

RESSALVA

Atendendo solicitação do autor, o texto completo desta dissertação será disponibilizado somente a partir de 15/02/2025.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

INSTITUTO DE BIOCÊNCIAS, LETRAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Guilherme Afonso de Campos Avanzi

Avaliação do Perfil Energético do Carvão Hidrotérmico de Lodo de Esgoto

São José do Rio Preto
2021

Guilherme Afonso de Campos Avanzi

Avaliação do Perfil Energético do Carvão Hidrotérmico de Lodo de Esgoto

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração – Química Analítica Ambiental, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

Orientador: Prof. Dr. Altair Benedito Moreira
Coorientador: Prof. Dr. Odair Pastor Ferreira

São José do Rio Preto
2021

A946a

Avanzi, Guilherme Afonso de Campos

Avaliação do Perfil Energético do Carvão Hidrotérmico de Lodo de Esgoto
/ Guilherme Afonso de Campos Avanzi. -- São José do Rio Preto, 2021
75 p. : il., tabs., fotos

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto
de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto

Orientador: Altair Benedito Moreira

Coorientador: Odair Pastor Ferreira

1. Lodo de esgoto. 2. Biomassa. 3. Carbonização hidrotérmica. 4. Poder
calorífico superior. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Biociências
Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Guilherme Afonso de Campos Avanzi

Avaliação do Perfil Energético do Carvão Hidrotérmico de Lodo de Esgoto

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração – Química Analítica Ambiental, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

Banca Examinadora

Prof. Dr. Altair Benedito Moreira (Orientador)
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley
Universidade Estadual de Londrina

Prof.^a Dr.^a Maria Alexsandra de Sousa Rios
Universidade Federal do Ceará

São José do Rio Preto
09 de novembro de 2021

Dedico este trabalho

Aos meus pais, Flávia e Marcos, pilares de minha formação como ser humano e profissional, pelo incentivo constante e amor incondicional.

AGRADECIMENTOS

- A Deus, por me conceder a vida e suas bênçãos durante a minha caminhada.
- Ao meu orientador, Prof. Dr. Altair Benedito Moreira, por toda confiança depositada em minha pessoa e trabalho. Em especial, por todo ensinamento e suporte a este trabalho.
- À Prof.^a Dr.^a Márcia Cristina Bisinoti, pela confiança, apoio e ter me aberto às portas ao grupo de pesquisas.
- Aos meus amados pais, Flávia e Marcos, que nunca mediram esforços para me dar uma vida digna e apoio para alcançar meus objetivos. Muito obrigado, vocês são a minha base.
- A minha querida namorada, Fernanda. Minha amiga, companheira e parceira de todos os momentos. Deu-me suporte emocional indispensável para iniciar e concluir o mestrado, sempre ao meu lado e me ajudando com as tomadas de decisão. Meu coração é com o seu. Obrigado.
- Aos meus irmãos, Murilo e Ana Flávia, pelo amor fraternal e companhia de todos os dias.
- Em especial aos meus avós, Joanir, Nelson, Vera e Elsi, que sempre foram alicerces e fonte de carinho e amor inesgotável.
- Aos pais de minha namorada, Reinaldo e Fátima, pelo apoio e convivência parental.
- Ao grupo de pesquisa do LECA, em especial aos amigos Márcio, Gabriela, Vinícius, Bernardo, Lucas e João Vitor, pela parceria e união em todos os momentos do mestrado.
- Aos colegas de casa e amigos, Didico e Barretos, por compartilharem ótimos momentos, conversas e risadas, além de toda responsabilidade com nossa moradia.
- À UNESP, ao Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas (IBILCE), ao programa de pós-graduação em Química e ao Departamento de Química e Ciências Ambientais, bem como todos os seus professores e funcionários. Em especial, aos professores Diogo Volanti e Fernando Fertoni, pela contribuição nas disciplinas que realizei; ao professor Luís Octávio, pela coordenação do programa e amizade; e ao professor Maurício Boscolo, pela contribuição em minha qualificação.
- Ao meu coorientador, Prof. Dr. Odair Pastor Ferreira, por todo o ensinamento e suporte.
- À técnica Daniela, por todo o excelente suporte e ótimas conversas durante um café.

- Aos professores do curso de Engenharia Ambiental da UNESP de Presidente Prudente, que contribuíram grandemente para minha formação. Em especial, para a professora Rosane Freire, pela contribuição na minha qualificação.
- Aos meus amigos de Marília/SP, em especial ao Boy, Vitinho, Camila, Heloísa, Eduardo, Giorgio, Didiu, Danilo, Felipe, Marcus, Fhe, Rafael, Henrique, Daniel e Julia. Agradeço por poder ter contado com vocês em inúmeros momentos.
- O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 88882.434454/2019-01, à qual agradeço por ter me concedido bolsa de estudos durante o mestrado.
- À FAPESP e CNPq, por todo financiamento e apoio para com os recursos dos laboratórios.
- À equipe abençoada do Colégio Água Viva de Marília/SP, que me deu a oportunidade de lecionar aulas de Química durante o mestrado.
- Por fim, agradeço a todos que de alguma forma, direta ou indiretamente, contribuíram e me deram forças para concluir este trabalho.

“Mestre não é sempre quem ensina, mas quem
de repente aprende.”

João Guimarães Rosa (1956, p. 310)

RESUMO

As estações de tratamento de esgoto (ETE) são responsáveis pela geração de grandes quantidades de lodo. A demanda pelo processo de tratamento é devido à preocupação recorrente com o meio ambiente e às condições de saneamento básico para a população. O município de São José do Rio Preto/SP registrou o montante de 14.832 toneladas de resíduo centrifugado em 2018, com gastos onerosos para seu tratamento e disposição. O lodo de esgoto é uma biomassa constituída por alto teor de matéria orgânica e outros compostos de acordo com a sua localidade. Esse material rico em carbono pode ser utilizado para reaproveitamento energético, desde que realizado seu tratamento adequado. Estudos têm demonstrado que a carbonização hidrotérmica (CHT) do lodo de esgoto produz um material denominado carvão hidrotérmico (do inglês, *hydrochar*) com poder calorífico superior (PCS) da ordem de 20 MJ/kg. Face ao exposto o objetivo deste trabalho é avaliar o potencial energético dos carvões hidrotérmicos (CH) produzidos a partir da CHT do lodo de esgoto doméstico da estação de tratamento de São José do Rio Preto/SP, bem como investigar essa possível via em prol de seu tratamento. Os parâmetros estudados foram temperatura (200, 240 e 280 °C) e tempo de reação (30, 75 e 120 min), com ou sem aditivo ácido sulfúrico. Temperatura e tempos maiores indicaram respostas mais efetivas. O lodo seco (LS) e os CH foram caracterizados por espectroscopia FTIR e análises elementar e termogravimétrica. O PCS foi calculado a partir da análise elementar e os valores aumentaram até 7% em relação à biomassa. Da água de processo (subproduto líquido) foi aferido o carbono orgânico total. Os resultados apontaram eficiência de rendimento energético próximo a 60% calculado a partir do rendimento e PCS do CH. A CHT causou o aparecimento de grupos alifáticos e aromáticos no produto final e alterou a natureza química dos grupos oxigenados. A adição de ácido na mistura promoveu o incremento de carbono elementar no produto e facilitou a separação de fases. Os dados tratados foram determinantes para avaliar os indicadores do balanço energético.

Palavras-chave: Lodo de esgoto, Biomassa, Carbonização hidrotérmica, Poder calorífico superior.

ABSTRACT

Sewage treatment plants (STP) are responsible for generating large amounts of sludge. The demand for the treatment process is due to the recurrent concern with the environment and the sanitation conditions for the population. The city of São José do Rio Preto/SP recorded the amount of 14,832 tons of centrifuged waste in 2018, with expensive costs for its treatment and disposal. Sewage sludge is a biomass consisting of a high content of organic matter and other compounds according to its location. This carbon-rich material can be used for energy reuse, as long as it is properly treated. Studies have shown that hydrothermal carbonization (HTC) of sewage sludge produces a material called hydrochar (HC) with higher heating value (HHV) of about 20 MJ/kg. In view of the above, the objective of this study is to evaluate the energy potential of HC produced from HTC of domestic sewage sludge from the treatment plant of São José do Rio Preto/SP, as well as to investigate this possible path in favor of your treatment. The parameters studied were temperature (200, 240 and 280 °C) and reaction time (30, 75 and 120 minutes), with or without sulfuric acid additive. Higher temperature and time indicated more effective responses. Dry sludge (DS) and HC were characterized by FTIR spectroscopy and elemental and thermogravimetric analyses. The HHV was calculated from the elemental analysis and the values increased up to 7% compared to biomass. From the process water (liquid by-product) the total organic carbon was measured. The results showed energy efficiency close to 60% calculated from the yield and HHV of HC. HTC caused the appearance of aliphatic and aromatic groups in the final product and changed the chemical character of the oxygen groups. The addition of acid to the mixture promoted the increment of elemental carbon and facilitated phase separation. The treated data were decisive for evaluating the energy balance indicators.

Keywords: *Sewage sludge, Biomass, Hydrothermal carbonization, Higher heating value.*

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Equação de Buswell	30
Equação 2 – Rendimento de massa do carvão hidrotérmico	36
Equação 3 – Correlação entre PCS e composição elementar dos CH	38
Equação 4 – Adensamento energético do carvão hidrotérmico	38
Equação 5 – Eficiência do rendimento energético do carvão hidrotérmico	38

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Fluxograma do tratamento na ETE de São José do Rio Preto/SP.	17
Figura 2 – Fluxograma esquemático do processo de CHT.	26
Figura 3 – Lodo <i>in natura</i> desaguado (torta) em caçambas na ETE.	32
Figura 4 – Amostragem em laboratório do lodo <i>in natura</i> desaguado (torta).	33
Figura 5 – Reator Parr utilizado para os experimentos.	34
Figura 6 – Resumo gráfico do procedimento experimental.	35
Figura 7 – Gráfico de Pareto obtido para o planejamento experimental da CHT do lodo de esgoto para avaliação do poder calorífico superior (PCS).	41
Figura 8 – Gráfico de efeitos principais de cada parâmetro avaliado no PCS do CH de lodo de esgoto.	42
Figura 9 – Gráfico de interação dos efeitos de segunda e terceira ordens dos parâmetros avaliados no PCS do CH de lodo de esgoto.	43
Figura 10 – Gráfico de superfície de resposta de PCS obtido para os parâmetros de temperatura e tempo.	44
Figura 11 – Meio reacional contendo carvão hidrotérmico logo após a CHT, das amostras CH280 – 120 e CH280 – 120A, respectivamente, da esquerda para a direita.	49
Figura 12 – Curvas TG e DTG dos CH.	52
Figura 13 – Curvas TG e DTG dos CH e LS.	53
Figura 14 – Espectros FTIR dos CH e do LS.	57
Figura 15 – Diagrama de Van Krevelen adaptado contendo informações dos CH produzidos, LS e outras biomassas.	60
Figura 16 – Adensamento energético dos CH em relação ao LS em função de PCS/MO.	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Poder calorífico de biomassas e de seus carvões hidrotérmicos (CH) obtidos por diferentes metodologias.	25
Tabela 2 – Níveis dos fatores do planejamento experimental fatorial completo utilizado para as CHT.	36
Tabela 3 – Resposta aos níveis codificados dos fatores adotados para o experimento.	40
Tabela 4 – Dados de rendimento (R), umidade, cinzas e matéria orgânica (MO) dos carvões hidrotérmicos e carbono orgânico total (TOC) das amostras de água de processo dos CH. Testes F e T de <i>Student</i> para os mesmos dados.	46
Tabela 5 – Temperaturas características ao comportamento na queima de CH e LS.	55
Tabela 6 – Dados de análise elementar dos carvões hidrotérmicos (CH) e lodo seco (LS).	58
Tabela 7 – Dados de poder calorífico superior (PCS) por unidade de massa total de amostra e por unidade de matéria orgânica (PCS/MO), adensamento energético (A_E) e eficiência de rendimento energético (E_{RE}).	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CF	Carbono Fixo
CH	Carvão Hidrotérmico
CHT	Carbonização Hidrotérmica
CO₂	Dióxido de Carbono
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
EPS	Exopolissacarídeos
EPT	Elementos Potencialmente Tóxicos
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
H₂O	Água
H₂SO₄	Ácido Sulfúrico
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
LS	Lodo de Esgoto Seco
MO	Matéria Orgânica
MV	Matéria Volátil
NBR	Norma Técnica Brasileira
PCB	<i>Polychlorinated Biphenyl</i> /Bifenilos Policlorados
PCS/HHV	Poder Calorífico Superior/ <i>Higher Heating Value</i>
Sabesp	Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo
SeMAE	Serviço Municipal Autônomo de Água e Esgoto
TOC	<i>Total Organic Carbon</i> /Carbono Orgânico Total
UASB	<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i> /Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente de Alta Eficiência

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1. Geração e disposição de lodo de esgoto	16
2.2. Legislação para disposição e uso do lodo de esgoto	20
2.3. Poder calorífico e caracterizações químicas	23
2.4. Carbonização hidrotérmica	26
2.5. Processo de CHT para geração de energia com biomassas	27
3. OBJETIVOS	31
3.1. Objetivos específicos	31
4. MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1. Coleta e armazenamento do material	32
4.2. Síntese dos carvões hidrotérmicos	33
4.3. Caracterização físico-química	37
4.4. Determinação do poder calorífico	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1. Planejamento experimental da síntese dos carvões hidrotérmicos	39
5.2. Análise química do lodo de esgoto, carvões hidrotérmicos e subproduto líquido	44
5.2.1. Análise Imediata do Lodo de Esgoto	44
5.2.2. Análise Imediata dos Carvões Hidrotérmicos e TOC da Água de Processo	45
5.3. Análise termogravimétrica	50
5.4. Caracterização estrutural por FTIR	55
5.5. Análise elementar e poder calorífico	58
6. CONCLUSÕES	65
REFERÊNCIAS	66

1. INTRODUÇÃO

O lodo de esgoto urbano é alvo de grande preocupação para o meio ambiente e à saúde humana. A incessante cadeia de produção econômica exige atividades geradoras de impacto, o que demanda crescentemente a manutenção e melhoria das condições ambientais, a fim de compatibilizar o desenvolvimento às limitações dos recursos naturais, bem como o tratamento e destinação adequados para os resíduos e outros subprodutos potencialmente tóxicos e/ou poluentes.

Os lodos de esgoto são subprodutos do tratamento das águas residuais, ricas em matéria orgânica e nutrientes, tais como potássio, nitrogênio e fósforo, embora essas composições variem de acordo com a época do ano e, principalmente, seu local de origem, predominando sua característica típica como residencial e/ou industrial (BETTIOL; CAMARGO, 2006; ESCALA et al. 2013; KORBOULEWSKY; DUPOUYET; BONIN, 2002). Sua composição em base seca pode chegar a até 60% de carbono orgânico não tóxico e outros compostos inorgânicos, como silicatos, aluminatos, cálcio e magnésio (RULKENS; BIEN, 2004). O grupo de nutrientes presentes no lodo tem justificado sua aplicação como fertilizantes agrícolas, devido às propriedades agronômicas incorporadas nessas substâncias (ESCALA et al., 2013). Em contrapartida, estudos também tem demonstrado que o uso do lodo para esta finalidade deve ser realizado com cautela, devido à presença de elementos potencialmente tóxicos (EPT), tais como Zn, Pb, Cu, Cr, Ni, Cd, Hg e As (variando de 1000 ppm a menos de 1 ppm), patógenos e poluentes orgânicos (KORBOULEWSKY; DUPOUYET; BONIN, 2002; RULKENS; BIEN, 2004).

No entanto, no que se referem aos EPT, a combustão do lodo de esgoto promove uma maior estabilidade dos metais tóxicos nas cinzas, pois estão fortemente ligados em sua matriz quando comparado com o lodo original (PARSHETTI et al., 2013). Esta adequada caracterização físico-química das cinzas sugere que este material pode ser utilizado como matéria-prima para a fabricação de tijolos, defensores agrícolas (OTERO et al., 2002) ou até mesmo adsorventes (FAKKAEW; KOOTTATEP; POLPRASERT, 2018). Portanto, as sobras da combustão de lodo de esgoto não devem ser necessariamente consideradas um resíduo, mas sim um subproduto reutilizável.

Devido à elevada quantidade de carbono presente naturalmente no lodo de esgoto, além do uso na agricultura, outras tecnologias para geração de energia, tratamento e investigação de intermediários têm sido propostas, tal como a geração/conversão de gases metano e nitrogênio (CHEN et al., 2019; DANSO-BOATENG et al., 2015; HAN et al., 2015; LIU; CAI, 2014; TIAN et al., 2013). O lodo ainda pode ser submetido a processos térmicos em diferentes faixas de temperaturas, com a finalidade de geração de biocombustíveis por diferentes vias, como na pirólise (VIEIRA et al., 2011) ou na carbonização hidrotérmica (ESCALA et al., 2013; GIEVERS; LOEWEN; NELLES, 2019; HE; GIANNIS; WANG, 2013; PARSHETTI et al., 2013; YU et al., 2018; ZHAO et al., 2014). O processo de carbonização hidrotérmica (CHT) é vantajoso em relação à pirólise, uma vez que no processo de CHT se utiliza a biomassa ainda úmida, não sendo necessários gastos energéticos para secagem, além do uso de temperaturas mais baixas (LIBRA et al., 2011). Além disso, devido às menores temperaturas utilizadas na CHT comparadas à pirólise, é possível que haja menos formação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), problema já investigado para a formação do *biochar* – via pirólise (KAMBO; DUTTA, 2015).

Diante disso, este trabalho propõe o uso da carbonização hidrotérmica (CHT) para investigar a produção de combustível viável e uma alternativa às tecnologias de secagem a partir do lodo de esgoto estabilizado. O estudo também procura fornecer dados abrangentes sobre a composição e propriedades dos produtos obtidos (carvão hidrotérmico e água de processo). Os processos de carbonização submetem as diferentes biomassas às transformações químicas, o que torna necessário investigar compostos possivelmente prejudiciais ao meio ambiente formados no produto sólido, além de outros compostos no subproduto líquido, como fenol e derivados, fósforo e nitrogênio totais, ácidos graxos voláteis, entre outros (CHANG et al., 2013; FAKKAEW; KOOTTATEP; POLPRASERT, 2018; PENG et al., 2017). Entretanto, a técnica ainda se mostra como uma abordagem estratégica no que se refere à disposição sustentável dos resíduos de biomassa, uma vez que se pode imobilizar, por exemplo, EPT de carvão hidrotérmico produzido a partir de lodo de esgoto (CHANAKA UDAYANGA et al., 2018).

No que tange a essa perspectiva é que surgem os desafios para a mitigação deste problema socioambiental e econômico, acarretando a contribuição deste estudo junto aos trabalhos relacionados da academia, aos interesses públicos e, consequentemente, a toda população.

6. CONCLUSÕES

O poder calorífico superior do lodo de esgoto seco foi determinado pela Equação de Dulong (Eq. 3), a partir da análise elementar, e foi possível avaliar o uso desta matéria-prima como uma biomassa de potencial energético. Devido a sua complexa composição, são necessários estudos mais aprofundados sobre seus constituintes químicos e vias de tratamento, uma vez que se trata de um resíduo com diferente distribuição sazonal e local.

A adição de ácido sulfúrico facilitou a separação das fases sólida e líquida durante etapas de filtração e secagem dos CH e sugeriu maior fixação de carbono nos carvões, o que consequentemente inferiu nos ganhos energéticos dos produtos. A temperatura e o tempo de tratamento apontaram a maior correlação para o ganho de PCS.

A carbonização hidrotérmica do lodo de esgoto forneceu um produto sólido com maior PCS em relação à biomassa, geralmente aumentado quando a CHT se processa em temperaturas mais altas e gerando produtos com menor teor de matéria orgânica. Estes resultados sugerem bons produtos, uma vez que a CHT atua nesta fração da matriz de biomassas, eliminando matéria volátil, aumentando teor de cinzas e fixando carbono no carvão. O LS se apresentou também como um bom biocombustível, com poder calorífico próximo ao dos carvões.

Todas as amostras apontaram bom adensamento energético por unidade de matéria orgânica. O E_{RE} apresentou valores de recuperação energética que contribuem com o balanço energético e viabiliza o processo. Além disso, a CHT é capaz de eliminar patógenos e tratar a biomassa sem secagem prévia. Ainda é necessário analisar a composição das cinzas e a distribuição de metais tóxicos nas fases do produto, a fim de avaliar destinações e disposição.

De maneira geral, a combinação de parâmetros neste trabalho sugere que a CHT tem potencial para converter resíduos de biomassa em combustíveis sólidos e densificados em energia, contribuindo para estudos futuros. Além disso, o processo promove um material funcional carbonáceo para possíveis outras aplicações ainda a serem investigadas.

REFERÊNCIAS

_____. Ministério do Meio Ambiente. Plano Nacional de Resíduos Sólidos. Brasília, ago. 2012.

AKALIN, M. K.; TEKIN, K.; KARAGÖZ, S. Hydrothermal liquefaction of cornelian cherry stones for bio-oil production. **Bioresource Technology**, v. 110, p. 682–687, 1 abr. 2012.

ANDREOLI, C. V.; FERNANDES, F.; DOMASZAK, S. C. **Reciclagem agrícola do lodo de esgoto: Estudo preliminar para definição de critérios para uso agrônômico e de parâmetros para normatização ambiental e sanitária**. Curitiba: Fundo Editorial, 1997.

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

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

ASTM International. Method D5142-09. In: **Standard Test Methods for Proximate Analysis of the Analysis Sample of Coal and Coke by Instrumental Procedures (Withdrawn 2010)**. West Conshohocken, PA. 2009.

ASTM International. “Chapter 5 | Proximate Analysis”. In. **Routine Coal and Coke Analysis: Collection, Interpretation, and Use of Analytical Data**. p. 29-47, West Conshohocken, PA. 2014.

BALCH, M. L. et al. Lignocellulose fermentation and residual solids characterization for senescent switchgrass fermentation by: *Clostridium thermocellum* in the presence and absence of continuous in situ ball-milling. **Energy and Environmental Science**, v. 10, n. 5, p. 1252–1261, 2017.

BENITES, V.M.; SÁ, E.; SCHAEFER, C.E.; NOVOTNY, E.H.; REIS, E.; KER, J.K. 2005. Properties of black soil humic acids from high altitude rock complexes in Brazil. **Geoderma**, 127: 104-113.

BENTO, L. R. et al. Humic extracts of hydrochar and Amazonian Dark Earth: Molecular characteristics and effects on maize seed germination. **Science of the Total Environment**, v. 708, p. 135000, 2020.

BERGE, N. D. et al. Hydrothermal carbonization of municipal waste streams -supplementary info-. **Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 13, p. 5696–5703, 2011.

BERTONCINI, E. I.; D’ORAZIO, V.; SENESI, N.; MATTIAZZO, M. E. Effects of sewage sludge amendment on the properties of two Brazilian oxisols and their humic acids. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 11, p. 4972 – 4979, 2008.

BETEMPS C. Lodo de esgoto é ótimo componente de substratos para plantas. **EMBRAPA Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação**. Pelotas, Rio Grande do Sul, 13 de mar. 2018. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/32485890/lodo-de-esgoto-e-otimo-componente-de-substratos-para-plantas>>. Acesso em 18 de nov. 2020.

BETTIOL, W.; CAMARGO, O.A. de. A disposição do lodo de esgoto em solo agrícola. In.: BETTIOL, W.; CAMARGO, O.A. de. (Ed.). Lodo de esgoto: impactos ambientais na agricultura. Jaguariúna: **Embrapa Meio Ambiente**, p.25-36, 2006.

BRASIL. Lei nº 12.305 de 02 de agosto de 2010. Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS).

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente (MMA). Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução CONAMA Nº 375, de 29 de agosto de 2006**. Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências.

CABALLERO, J. A. et al. Characterization of sewage sludges by primary and secondary pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 1997.

CAMARGO, O. A.; WAGNER, B. Lodo de esgoto: Impactos ambientais na agricultura. Jaguariúna, São Paulo: **EMBRAPA Meio Ambiente**, 2006. 349 p.

CHANAKA UDAYANGA, W. D. et al. Fate and distribution of heavy metals during thermal processing of sewage sludge. **Fuel**, v. 226, n. February, p. 721–744, 2018.

CHEN, H. et al. Hydrothermal conversion of sewage sludge: Focusing on the characterization of liquid products and their methane yields. **Chemical Engineering Journal**, v. 357, n. September 2018, p. 367–375, 2019.

CHEN, X. et al. Conversion of sweet potato waste to solid fuel via hydrothermal carbonization. **Bioresource Technology**, v. 249, n. 381, p. 900–907, 2018.

CHANG, S. et al. Effect of hydrothermal pretreatment on properties of bio-oil produced from fast pyrolysis of eucalyptus wood in a fluidized bed reactor. **Bioresource Technology**, v. 138, p. 321–328, 2013.

COSTA, R. S. et al. Hydrothermal Carbonization of Waste Babassu Coconut Biomass for Solid Fuel Production. **Rev. Virtual de Química**, v. 11, n. 3, p. 1–16, 2019.

DAI, L. et al. Bioresource Technology A synergistic combination of nutrient reclamation from manure and resultant hydrochar upgradation by acid-supported hydrothermal carbonization. **Bioresource Technology**, v. 243, p. 860–866, 2017.

DANISH, M. et al. A new drying kinetic model for sewage sludge drying in presence of CaO and NaClO. **Applied Thermal Engineering**, v. 106, n. 2016, p. 141–152, 2016.

DANSO-BOATENG, E. et al. Hydrothermal carbonization of sewage sludge: effect of process conditions on product characteristics and methane production. **Bioresource technology**, v. 177, p. 318–27, 2015.

DE CAMPOS, F. D. S.; ALVES, M. C. Uso de lodo de esgoto na reestruturação de solo degradado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, n. 4, p. 1389–1397, 2008.

DEMIR CAKAN, R. et al. Hydrothermal carbon spheres containing silicon nanoparticles: Synthesis and lithium storage performance. **Chemical Communications**, n. 32, p. 3759–3761, 2008.

EC. Environmental, economic and social impacts of the use of sewage sludge on land. **Final Report Part I: Overview Report**. 2008.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de métodos de Análise de solo**. 2^a ed. Rio de Janeiro, 1997.

EPA, 1996. Acid digestion of sediments, sludges and soils. Method 3050B.

Environmental Protection Agency, Washington DC

ERIKSSON, E. et al. Potential priority pollutants in sewage sludge. **Desalination**, v. 226, n. 1–3, p. 371–388, 2008.

ESCALA, M. et al. Hydrothermal carbonization as an energy-efficient alternative to established drying technologies for sewage sludge: A feasibility study on a laboratory scale. **Energy and Fuels**, v. 27, n. 1, p. 454–460, 2013.

Estudo Trata Brasil. **Ociosidade das Redes de Esgoto**. 2015.

FAKKAEW, K.; KOOTTATEP, T.; POLPRASERT, C. Faecal sludge treatment and utilization by hydrothermal carbonization. **Journal of Environmental Management**, v. 216, p. 421–426, 2018.

FUNKE, A.; ZIEGLER, F. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 4, n. 2, p. 160–177, 2010.

GAO, N. et al. Thermochemical conversion of sewage sludge: A critical review. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 79, p. 100843, 1 jul. 2020.

GAUR, R. Z. et al. Hydrothermal carbonization of sewage sludge coupled with anaerobic digestion: Integrated approach for sludge management and energy recycling. **Energy Conversion and Management**, v. 224, p. 113353, 2020.

GIEVERS, F.; LOEWEN, A.; NELLES, M. Hydrothermal Carbonization (HTC) of Sewage Sludge: GHG Emissions of Various Hydrochar Applications. **Progress in Life Cycle Assessment**, p. 59–68, 2019.

HAN, R. et al. Thermal characterization and syngas production from the pyrolysis of biophysical dried and traditional thermal dried sewage sludge. **Bioresource Technology**, v. 198, p. 276–282, 2015.

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**, 2013.

HUANG, Y. F.; LO, S. L. Predicting heating value of lignocellulosic biomass based on elemental analysis. **Energy**, v. 191, p. 116501, 15 jan. 2020.

INSTITUTO TRATA BRASIL. **Ranking do Saneamento 2019**. Disponível em: <<http://www.tratabrasil.org.br/saneamento/principais-estatisticas/no-brasil/esgoto>>. Acesso em 08 de jul. 2020.

KAMBO, H.S.; DUTTA. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 359-378, 2015.

KARAYILDIRIM, T.; YANIK, J.; YUKSEL, M.; BOCKHORN, H. Characterization of products from pyrolysis of waste sludges. **Fuel**, v. 85, n. 10 – 11, p. 1498-1508, 2006.

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.

KORBOULEWSKY, N.; DUPOUYET, S.; BONIN, G. Environmental risks of applying sewage sludge compost to vineyards: carbon, heavy metals, nitrogen, and phosphorus accumulation. **Journal of Environmental Quality**, v. 31, n. 5, p. 1522–1527, 2002.

LARANJA, M. J. et al. Factorial design of experiments for extraction and screening analysis of organic compounds in hydrochar and its process water of sugar cane bagasse and vinasse. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 2020.

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)**. Canada, 2008.

LENG, L. J. et al. Characterization and application of bio-chars from liquefaction of microalgae, lignocellulosic biomass and sewage sludge. **Fuel Processing Technology**, v. 129, p. 8–14, 2015.

LI, M. LI, W. LIU, S. Hydrothermal synthesis, characterization, and KOH activation of carbon spheres from glucose. **Carbohydrate Research**, v. 346, p. 999–1004, 2011.

LIBRA, J. A. et al. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. **Biofuels**, v. 2, n. 1, p. 71–106, 2011.

LIU, H.; CAI, L. Effect of Sewage Sludge Addition on the Completion of Aerobic Composting of Thermally Hydrolyzed Kitchen Biogas Residue. **BioResources**, v. 9, n. 3, p. 4862–4872, 2014.

LOPES, F. C. R.; PEREIRA, J. C.; TANNOS, K. Thermal decomposition kinetics of guarana seed residue through thermogravimetric analysis under inert and oxidizing atmospheres. **Bioresource Technology**, v. 270, p. 294–302, 1 dez. 2018.

LU, J. J.; CHEN, W. H. Investigation on the ignition and burnout temperatures of bamboo and sugarcane bagasse by thermogravimetric analysis. **Applied Energy**, v. 160, p. 49–57, 15 dez. 2015.

MAU, V. et al. Phases' characteristics of poultry litter hydrothermal carbonization under a range of process parameters. **Bioresource Technology**, v. 219, p. 632–642, 2016.

MAGDZIARZ, A.; WERLE, S. Analysis of the combustion and pyrolysis of dried sewage sludge by TGA and MS. **Waste Management**, v. 34, n. 1, p. 174–179, 1 jan. 2014.

MELO, T. M. et al. Management of biosolids-derived hydrochar (Sewchar): Effect on plant germination, and farmers' acceptance. **Journal of Environmental Management**, v. 237, n. August 2018, p. 200–214, 2019.

MISSAOUI, A. et al. Hydrothermal carbonization of dried olive pomace: Energy potential and process performances. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 128, n. September, p. 281–290, 2017.

MONSALVO, V. M.; MOHEDANO, A. F.; RODRIGUEZ, J. J. Activated carbons from sewage sludge: Application to aqueous-phase adsorption of 4-chlorophenol. **Desalination**, v. 277, n. 1-3, p. 377-382, 2011.

MUMME, J. et al. Hydrothermal carbonization of anaerobically digested maize silage. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 19, p. 9255–9260, 2011.

OMS; UNICEF. **Progress on Drinking Water, Sanitation and Hygiene: 2017 Update and SDG Baselines**. Geneva: World Health Organization (WHO) and the United Nations Children's Fund (UNICEF), p. 29, 2017.

OTERO, M. et al. Analysis of the co-combustion of sewage sludge and coal by TG-MS. **Biomass and Bioenergy**, v. 22, n. 4, p. 319–329, 2002.

PANEQUE, M. et al. Hydrothermal carbonization and pyrolysis of sewage sludges: What happen to carbon and nitrogen? **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 128, p. 314–323, 1 nov. 2017.

PARIKH J., CHANNIWALA S.A., GHOSAL G.K. A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. **Fuel**, 84:487–94, 2005.

PARK, K. Y.; LEE, K.; KIM, D. Characterized hydrochar of algal biomass for producing solid fuel through hydrothermal carbonization. **Bioresource Technology**, v. 258, n. December 2017, p. 119–124, 2018.

PARK, S. W.; JANG, C.H. Effects of carbonization and solvent-extraction on change in fuel characteristics of sewage sludge. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 8205–10, 2011.

PARSHETTI, G. K. et al. Hydrothermal carbonization of sewage sludge for energy production with coal. **Fuel**, v. 111, p. 201–210, 2013.

PATHAK, A.; DASTIDAR, M. G.; SREEKRISHNAN, T. R. Bioleaching of heavy metals from sewage sludge: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 8, p. 2343 – 2353, 2009.

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.

PENG, C. et al. Production of char from sewage sludge employing hydrothermal carbonization: Char properties, combustion behavior and thermal characteristics. **Fuel**, v. 176, p. 110–118, 2016.

PENG, N. et al. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Toxic Heavy Metals in Municipal Solid Waste and Corresponding Hydrochars. **Energy and Fuels**, v. 31, n. 2, p. 1665–1671, 2017.

POSOM, J.; SIRISOMBOON, P. Evaluation of lower heating value and elemental composition of bamboo using near infrared spectroscopy. **Energy**, v. 121, p. 147–158, 2017.

PREFEITURA DE SÃO PAULO. **Plano Municipal de Saneamento Básico de São Paulo**. 2019. Disponível em: <https://gestaourbana.prefeitura.sp.gov.br/wp-content/uploads/2019/05/PMSB_Caderno_Completo_-final-para-impressa%CC%83o.pdf>. Acesso em jul. 2020.

RAM NHUCHHEN, D.; ABDUL SALAM, P. Estimation of higher heating value of biomass from proximate analysis: A new approach. **Fuel**, v. 99, p. 55–63, 2012.

ROSA, J. G. **Grande Sertão: Veredas**. 1ª Ed. Rio de Janeiro: Livraria José Olympio Editora, 1956.

RUEDA-ORDÓÑEZ, Y. J.; TANNOUS, K. Thermal decomposition of sugarcane straw, kinetics and heat of reaction in synthetic air. **Bioresource Technology**, v. 211, p. 231–239, 1 jul. 2016.

RULKENS, W. H.; BIEN, J. D. Recovery of energy from sludge - Comparison of the various options. **Water Science and Technology**, v. 50, n. 9, p. 213–221, 2004.

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

RUSSEL, J.B. **Química Geral**. 2^a ed. Trad. M.A. Brotto et al. São Paulo: Makron Books, 1994.

SAIDUR, R. et al. A review on biomass as a fuel for boilers. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 5, p. 2262–2289, 2011.

SHENG, C.; AZEVEDO, J. L. T. Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data. **Biomass and Bioenergy**, v. 28, n. 5, p. 499–507, 2005.

SHI, H. et al. Characterization, thermochemical conversion studies, and heating value modeling of municipal solid waste. **Waste Management**, v. 48, p. 34–47, 2016.

SILVA, C. C. et al. Effect of the reaction medium on the immobilization of nutrients in hydrochars obtained using sugarcane industry residues. **Bioresource Technology**, v. 237, p. 213–221, 2017.

SNIS. **Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento** (SNIS 2018).

TASCA, A. L. et al. Hydrothermal carbonization of sewage sludge: A critical analysis of process severity, hydrochar properties and environmental implications. **Waste Management**, v. 93, p. 1–13, 15 jun. 2019.

TIAN, K. et al. Investigation on the evolution of N-containing organic compounds during pyrolysis of sewage sludge. **Environmental Science and Technology**, v. 48, n. 18, p. 10888–10896, 2014.

TIAN, Y. et al. Nitrogen conversion in relation to NH₃ and HCN during microwave pyrolysis of sewage sludge. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 7, p. 3498–3505, 2013.

TITIRICI, M. M. et al. Black perspectives for a green future: Hydrothermal carbons for environment protection and energy storage. **Energy and Environmental Science**, v. 5, n. 5, p. 6796–6822, 2012.

UZUN, H. et al. Improved prediction of higher heating value of biomass using an artificial neural network model based on proximate analysis. **Bioresource Technology**, v. 234, p. 122–130, 1 jun. 2017.

VAN KREVELEN, D. W. Graphical-Statistical Method for the Study of Structure and Reaction Processes of Coal. **Fuel**, v. 29, pp. 269-284, 1950.

VAN WYLEN, G.J.; SONNTAG, R.E., **Fundamentos da Termodinâmica Clássica**. 3ª ed. São Paulo: Edgar Blücher, 1993.

VERGNHANINI FILHO, R. Metodologia simplificada de cálculo do rendimento térmico de caldeiras. **Revista IPT | Tecnologia e Inovação**, v.2, n.7, abr., 2018. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A., São Paulo – SP, Brasil.

VERLICCHI, P.; ZAMBELLO, E. Pharmaceuticals and personal care products in untreated and treated sewage sludge: Occurrence and environmental risk in the case of application on soil - A critical review. **Science of the Total Environment**, v. 538, p. 750–767, 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.

VITAL, M. H. F, INGOUVILLE, M; PINTO, M. A. C. Estimativa de investimentos em aterros sanitários para atendimento de metas estabelecidas pela Política Nacional de Resíduos Sólidos entre 2015 e 2019. **BNDES – Biblioteca Digital**. 2014. Disponível em: <
https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/3041/2/Estimativa%20de%20investimentos%20em%20aterros%20sanitarios_P.pdf>. Acesso em 23 de nov. 2020.

WANG, L.; CHANG, Y.; LI, A. Hydrothermal carbonization for energy-efficient processing of sewage sludge: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2019.

WANG, R. et al. Energy recovery from high-ash municipal sewage sludge by hydrothermal carbonization: Fuel characteristics of biosolid products. **Energy**, v. 186, p. 115848, 2019.

WANG, T. et al. A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 90, n. February, p. 223–247, 2018.

WANG, T. et al. Acetic Acid and Sodium Hydroxide-Aided Hydrothermal Carbonization of Woody Biomass for Enhanced Pelletization and Fuel Properties. **Energy & Fuels**, v. 31, n. 11, p. 12200–12208, 2017b.

WIKBERG, H. et al. Structural and Morphological Changes in Kraft Lignin during Hydrothermal Carbonization. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 3, n. 11, p. 2737–2745, 2015.

WU Z. et al. The long-term performance of concrete amended with municipal sewage sludge incineration ash. **Environ. Technol. Innov.**, 23–101574, 2021.

XU, L.; YUAN, J. Online identification of the lower heating value of the coal entering the furnace based on the boiler-side whole process models. **Fuel**, v. 161, p. 68–77, 1 dez. 2015.

XU, X.; JIANG, E. Treatment of urban sludge by hydrothermal carbonization. **Bioresource Technology**, v. 238, p. 182–187, 2017.

YU, Y. et al. Hydrothermal carbonization of anaerobic granular sludge: Effect of process temperature on nutrients availability and energy gain from produced hydrochar. **Applied Energy**, v. 229, n. July, p. 88–95, 2018.

ZHAO, P. et al. Energy recycling from sewage sludge by producing solid biofuel with hydrothermal carbonization. **Energy Conversion and Management**, v. 78, p. 815–821, 2014.