSAN apresentou alta concentração de PAHs, limitando o uso deste resíduo para adubação agrícola;
- A partir dos resultados de termogravimetria, foi possível prever o comportamento térmico dos lodos de esgoto e determinar parâmetros importantes para os testes em escala piloto (temperaturas inicial e final do processo de combustão).

Do processo de combustão dos lodos de esgoto sanitário:

- As concentrações de CO, NO<sub>x</sub> e BTEX emitidas no processo de combustão dos lodos de esgoto foram menores do que o limite da legislação pertinente, demonstrando a eficácia do combustor de

leito móvel e dos parâmetros operacionais adotados (temperatura, razão Ar/combustível e excesso de ar). A não detecção de PAHs nos gases de exaustão também é um indicativo da qualidade do processo de combustão;

- As emissões de  $\text{SO}_2$  e  $\text{NO}_x$  observadas na combustão dos lodos de esgoto devem-se à presença de enxofre e nitrogênio na composição deste resíduo.

Do processo global de combustão e secagem dos lodos de esgoto sanitário:

- A emissão de PCDD/PCDF resultante do processo global de combustão e secagem do lodo LSAE ( $0,42 \text{ ng I-TEQ}\cdot\text{Nm}^{-3}$ ) foi menor do que o limite estabelecido pela legislação pertinente, e as emissões de BTEX e PAHs não foram detectadas ou estão abaixo do limite de detecção do equipamento utilizado. Esses resultados viabilizam o uso deste resíduo como uma fonte alternativa de energia;
- Para o lodo LSAN, a emissão de PCDD/PCDF ( $1,80 \text{ ng I-TEQ}\cdot\text{Nm}^{-3}$ ) resultante do processo global foi maior do que o limite estabelecido pela legislação pertinente. Este resultado é devido à alta quantidade de cloro na composição deste lodo à baixa emissão de  $\text{SO}_2$ , que atua como inibidor;
- A secagem do lodo bruto realizada com o gás de exaustão da combustão do lodo seco ocasionou um aumento nas emissões de CO e BTEX devido à oxidação parcial da matéria orgânica em temperaturas em torno de  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Da carbonização hidrotérmica (HTC) dos lodos de esgoto sanitário:

- Após a carbonização hidrotérmica, o lodo de esgoto aeróbio LAEE apresentou facilidade de desaguamento e maceração, aumento do poder calorífico e, principalmente, aumento do carbono fixo. Estas características tornam o lodo aeróbio tratado por esse processo uma matéria-prima com grande potencial para a geração de energia;
- O lodo anaeróbio LAAN não apresentou aumento do poder calorífico e do carbono fixo após carbonização hidrotérmica devido à sua baixa quantidade de matéria orgânica.

Das sugestões para trabalhos futuros:

- Para tornar o processo de combustão de lodo anaeróbio viável do ponto de vista ambiental, deve-se garantir o controle e diminuição das emissões de SO<sub>2</sub>, PCDD/PCDF e material particulado nos gases de exaustão deste processo. Com o objetivo de reduzir tais emissões, o sistema descrito nesse trabalho pode ser aprimorado pela adição de compostos absorventes (como carbonato de cálcio) na câmara de combustão e pelo uso de sistemas de limpeza de gases (como dessulfurizador e precipitador eletrostático, filtro de mangas, ciclones, leito de carvão ativado e/ou zeólitas e degradação de compostos orgânicos por plasma);
- A aplicação de lodo de esgoto no processo de co-combustão com biomassa (com baixo conteúdo de enxofre e cloro em sua composição) pode ser uma maneira de diminuir as emissões gasosas, bem como aumentar o uso de resíduos para geração de energia renovável.
- Por fim, o combustor piloto de leito móvel pode ser também aplicado no processo de pirólise de diversos tipos de resíduos de forma a avaliar os produtos combustíveis gerados (bio-óleo, *char* e gases de exaustão) e viabilizar o aproveitamento destes resíduos como fonte alternativa de energia.



## 6 REFERÊNCIAS

17.BlmSchV – Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes: Immissionsschutzgesetzes. Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen (17ª Regulamentação para o Cumprimento da Lei Federal Alemã de Controle das Emissões: Regulamentação sobre a combustão e co-combustão de resíduos e materiais combustíveis semelhantes), **17.BlmSchV**, Bundesanzeiger, Bonn/Alemanha, de 14 de Agosto de 2003.

ABBALLE, A.; BARBIERI, P.G.; DI DOMENICO, A.; GARATTINI, S.; IACOVELLA, N.; INGELIDO, A.M.; MARRA, V.; MINIERO, R.; VALENTINI, S.; DE FELIP, E., Occupational exposure to PCDDs, PCDFs, and PCBs of metallurgical workers in some industrial plants of the Brescia area, northern Italy. **Chemosphere**. 90, 49-56, 2013.

AGRAFIOTI, E.; BOURAS, G.; KALDERIS, D.; DIAMADOPOULOS, E. Biochar production by sewage sludge pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 101, p. 72-78, 2013.

ALTARAWNEH, M.; DLUGOGORSKI, B.Z.; KENNEDY, E.M.; MACKIE, J.C. Mechanisms for formation, chlorination, dechlorination and destruction of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/PCDFs). **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 35, p. 245-274, 2009.

ALVES, C.; PIO, C.; GOMES, P. Determinação de hidrocarbonetos voláteis e semi-voláteis na atmosfera. **Química Nova**, v. 29, n. 3, p. 477-488, 2006.

ATIENZA-MARTÍNEZ, M., FONTS, I., ÁBREGO, J., CEAMANOS, J., GEA, G., Sewage sludge torrefaction in a fluidized bed reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 222, p. 534-545, 2013.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR – 12019**: Efluentes Gasosos em Dutos e Chaminés de Fontes Estacionárias –Determinação de Material Particulado.

**ASTM. D5373**. American Society for Testing and Material: Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal and Coke. 2008.

**ASTM. E1131**. Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry. 2003.

**ASTM D3683**. American Society for Testing and Material: Standard test method for trace elements in coal and coke ash by atomic absorption. Annual Book of ASTM Standards, 2011.

BARNETO, A.G.; CARMONA, J.C.; ALFONSO, J.E.M.; BLANCO, J.D. Kinetic models based in biomass components for the combustion and pyrolysis of sewage sludge and its compost. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 86, p. 108-114, 2009.

BASTOS, L. **Dessulfurização de efluentes gasosos-análise e avaliação de desempenho**. Dissertação de mestrado, Universidade de Aveiro, 2011.

BIGNAL, K.L.; LANGRIDGE, S.; ZHOU, J.L. Release of polycyclic aromatic hydrocarbons, carbon monoxide and particulate matter from biomass combustion in a wood-fired boiler under varying boiler conditions. *Atmospheric Environment*, v. 2, p. 8863-8871, 2008.

BORK, J.A. **Caracterização e avaliação das emissões dos uso de lodo sanitário seco como combustível em combustor ciclônico (dissertação de mestrado)**. Departamento de Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011. 147 p.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente – **CONAMA. Resolução 382**, de 26 de dezembro de 2006. Estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas. Diário Oficial da União (DOU) nº de 2 de janeiro de 2007, Seção 1, pp. 131-137. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=520>. Acesso em: Dezembro 2012.



BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente – **CONAMA. Resolução 316**, de 29 de outubro de 2002. Dispõe sobre procedimentos e critérios para o funcionamento de sistemas de tratamento térmico de resíduos. Diário Oficial da União (DOU) n° 224, de 20 de novembro de 2002, Seção 1, pp. 92-95.

Disponível em:

<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=338>. Acesso em: Dezembro 2012.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente – **CONAMA. Resolução 375**, de 29 de agosto de 2006. Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. Diário Oficial da União (DOU) n° 167, de 30/08/2006, p. 141-146. Disponível em:

<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=506>. Acesso em: Dezembro 2012.

BRAUN, S.; APPEL, L.G.; SCHMAL, M. A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas à diesel - a questão dos particulados. Estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências futuras. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 472-482, 2003.

BUCKLEY, T.J. Calculation of higher heating values of biomass materials and waste components from elemental analyses and waste components from elemental analyses. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 5, p. 329-341, 1991.

CA.GOV. [www.energy.ca.gov/biomass/](http://www.energy.ca.gov/biomass/). Acessado em 2015.

CAMMAROTA, A.; CHIRONE, R.; SALATINO, P.; SOLIMENE, R.; URCIUOLO, M. Particulate and gaseous emissions during fluidized bed combustion of semi-dried sewage sludge: Effect of bed ash accumulation on NO<sub>x</sub> formation. **Waste management**, v. 33, p. 1397–1402, 2013.

CAO, Y.; PAWŁOWSKI, A. Sewage-to-energy approaches based on anaerobic digestion and pyrolysis: Brief overview and energy efficiency assessment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 3, p. 1657-1665, 2012.

CARVALHO JR, J.A.; MACQUAY, M.Q. **Princípios de Combustão aplicada**. Florianópolis: Ed. da UFSC, 176 p, 2007.

CARVALHO, M.B.; VIEIRA, G.E.G. Characteristics and Use of Biosolids Produced in the Pyrolysis Process Sewage Sludge STP - A Review. **Biomassa & Energia**, v. 4, n. 2, p. 113-120, 2011.

CASELLI, M.; DE GENNARO, G.; MARZOCCA, A.; TRIZIO, L.; TUTINO, M. Assessment of the impact of the vehicular traffic on BTEX concentration in ring roads in urban areas of Bari (Italy). **Chemosphere**, v. 81, p. 306-311, 2010.

CEA-BARCIA, G.; CARRÈRE, H.; STEYER, J.P.; PATUREAU, D., Evidence for PAH Removal Coupled to the First Steps of Anaerobic Digestion in Sewage Sludge. **International Journal of Chemical Engineering**, p. 1-6, 2013.

CERNIGLIA, C.E., Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Current Opinion in Biotechnology**, v.4, p. 331-338, 1993.

CHAGGER, H. K.; JONES, J. M.; POURKASHANIAN M.; WILLIAMS A.; The formation of VOC, PAH and dioxins during incineration. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 78, p. 53-59, 2000.

CHANG, B.V., CHANG, S.W., YUAN, S.Y., Anaerobic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in sludge. **Advances in Environmental Research**, v. 7, p. 623-628, 2003.

CHEN, J., QUAN, X., YAZHI, Z., YAN, Y., YANG, F., Quantitative structure-property relationship studies on n-octanol/water partitioning coefficients of PCDD/Fs. **Chemosphere**, 44, 1369-1374, 2001.

CHEN, J-C.; HUANG, J-S.; CHEN, C-M.; GUO, J-S., Emission characteristics of PAHs, benzene and phenol group hydrocarbons in O2/RFG waste incineration processes. **Fuel**, v. 87, p. 2787-2797, 2008.

CHEN, T.; YAN, B. Fixation and partitioning of heavy metals in slag after incineration of sewage sludge. **Waste Management**, v. 32 p. 957-964, 2012.

CHERNICHARO, C.A.L. **Anaerobic Reactors. Capítulo 1 In.: Introduction to anaerobic treatment.** IWA Publishing, London, New York, p. 1-2, 2007a.

CHERNICHARO, C.A.L. **Anaerobic Reactors. Capítulo 2 In.: Principles of anaerobic digestion.** IWA Publishing, London, New York, p. 5-23, 2007b.

CHERNICHARO, C.A.L.; FLORENCIO, L.; BASTOS, R.K.X.; PIVELI, R.P.; SPERLING, M.V.; MONTEGGIA, L.O. **Tratamento e utilização de esgotos sanitários.** Capítulo 3 In.: Tratamento de esgotos e produção de efluentes adequados a diversas modalidades de reuso da água. Projeto PROSAB, Rio de Janeiro, RJ. ABES, p. 63-110, 2006.

CHUN, Y.N.; KIM, S.C.; YOSHIKAWA, K. Pyrolysis gasification of dried sewage sludge in a combined screw and rotary kiln gasifier. **Applied Energy**, v. 88, n. 4, p. 1105-1112, 2011.

CONSUEGRA, A.D.S.A., **Cinética da gaseificação do bagaço de laranja e serragem de madeira com CO<sub>2</sub> (tese de doutorado).** Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013. 143 p.

COUNCIL DIRECTIVE **86/278/CEE** of 12 June 1986 on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture, The Council of the European Communities.

DAI, J.; XU, M.; CHEN, J.; YANG, X.; KE, Z., PCDD/PCDF, PAH and heavy metals in the sewage sludge from six wastewater treatment plants in Beijing, China. **Chemosphere** v. 66, p. 353–361, 2007.

DE SENA, R.F., TAMBOSI, J.L., FLORIANI, S.L., VIRMOND, E., SCHRÖDER, H. FR., MOREIRA, R.F.P.M., JOSE, H.J., Determination of inorganic and organic priority pollutants in biosolids from meat processing industry. **Waste Management**, v. 29, p. 2574-2581, 2009.

DE LA TORRE, A.; ALONSO, A.; CONCEJERO, M.A.; SANZ, P.; MARTÍNEZ, M.A., Sources and behaviour of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans

(PCDD/Fs) in Spanish sewage sludge. **Waste Management**, v. 31 p.1277–1284, 2011.

DEMIRBAS, A. Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 31, p. 171-192, 2005.

DENG, W.; YAN, J.; LI, X.; WANG, F.; CHI, Y.; LU, S. Emission characteristics of dioxins, furans and polycyclic aromatic hydrocarbons during fluidized-bed combustion of sewage sludge. **Journal of Environmental Sciences**, n. 21, p. 1747-1752, 2009.

DI DOMENICO, M. **Gaseificação de Carvão Mineral Brasileiro na Presença de Ortossilicato de Lítio Visando a Produção Aumentada de Hidrogênio (tese de doutorado)**. Departamento de Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013. 200 p.

**DIN 38405-11**, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Anionen (Gruppe D); Bestimmung von Phosphorverbindungen (D 11). 1983-10.

**DIN 38409-44**, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H); Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) im Bereich 5 bis 50 mg/l (H 44). 1992-05.

DURMUSOGLU, E.; TASPINAR, F.; KARADEMIR, A. Health risk assessment of BTEX emissions in the landfill. **Environment Journal of Hazardous Materials**, v. 176, p. 870-877, 2010.

ECKSTAEDT, C.D.V.V.; GRICE, K.; IOPPOLO-ARMANIOS, M.; KELLY, D.; GIBBERD, M. Compound specific carbon and hydrogen stable isotope analyses of volatile organic compounds in various emissions of combustion processes. **Chemosphere**, v. 89, p. 1407-1413, 2012.

ESCALA, M.; ZUMBU, T.; KOLLER, CH.; JUNGE, R.; KREBS, R., Hydrothermal Carbonization as an Energy-Efficient Alternative to

Established Drying Technologies for Sewage Sludge: A Feasibility Study on a Laboratory Scale. **Energy Fuels**, v. 27, p. 454-460, 2013.

EUROPEAN UNION, 2000. European Union Commission, **Working Document on Sludge, 3rd Draft**. ENV.E.3/LM, Brussels, Belgium.

EUROPEAN UNION, 2001. **Organic contaminants in sewage sludge for agricultural use**. Brussels. European Commission Directive, Joint Research Centre/Institute for Environment and Sustainability/Soil and Waste Unit, Brussels, Belgium.

EUROPEAN UNION. **Directive 2009/28/EC** of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/ECL. Official Journal of the European Union, 5.6.2009, L 140/16 -62.

EUROSTAT. European Statistics.  
<http://ec.europa.eu/eurostat/web/products-datasets/-/ten00030>. Acesso em 2015.

FLORIANI, S.L., **Potencial de resíduos sólidos industriais como fonte de energia e avaliação das emissões gasosas em combustor em escala piloto (dissertação de mestrado)**. Departamento de Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007. 122 p.

FLORIANI, S.L.; VIRMOND. E.; LUIZ, D.B.; ALTHOFF, C.A.; JOSÉ, H.J.; MOREIRA, R. F. P. M. Potential of Industrial Solid Wastes as Energy Sources and Gaseous Emissions Evaluation in a Pilot Scale Burner (ES2008-54355). **Journal Energy Resource Technological**, v. 132, 2010.

FOLGUERAS, M.B.; ALONSO, M.; DÍAZ, R.M. Influence of sewage sludge treatment on pyrolysis and combustion of dry sludge. **Energy**, v. 55, p. 426–435, 2013.

FONTS, I.; GEAB, G.; AZUARAB, M.; ÁBREGO, J.; ARAUZO, J. Sewage sludge pyrolysis for liquid production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.16, p. 781-2805, 2012.

FORESTI, E.; FLORÊNCIO, L.; HAANDEL, A.V.; ZAIAT, M.; CAVALCANTI, P.F.F. **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo. In.: Fundamentos do tratamento anaeróbio.** Projeto PROSAB, Rio de Janeiro, RJ. ABES, Cap. 2, p. 29-51, 1999.

FUNKE, A.; ZIEGLER F., Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 4, p. 160-177, 2010.

FYTILI, D.; ZABANIOTOU, A. Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.12, p. 116-140, 2008.

GAN, S., LAU, E.V., NG, H.K., Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, p. 532–549, 2009.

GHAFGHAZI, S.; SOWLATI, T.; SOKHANSANJ, S.; BI, X.; MELIN, S. Particulate matter emissions from combustion of wood in district heating applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 3019-3028, 2011.

GIL-LALAGUNA, N.; SÁNCHEZ, J.L.; MURILLO, M.B.; RUIZ, V.; GEA, G., Air-steam gasification of char derived from sewage sludge pyrolysis. Comparison with the gasification of sewage sludge. **Fuel**, v. 129, p. 147–155, 2014.

**HAMBURG WASSER**, Estação de tratamento de esgoto Köhlbrandhöft, Hamburg – Alemanha.  
<http://www.hamburgwasser.de/schlammbehandlung.html> Acessado em maio de 2014.

HARITASH, A.K.; KAUSHIK, C.P., Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 169, p. 1-15, 2009.

HARTMAN, M.; SVOBODA, K.; POHORELÝ, M.; TRNKA, O. Combustion of dried sewage sludge in a fluidized-bed

reactor. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 10, p. 3432-3441, 2005.

HATANAKA, T., IMAGAWA, T., TAKEUCHI, M., Formation of PCDD/Fs in artificial solid waste incineration in a laboratory-scale fluidized-bed reactor: influence of contents and forms of chlorine sources in high-temperature combustion. **Environmental Science Technology**, v. 34, p. 3920–3924, 2000.

HE, C., GIANNIS, A., WANG, J-Y., Conversion of sewage sludge to clean solid fuel using hydrothermal carbonization: Hydrochar fuel characteristics and combustion behavior. **Applied Energy**, n. 111, p. 257–266, 2013.

HOEKMAN, S.K., BROCH, A., ROBBINS, C., ZIELINSKA, B., FELIX, L., Hydrothermal carbonization (HTC) of selected woody and herbaceous biomass feedstocks. **Biomass Conversion Biorefinery Journal** n.3, p. 113-126, 2013.

HOFFMANN, G.; SCHINGNITZ, D.; BILITEWSKI, B. Comparing different methods of analysing sewage sludge, dewatered sewage sludge and sewage sludge ash. **Desalination**, n. 250, p. 399-403, 2010.

HOSSEINI, S.E., WAHID, M.A., Utilization of palm solid residue as a source of renewable and sustainable energy in Malaysia. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 40, 621-632, 2014.

HOUDKOVÁ, L., BORÁŇ, J., UCEKAJ, V., ELSÄBER, T., & STEHLÍK, P. Thermal processing of sewage sludge–II. **Applied Thermal Engineering**, v. 28, n.16, p. 2083-2088, 2008.

HSIEH C.H.; LO S.L.; KUAN W.H.; CHEN C.L. Adsorption of copper ions onto microwave stabilized heavy metal sludge. **Journal of Hazardous Material**, v. 136, n. 2, p. 338-44, 2006.

HU, Y., LI, G., YAN, M., PING, C., REN, J., Investigation into the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in wastewater sewage sludge and its resulting pyrolysis bio-oils. **Science of the Total Environment**, v. 473-474, p. 459-464, 2014.

**IARC.** A review of human carcinogens. F. Chemical agents and related occupations. Lyon, International Agency for Research on Cancer (IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol. 100) summary in Baan R et al. review of human carcinogens-Part F: Chemical agents and related occupations. *The Lancet Oncology*, v.10, p.1143–1144, 2009.

**INSTITUTO TRATA BRASIL.** Disponível em: <http://www.tratabrasil.org.br/situacao-do-saneamento-no-brasil>. Acesso: Janeiro de 2014.

**INTERNATIONAL - STANDARDS WORLDWIDE. ASTM. E1131.** Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry. 2003.

**ISO 11905-1,** Water quality - Determination of nitrogen - Part 1: Method using oxidative digestion with peroxodisulfate. 1997.

**ISO 6060,** Water quality - Determination of the chemical oxygen demand. 1989.

**ISO 6878-1,** Water quality - Determination of phosphorus - Part 1: Ammonium molybdate spectrometric method. 1986.

JORDÃO, E.P.; PESSOA, C.A. **Tratamento de esgotos domésticos.** Associação Brasileira de engenharia sanitária e ambiental – 3ª edição, ABES. Rio de Janeiro, 1995.

KABIR, E.; KIM, K-H.; AHN, J-W.; HONG, O-F.; SOHN, J. R.Barbecue charcoal combustion as a potential source of aromatic volatile organic compounds and carbonyls. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p. 492-499, 2010.

KARLSSON, S.; ÅMAND, L-E.; LISKE, J., Reducing high-temperature corrosion on high-alloyed stainless steel superheaters by co-combustion of municipal sewage sludge in a fluidised bed boiler. **Fuel**, v. 139, p. 482-493, 2015.

KARSTENSEN, K. H., **Formação e Emissão de POPs pela Indústria de Cimento.** SINTEF – Fundação para a Pesquisa Científica e Industrial



da Noruega. Traduzido por BUSATO, L.C. e BUSATO, T. M. M. Ed. RiMa Editora, p. 169, 2010.

KELESSIDIS, A.; STASINAKIS, A.S. Comparative study of the methods used for treatment and final disposal of sewage sludge in European countries. **Waste Management**, v. 32, p. 1186-1195, 2012.

KHADHAR, S.; HIGASHI, T.; HAMDI, H.; MATSUYAMA, S.; CHAREF, A. Distribution of 16 EPA-priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sludges collected from nine Tunisian wastewater treatment plants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 183, p. 98-102, 2010.

KHANA, A.A.; JONGA, W.; JANSENSB, P.J.; SPLIETHOFF, H. Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 21-50, 2009.

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

KIM, D.; LEE, K.; PARK, K.Y., Hydrothermal carbonization of anaerobically digested sludge for solid fuel production and energy recovery. **Fuel**, v. 130, p. 120-125, 2014.

KIM, J.K.; LEE, H.D. Investigation on the combustion possibility of dry sewage sludge as a pulverized fuel of thermal power plant. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, n. 4, p. 510-516, 2010.

KLASS, D.L. **Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals**, San Diego: Ed. Academic Press, 651 pgs., 1998.

KOPPMANN, R.; CZAPIEWSKI, K.V.; REID, J.S. A review of biomass burning emissions, part I: gaseous emissions of carbon monoxide, methane, volatile organic compounds, and nitrogen containing compounds. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 5, p. 10455-10516, 2005.

KRAWCZYK, E.; ZAJEMSKA, M.; WYLECIAŁ, T., The hem i l mechanism of SO<sub>x</sub> formation and elimination in coal combustion process. **Chemik**, v. 67, n. 10, p. 856–862, 2013

KRÜGER, O.; ADAM, C., Recovery potential of German sewage sludge ash. **Waste Management**, Article in press, 2015, <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2015.01.025>.

KULKARNI, P.S.; CRESPO, J.G.; AFONSO, C.A.M. Dioxins sources and current remediation technologies - A review. **Environment International**, v. 34, p. 139-153, 2008.

KUMAR A., KUMAR, N., BAREDAR, P., SHUKLA, A., A review on biomass energy resources, potential, conversion and policy in India. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 530-539, 2015.

LANGUER, M., **Estudo da produção de bio-óleo a partir da pirólise de lodos sanitários (dissertação de mestrado)**. Departamento de Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015. 107 p.

LAUNHARDT T, THOMA H. Investigation on organic pollutants from a domestic heating system using various solid biofuels. **Chemosphere**, v. 40, p. 1149-57, 2000.

LAURENTINO, L.S.; MARQUES, M.R.C.; CORRÊA, S.M. Impacto ambiental de kartódromos situados na cidade do Rio de Janeiro: monitoramento de BTEX no ar e do nível de ruído. **Química Nova**, n. 9, p. 1865-1869, 2012.

LAVRIC, E.D.; KONNOV, A.A.; DE RUYCK, J. Modeling the formation of precursors of dioxins during combustion of woody fuel volatiles. **Fuel**, v. 84, p. 323-334, 2005.

LAVRIC, E.D.; KONNOV, A.A.K.; DE RUYCK, J. Dioxin levels in wood combustion - a review. **Biomass and Bioenergy**, v. 26, p. 115-145, 2004.

LEBLANC, R.J.; MATTHEWS, P.; RICHARD, R.P. **Global atlas of excreta, wastewater sludge, and biosolids management: moving forward the sustainable and welcome uses of a global resource**. United Nations Human Settlements Programme (UN-HABITAT), 2008.

LI, S.; LI, Y.; LU, Q.; ZHU, J.; YAO, Y.; BAO, S.; Integrated drying and incineration of wet sewage sludge in combined bubbling and circulating fluidized bed units. **Waste Management**, v.34, p. 2561-2566, 2014.

LI, X.; KE, X.; DONG, J., PCDDs and PCDFs in sewage sludges from two wastewater treatment plants in Beijing, China. **Chemosphere**, v. 82, p. 635-638, 2011.

LIU, B.; WEI, Q.; ZHANG, B.; BI, J., Life cycle GHG emissions of sewage sludge treatment and disposal options in Tai Lake Watershed, China. **Science of the Total Environment**, v. 447, p. 361-369, 2013.

LIU, J-Y.; SUN, S-Y. Total concentrations and different fractions of heavy metals in sewage sludge from Guangzhou, China. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 23, p. 2397-2407, 2013.

LIU, W.; ZHENG, M.; ZHANG, B.; QIAN, Y.; MA, X.; LIU, W., Inhibition of PCDD/PCDFs formation from dioxin precursors by calcium oxide. **Chemosphere**, v. 60, p. 785-790, 2005.

LOPES, W. A.; DE ANDRADE, J. B.; Fontes, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na atmosfera. **Química Nova**, v. 19, 497-516, 1996.

LU, M., WU, X-J., ZENG, D-C., LIAO, Y., Distribution of PCDD/PCDFs and organometallic compounds in sewage sludge of wastewater treatment plants in China. **Environmental Pollution**, v. 171, p. 78 – 84, 2012.

LU, S.; YANG, L.; ZHOU, F.; WANG, F.; YAN, J.; LI, X.; CHI, Y.; CEN, K. Atmospheric emission characterization of a novel sludge drying and co-combustion system. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, n. 10, p. 2088-2092, 2013.

LU, S.Y.; CHEN, T.; YAN, J.H.; LI, X.D.; NI, Y.L.M.J. CEN, K.F. Effects of calcium-based sorbents on PCDD/PCDF formation from pentachlorophenol combustion process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, p. 663-671, 2007.

LUDUVICE, M., **Sludge Treatment and Disposal. Capítulo 4 In.; Sludge stabilization.** Ed. IWA Publishing, London, UK, p. 48-67, 2007.

MAGDZIARZ, A.; WERLE, S., Analysis of the combustion and pyrolysis of dried sewage sludge by TGA and MS. **Waste Management**, v. 34, p. 174-179, 2014.

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

MASTRAL, A.M.; CALLEN, M.S. A review on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from energy generation. **Environmental Science & Technology**, p. 3051–3057, 2000.

MATHEWS, A.P., Renewable energy technologies: panacea for world energy security and climate change? **Procedia Computer Science**, v. 32, p. 731-737, 2014.

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.

METCALF E EDDY, **Wastewater engineering : treatment and reuse.** Revised by George Tchobanoglous, Franklin L. Burton, H. David Stensel. 4th ed. - Boston : McGraw-Hill, 2004.

**SNSA/MCIDADES** - Ministério das Cidades. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental – SNSA. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento: Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos – 2013. Brasília, 2014. 181 p.: il. Ministério de Minas e Energia, Balanço Energético Nacional 2014: Ano base 2013/Empresa de Pesquisa Energética. – Rio de Janeiro: EPE, 2014.

MURAKAMI, T.; SUZUKI, Y.; NAGASAWA, H.; YAMAMOTO, T.; KOSEKI, T.; HIROSE, H.; OKAMOTO, S. Combustion characteristics of sewage sludge in an incineration plant for energy recovery. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 6, p. 778-783, 2009.

NAKAO, T.; AOZASA, O.; OHTA, S.; MIYATA, H. Formation of toxic chemicals including dioxin-related compounds by combustion

from a small home waste incinerator. **Chemosphere**, v. 62, n. 3, 459-68, 2006.

**NATO/CCMS**, Scientific basis for the development of the International Toxicity Equivalency Factor (I-TEF) method of risk assessment for complex mixtures of dioxins and related compounds. Report No. 178, Dec. 25, 1988.

NDIEMA, C.K.W.; MPENDAZOE, F.M.; WILLIAMS, A. Emission of pollutants from a biomass stove. **Energy Conversion Management**, v. 39, p. 1357-1367, 1998.

NETO, C.O.A.; CAMPOS, J.R. **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo. In.: Introdução.** Projeto PROSAB, Rio de Janeiro, RJ. ABES, Cap. 1, p. 1-28, 1999.

NETO, D.V. **Estudo da pirólise de lodo sanitário, visando sua valorização energética (dissertação de mestrado).** Departamento de Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012. 147 p.

NISBET, I.C.T.; LA GOY, P.K. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 16, p. 290-300, 1992.

OBERNBERGER, I. Decentralized biomass combustion: state of the art and future development. **Biomass and Bioenergy**, v. 14, n. 1, p. 33-56, 1998.

OBERNBERGER, I.; BRUNNER, T.; BÄRNTHALER, G. Chemical properties of solid biofuels - significance and impact. **Biomass and Bioenergy**, v. 30, p. 973-982, 2006.

OLESZEK-KUDLAK S., GRABDA, M., CZAPLICKA M., ROSIK-DULEWSKA C., SHIBATA E., NAKAMURA T., Fate of PCDD/PCDF during mechanical-biological sludge treatment. **Chemosphere**, v. 61, p. 389-397, 2005.

OLIVEIRA, I., BLÖHSE, D. e RAMKE, H-G., Hydrothermal carbonization of agricultural residues. **Bioresource Technology**, v. 142, p. 138-146, 2013.

OOI, T.C.; LU, L. Formation and mitigation of PCDD/Fs in iron ore sintering, **Chemosphere**, v. 85, p. 291–299, 2011.

PACIONI, T.R., **Gaseificação de biochars de bagaço de maçã e de borra de café com CO<sub>2</sub>: estudo cinético (dissertação de mestrado)**. Departamento de Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013. 134 p.

PAGANINI, W. Alternativas para a disposição final de lodos de estações de tratamento de água e estações de tratamento de esgotos. **Revista Saneas**, n. 32, p. 13-19, 2009.

PALA, M., KANTARLI, I.C., BUYUKISIK, H.B., YANIK, J., Hydrothermal carbonization and torrefaction of grape pomace: A comparative evaluation. **Bioresource Technology**, n. 161 p. 255–262, 2014.

PARSHETTI, G.K., LIU, Z., JAIN, A., SRINIVASAN, M.P., BALASUBRAMANIAN, R., Hydrothermal carbonization of sewage sludge for energy production with coal. **Fuel**, v. 111, p. 201-210, 2013.

PAVNÍČ, P.; MLADENOVIČ, A.; MAUKO, A.; KRAMAR, S.; DOLENEC, M.; VONČINA, E.; VRTAČ, K.P.; BUKOVEC, P. Sew ge sludge/biomass ash based products for sustainable construction. **Journal of Cleaner Production**, p. 1- 8, 2013.

PEDROZA, J.P.; BELTRÃO, N.E.M; HAANDEL, A.C.V.; GOUVEIA, J.P.G.; LEITE, J.C.A. Doses crescentes de biossólidos e seus efeitos na produção e componentes do algodoeiro herbáceo. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**, v. 5, n. 2, p. 1519-5228, 2005

PEDROZA, M.M.; VIEIRA, G.E.G.; SOUSA, J.F.; PICKLER, A.C.; LEAL, E.R.M.; MILHOMEN, C.C. Produção e Tratamento de lodo de esgoto - Uma revisão. **Revista Liberato**, v. 11, n. 16, p. 89-188, 2010.

PENA, M. T.; CASAIS, M. C.; MEJUTO, M. C.; CELA, R. Development of a sample preparation procedure of sewage sludge samples for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons based on selective pressurized liquid extraction. **Journal of chromatography A**, v. 1217, n. 4, 425-435, 2010.

PENG, T-Z.; LIN, C-L.; WEY, M-Y., Study of the low-temperature two-stage fluidized bed incineration: Influence of the second-stage sand bed operating conditions on pollutant emission. **Applied Thermal Engineering**, v. 75, p. 592 -599, 2015.

PIETROGRANDE, A., ZANCATO, M., BONTEMPELLI, G., Simultaneous Potentiometric Micro-scale Determination of Chlorine and Bromine in Organic Compounds. **Analyst**, 110, 993-995, 1985.

**PNUD - Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento.**

Estudo sobre o Potencial de Geração de Energia a partir de Resíduos de Saneamento (lixo, esgoto), visando incrementar o uso de biogás como fonte alternativa de energia renovável. Ministério do Meio Ambiente – MMA. Ed. Arcardis Tetraplan, p.1-56, 2010.

**PLANSAB.** Disponível em: <[www.cidades.gov.br/index.php/plano-nacional-de-saneamento-basicoplansab](http://www.cidades.gov.br/index.php/plano-nacional-de-saneamento-basicoplansab)>. Acesso em: Abril 2015.

POUDEL, J.; OHM, T-I.; LEE, S-H.; OH, S.C., A study on torrefaction of sewage sludge to enhance solid fuel qualities. **Waste Management**, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2015.03.012>

RAMLI, M.A.M.; TWAHA, S., Analysis of renewable energy feed-in tariffs in selected regions of the globe: Lessons for Saudi Arabia. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 649-661, 2015.

RAMKE, H.-G.; BLÖHSE, D.; LEHMANN, H.-J.; FETTIG, J., 2009: Hydrothermal Carbonization of Organic Waste in: COSSU, R.; DIAZ, L. F.; STEGMANN, R. (EDTS.), 2009: Sardinia 2009: **Twelfth International Waste Management and Landfill Symposium**, Sardinia, Italy, 05-09 October 2009, Proceedings, CISA Publisher.

RAVINDRA, K.; SOKHI, R.; GRIEKEN, R.V. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 13, p. 2895-2921, 2008.

RENDEIRO, G.; MACEDO, E.N.; PINHEIRO, G.; PINHO, J., Analysis on the feasibility of biomass power plants adding to the electric power system economic, regulatory and market aspects - State of Pará, Brazil. **Renewable Energy**, n. 36 p. 1678-1684, 2011.

REZA, M.T.; WIRTH, B.; LÜDER, U.; WERNER, M., Behavior of selected hydrolyzed and dehydrated products during hydrothermal carbonization of biomass. **Bioresource Technology**, v. 169, p. 352-361, 2014.

RIZZARDINI, C.B., GOI, D., Sustainability of Domestic Sewage Sludge Disposal. **Sustainability**, 6, 2424-2434, 2014.

ROBBIANI, Z., **Hydrothermal carbonization of biowaste/fecal sludge**. Dissertação de mestrado. Swiss Federal Institute of Technology Zurich, 2013.

RULKENS, W. Sewage sludge as a biomass resource for the production of energy: overview and assessment of the various options. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 1, p. 9-15, 2008.

RUOKOJÄRVI, P.H.; ASIKAINEN, A.H.; TUPPURAINEN, K.A.; RUUSKANEN, J., Chemical inhibition of PCDD/PCDF formation in incineration processes. **Science of the Total Environment**, v.325, p. 83-94, 2004.

RYAN, S.P.; LI, X.; GULLETT, B.K.; LEE, C.W.; CLAYTON, M.; TOUATI, A., Experimental study on the effect of SO<sub>2</sub> on PCDD/F emissions: determination of the importance of gas-phase versus solid-phase reactions in PCDD/F formation. **Environmental Science Technology**, v. 40, 7040-7047, 2006.

SAETA, A.; TIPPAYAWONG, N., Recovery of Value-Added Products from Hydrothermal Carbonization of Sewage Sludge. **Chemical Engineering**, v. 2, p. 1- 6, 2013.

SAIDUR, R.; ABDELAZIZ, E.A.; DEMIRBAS, A.; HOSSAIN, M.S.; MEKHILEF, S.A review on biomass as a fuel for boilers. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 2262-2289, 2011.

SÁNCHEZ, M.E.; MENÉNDEZ, J.A.; DOMÍNGUEZ, A.; PISB, 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.



SCHMIDELL, W.; SOARES, H. M.; ETCHEBEHERE, C.; MENES, R. J.; BERTOLA, N. C.; CONTRERAS, E. M. **Tratamento Biológico de Águas Residuárias**. Florianópolis, 720 p., 2007.

**SEMA**. Resolução N° 016/2014. Define critérios para o Controle da Qualidade do Ar.

SHAO, L.M.; FAN, S-S.; ZHANG, H.; YAO, Q-S.; HE, P-J. SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> emissions from sludge combustion in a CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> atmosphere. **Fuel**, v. 109, p. 178–183, 2013.

SÍGOLO, J.B.; PINHEIRO, C.H.R. Lodo de Esgoto da ETE Barueri - SP: **Proveniência do Enxofre Elementar e Correlações com Metais Pesados Associados**. Geol. USP, Sér. cient., São Paulo, v. 10, p. 39-51, março 2010.

SILVA FILHO, V.F. **Avaliação dos gases formados no processo de pirólise e pós-combustão de resíduo sólido urbano e cavaco de madeira (dissertação de mestrado)**. Departamento de Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014. 89 p.

SILVA, A.S., **Caracterização de enzimas bacterianas de degradação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (dissertação de mestrado)**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008. 85 p.

SILVA, R.V.S.; ROMEIRO, G.A.; VELOSO, M.C.C.; FIGUEIREDO, M.K.-K.; PINTO, P.A.; FERREIRA, A.F.; GONÇALVES, M.L.A.; TEIXEIRA, A.M.; DAMASCENO, R.N., Fractions composition study of the pyrolysis oil obtained from sewage sludge treatment plant. **Bioresource Technology**, v. 103, p. 459-465, 2012.

SIMONEIT, B.R.T. Biomass burning - a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. **Applied Geochemistry**, v.17, p. 129-162, 2002.

SINGH, R.; SHUKLA, A.A review on methods of flue gas cleaning from combustion of biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 29, p. 854-864, 2014.

SMITH, S. R., Organic contaminants in sewage sludge (biosolids) and their significance for agricultural recycling. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, v. 367, p. 4005-4041, 2009.

SOLIMENE, R.; URCIUOLO, M.; CAMMAROTA, A.; CHIRONE, R.; SALATINO, P.; DAMONTE, G.; DONATI, C.; PUGLISI, G., Devolatilization and ash comminution of two different sewage sludges under fluidized bed combustion conditions. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 34, p. 387-395, 2010.

SPERLING, M.V. Wastewater Characteristics, Treatment and Disposal. In.: Wastewater characteristics. **Biological Wastewater Treatment Series**. IWA Publishing, Cap. 2, p. 9 - 28, 2007.

STANMORE, B.R., The formation of dioxins in combustion systems. **Combustion and Flame**. v. 136, p. 398-427, 2004.

STASIULAITIENE, L.; MARTUZEVICIUS, D.; ABROMAITIS, V.; TICHONOVAS, M.; BALTRUSAITIS, J.; BRANDENBURG, R.; PAWELEC, A.; SCHWOCK, A., Comparative life cycle assessment of plasma-based and traditional exhaust gas treatment technologies. **Journal of Cleaner Production**, 2015.

STEVENS, J., GREEN, N.J.L., JONES, K.C. Survey of PCDD/PCDFs and non-*ortho* PCBs in UK sewage sludges. **Chemosphere**, v. 44, p. 1455 - 1462, 2001.

SUZIN, R., **Avaliação da concentração de compostos mono e policíclicos aromáticos dos processos de conversão térmica de lodo sanitário para uso como fonte alternativa de energia (tese de doutorado)**. Departamento de Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015. 162 p.

TARELHO, L.A.C.; MATOS, M.A.A.; PEREIRA, F.J.M.A., The influence of operational parameters on SO<sub>2</sub> removal by limestone during fluidized bed coal combustion. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1385-1401, 2005

**THE DANISH EPA** – Guidelines for Air Emission Regulation n.1/2002: Limitation of Air Pollution from Installations, 2002.

TONDEUR, Y.; VINING, B.; SERNE, J.; HART, J., Significance of measuring non-2,3,7,8-substituted PCDD/PCDF congeners and the identification of a new mechanism of formation for a high-temperature industrial process. **Chemosphere**. 126, 47-52, 2015.

TRABLY, E., PATUREAU, D., DELGENES, J.-P., **Environmental Chemistry Green Chemistry and Pollutants in Ecosystems. In. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Removal during Anaerobic and Aerobic Sludge Treatments**. Editora Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Capítulo 39, p. 431- 440, 2005.

TYAGI, V.K.;LO, S-L. Sludge: A waste or renewable source for energy and resources recovery?. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 25, p. 708-728, 2013.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – **US EPA M16**: Monitoring volatile organic compounds (VOCs) to air from industrial installations. Technical Guidance Note, 2005.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – **US EPA Method 0023A** – Sampling method for polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofuran emissions from stationary sources. U.S. Environmental Protection Agency, rev. 1, 1996.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – **US EPA Method 0030** - Volatile organic sampling train. U.S. Environmental Protection Agency, rev 0, 1986.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – **US EPA Method TO-13A** - Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Ambient Air Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS). U.S. Environmental Protection Agency, 1999.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – **US EPA Method 0010** – Modified method 5 sampling train. U.S. Environmental Protection Agency, rev 0, 1986.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – **US EPA Method 3540C**, Soxhlet extraction. US Environmental Protection Agency, rev 3, 1996b.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – **US EPA Method 3550 B**. 14 p. Ultrasonic Extraction, 1996a.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - **US EPA TO 17** - Determination of volatile organic compounds in ambient air using active sampling onto sorbent tube. See also:. US Environmental Protection Agency, January 1999.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - **US EPA, Guidelines for carcinogen risk assessment**.Fed. Reg. 51, p. 33992-34003, 1986.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – **US EPA. Code of Federal Regulation. Title 40, Part 60, Subpart CCCC**. Revised as of July 1, 2013.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – **US EPA. Guidelines for water reuse**. Washington DC: USEPA, 2004.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – **US EPA. Method 3550C**, Ultrasonic extraction, rev 3, 2007.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - **US.EPA – Method 18**: Measurement of Gaseous Organic Compound Emissions By Gas Chromatography. Environmental Protection Agency.

URCIUOLO, M.; SOLIMENE, R.; CHIRONE, R.; SALATINO, P., Fluidized bed combustion and fragmentation of wet sewage sludge. **Experimental Thermal and Fluid Science**, 43, p. 97-104, 2012.

VANE, C.H.; KIM, A.W.; BERIRO, D.J.; CAVE, M.R.; KNIGHTS, K.; MOSS-HAYES, V.; NATHANAIL, P.C., Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and polychlorinated biphenyls (PCB) in urban soils of Greater London UK. **Applied Geochemistry**, v. 51, p. 303–314, 2014.

VASSILEV, S.V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L.K.; VASSILEVA, C.G., An overview of the chemical composition of biomass. **Fuel**, n. 89 p. 913–933, 2010.

VEHLOW, J.; BERGFELDT, B.; HUNSINGER, H. PCDD/PCDF and related compounds in solid residues from municipal solid waste incineration - a literature review. **Waste Manage Research**, v. 24, p. 404-420, 2006.

VENKATESAN, A.K.; DONE, H.Y.; HALDEN, R.U., United States National Sewage Sludge Repository at Arizona State University-a new resource and research tool for environmental scientists, engineers, and epidemiologists. **Environmental Science Pollution Research**, v. 22, p. 1577-1586, 2015.

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**, v. 12, n. 17, p. 01-106, 2011.

VILLENEUVE, J.; PALACIOS, J.H.; SAVOIE, P.; GODBOUT, S.A critical review of emission standards and regulations regarding biomass combustion in small scale units (<3 MW). **Bioresource Technology**, v. 111, p. 1–11, 2012.

VIRMOND, E. **Aproveitamento do lodo de tratamento primário de efluentes de um frigorífico como fonte de energia (dissertação de mestrado)**. Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007. 137 p.

VIRMOND, E. **Utilização de resíduos agroindustriais como fonte alternativa de energia (tese de doutorado)**. Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011. 265 p.

VIRMOND, E., DE SENA, R. F., ALBRECHT, W., ALTHOFF, C. A., MOREIRA, R. F. P. M., JOSÉ, H. J., Characterisation of agroindustrial solid residues as biofuels and potential application in thermo- chemical processes. **Waste Management**, v. 32, n. 10, 1952-1961, 2012.

VIRMOND, E., SCHACKER, R.L., ALBRECHT, W., ALTHOFF, C.A., SOUZA, M., MOREIRA, R.F.P.M., & JOSÉ, H.J. Organic solid waste originating from the meat processing industry as an alternative energy source. **Energy**, v. 36, n. 6, p. 3897-3906, 2011.

VIRMOND, E.; ROCHA, J. D.; MOREIRA, R. F. P. M.; JOSÉ, H. J., Valorization of agroindustrial solid residues and residues from biofuel production chains by thermochemical conversion: a review, citing Brazil as a case study. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 30, n. 2, p. 197 - 229, 2013.

VIRMOND, E.; SCHACKER, R.L.; ALBRECHT, W.; ALTHOFF, C.A.; SOUZA, M.; MOREIRA, R.F.P.M.; JOSÉ, H.J. Combustion of Apple Juice Wastes in a Cyclone Combustor for Thermal Energy Generation (ES2009-90152). **Journal of Energy Resources Technology**, v. 132 / 041401-1 - 9, 2010.

VOLKERING, F.; BREURE, A.M., **PAHs: An Ecotoxicological Perspective. Part II General Characteristics of PAHs, Capítulo 6 In.: Biodegradation and General Aspects of Bioavailability.** Ed. John Wiley & Sons Ltd, England, p. 81-96, 2003.

VON SPERLING, M., **Activated Sludge and Aerobic Biofilm Reactor. Capítulo 1 In.: Activated sludge process and main variants.** Ed. IWA Publishing, London, UK , p. 1-4, 2007a.

VON SPERLING, M., **Activated Sludge and Aerobic Biofilm Reactor. Capítulo 6 In.: Principles of biological nutrient removal.** Ed. IWA Publishing, London, UK , p. 121-148, 2007b.

VON SPERLING, M., **Activated Sludge and Aerobic Biofilm Reactor. Capítulo 2 In.: Principles of organic matter removal in continuous-flow activated sludge systems.** Ed. IWA Publishing, London, UK, p. 17-59, 2007c.

WANG, D-G., ALAEE, M., STEER, H., TAIT, T., WILLIAMS, Z., BRIMBLE, S., SVOBODA, L., BARRESI, E., FAZAL, S., SVERKO, E. Determination of cyclic volatile methylsiloxanes in water, sediment, soil, biota, and biosolid using large-volume injection-gas chromatography-mass spectrometry. **Chemosphere**, v. 93, p. 741-748, 2013.

WANG, L., LI, A., Hydrothermal treatment coupled with mechanical expression at increased temperature for excess sludge dewatering: The dewatering performance and the characteristics of products, **Water Research** (2014), doi:10.1016/j.watres.2014.10.016.

WANG, L.; HUSTAD, J.E.; SKREIBERG, O.; SKJEVRAK, G.; GRØNLI, M. A critical review on additives to reduce ash related operation problems in biomass combustion applications. **Energy Procedia**, v.20, p. 20-29, 2012.

WERLE, S.; WILK, R.K. A review of methods for the thermal utilization of sewage sludge: The Polish perspective. **Renewable Energy**, v.35, p. 1914-1919, 2010.

WERTHER, J. Gaseous emissions from waste combustion. **Journal of hazardous materials**, v. 144, p. 604-613, 2007.

WERTHER, J.; OGADA, T. Sewage sludge combustion. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 25, p. 55-116, 1999.

WERTHER, J.; SAENGER, M.; HARTGE, E.-U.; OGADA, T.; SIAGI, Z. Combustion of agricultural residues. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 26, p. 1-27, 2000.

WHO - World Health Organization, International Program on Chemical Safety (IPCS), WHO Headquarters. **Project for the re-evaluation of human and mammalian toxic equivalency factors (TEFs) of dioxins and dioxin-like compounds**. WHO, Geneva, Switzerland, 2005.

WHO, Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark, **Air Quality Guidelines - Second Ed.**, 2000.

WIECHMANN, B.; DIENEMANN, C.; KABBE, C.; BRANDT, S.; VOGEL, I.; ROSKOSCH, A., **Sewage sludge management in Germany**. Publisher: Umweltbundesamt (UBA)| Postfach 1406|06844 Dessau-Roßlau|Germany, 2013.

WIEDNER, K., NAISSE, C., RUMPEL, C., POZZI, A., WIECZOREK, P., GLASER, B., Chemical modification of biomass residues during

hydrothermal carbonization – What makes the difference, temperature or feedstock? **Organic Geochemistry**, v. 54, p. 91-100, 2013.

WILLIAMS, A.; JONES, J.M.; MA, L.; POURKASHANIAN, M. Pollutants from the combustion of solid biomass fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38 p. 113-137, 2012.

YE, W.; HAN, J.; QIN, L.; LI, Y.; MASAMI, F.; YAO, H., Emission Characteristics of PM10 during Sewage Sludge Combustion. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 12, p. 420-425, 2012

YIVE, N.S.C.K.; TIROUMALECHETTY, M. Dioxin levels in fly ash coming from the combustion of bagasse. **Journal of Hazardous Materials**, v.155, p. 179-182, 2008.

ZHAO P.; GE, S.; YOSHIKAWA, K., An orthogonal experimental study on solid fuel production from sewage sludge by employing steam explosion. **Applied Energy**, v. 112 p. 1213-1221, 2013.

ZHAO, P., SHEN, Y., GE, S., YOSHIKAWA, K., Energy recycling from sewage sludge by producing solid biofuel with hydrothermal carbonization. **Energy Conversion and Management**, v. 78, p. 815-821, 2014.

ZHOU, H.; MENG, A.; LONG, Y.; LI, Q.; ZHANG, Y., A review of dioxin-related substances during municipal solid waste incineration. **Waste Management**, 36, p. 106-118, 2015.

ZUPANČIČ, G.D.; ROŃ, M., Aero i n t wo-stage anaerobic–aerobic sludge digestion with pure oxygen and air aeration. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 100-109, 2008.