

WEVERTON CAMPOS NOZELA

Prognóstico do coprocessamento de diferentes matrizes ambientais em consórcio
para obtenção de um combustível sólido

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título
de Doutor em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Marisa Spirandeli Crespi

Araraquara
2019

FICHA CATALOGRÁFICA

N961p Nozela, Weverton Campos
Prognóstico do coprocessamento de diferentes matrizes ambientais em consórcio para obtenção de um combustível sólido / Weverton Campos Nozela. – Araraquara : [s.n.], 2019
159 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: Marisa Spirandeli Crespi

1. Peletização. 2. Pirólise. 3. Biomassa. 4. Lodo de esgoto.
5. Combustíveis sólidos. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: "Prognóstico do co-processamento de diferentes matrizes ambientais em consórcio para obtenção de um combustível sólido"

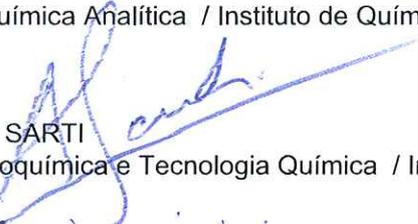
AUTOR: WEVERTON CAMPOS NOZELA

ORIENTADORA: MARISA SPIRANDELI CRESPI

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:



Prof^a Dr^a MARISA SPIRANDELI CRESPI
Departamento de Química Analítica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof. Dr. ARNALDO SARTI
Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof^a. Dr^a. SANDRA IMACULADA MAINTINGUER
IPBEN / Instituto de Pesquisa em Bioenergia - UNESP - Rio Claro



Prof. Dr. ÉDER TADEU GOMES CAVALHEIRO
Departamento de Química e Física Molecular / Instituto de Química - USP - São Carlos



Prof. Dr. PEDRO SÉRGIO FADINI
Departamento de Química / Universidade Federal de São Carlos - UFSCar - São Carlos

Araraquara, 14 de março de 2019

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Weverton Campos Nozela

Nome em citações bibliográficas: Nozela, W. C.

ENDEREÇO PROFISSIONAL:

Departamento Autônomo de Água e Esgotos de Araraquara

Rua Domingos Barbieri, 100

Vila Harmonia - Araraquara/SP

CEP: 14.802-000

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2014 – 2019 Doutorado

Início: 04 de agosto de 2014

Término: 14 de março de 2019

Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

UNESP - Araraquara/SP

Título: Prognóstico do coprocessamento de diferentes matrizes ambientais em consórcio para obtenção de um combustível sólido

Orientação: Profa . Dra . Marisa Spirandeli Crespi

2012 – 2014 Mestrado

Início: 01 de agosto de 2012

Término: 17 de julho de 2014

Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

UNESP - Araraquara/SP

Título: Caracterização do lodo de esgoto, após desaguamento e secagem térmica, da Estação de Tratamento de Esgoto de Araraquara/SP

Orientação: Profa. Dra. Marisa Spirandeli Crespi

Co-orientação: Dra. Sonia de Almeida e Profa. Dra. Sandra Imaculada Maintinguer

2001 – 2005 Graduação

Licenciatura em Química, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP – Araraquara/SP.

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

“Entendendo a Responsabilidade Técnica”

Conselho Regional de Química – CRQ 4ª região.

Araraquara/SP

Data: 06 de novembro de 2015.

“Curso Internacional de Técnicas em Tratamento de Esgotos Domésticos”

Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo – Sabesp

Agência Brasileira de Cooperação – ABC/Agência de Cooperação Internacional do Japão

Período: 11 a 25 de março de 2011

Carga horária: 96 horas.

ATUAÇÃO PROFISSIONAL

2019 – : Gerente de Tratamento Água e Esgotos

Departamento Autônomo de Água e Esgotos de Araraquara/SP.

2013 – 2019: Coordenador da Unidade de Tratamento de Esgotos

Departamento Autônomo de Água e Esgotos de Araraquara/SP.

2008 – : Técnico em Tratamento de Efluentes/Química

Departamento Autônomo de Água e Esgotos de Araraquara/SP.

2005 – 2008: Fiscal de Leitura e instalações

Departamento Autônomo de Água e Esgotos de Araraquara/SP.

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos completos publicados em periódicos

NOZELA, W. C.; BRAZ, C. E. M.; ALMEIDA, S.; RIBEIRO, C. A.; CRESPI, M. S. Mixture of biomass to energy reuse. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 131, n. 1, p. 765-769, Jan. 2018.

NOZELA, W. C.; NOZELA, C. F. V.; SILVA, F. R.; DIAS, D. S.; ALMEIDA, S.; RIBEIRO, C. A.; CRESPI, M. S. Kinetic study of the energetic reuse from torrefied sewage sludge and urban pruning blends. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 134, n. 2, p. 1285-1291, Nov. 2018.

Artigos em coautoria publicado em periódicos

ALMEIDA, S.; CRESPI, M. S.; NOZELA, W. C.; DIAS, D. S.; SILVA, F. R.; TORQUATO, L. D. M.; RIBEIRO, C. A.; MARCHI, M. R. Food waste: energy source. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, DOI 10.1007/s10973-018-7760-3.

Artigos submetido para publicação

NOZELA, W. C.; SILVA, F. R.; DIAS, D. S.; ALMEIDA, S.; RIBEIRO, C. A.; CRESPI, M. S. Kinetics and thermal as strategic tools for definition of residues consortium application as solid fuel. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**.

Artigos em coautoria submetido para publicação

SILVA, F. R.; NOZELA, W. C.; DIAS, D. S.; ALMEIDA, S.; CRESPI, M. S.; RIBEIRO, C. A. Effect of addition of surface water treatment sludge to biomass in biochar porosity. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**.

Trabalhos publicados em anais de eventos científicos

NOZELA, W. C.; SILVA, F. R.; DIAS, D. S.; ALMEIDA, S.; CRESPI, M. S. Avaliação de lodo de esgoto em consórcio com poda urbana para obtenção de um combustível sólido pelo processo de peletização e torrefação. *In.*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 11., 2018, Rio de Janeiro/RJ.

SILVA, F. R.; NOZELA, W. C.; ALMEIDA, S.; DIAS, D. S.; CRESPI, M. S.; RIBEIRO, C. A. Efeito da adição de lodo à biomassa na porosidade do biocarvão. *In.*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 11., 2018, Rio de Janeiro/RJ.

NOZELA, W. C.; NOZELA, C. F. V.; SILVA, F. R.; DIAS, D. S.; ALMEIDA, S.; CRESPI, M. S. Renewable energy obtained applying torrefaction in peletes of sewage sludge and urban pruning blend. *In.*: MEDITERRANEAN CONFERENCE ON CALORIMETRY AND THERMAL ANALYSIS, 13., 2017, Loano/SV – Itália.

ALMEIDA, S.; NOZELA, W. C.; DIAS, D. S.; SILVA, F. R.; RIBEIRO, C. A.; MARCHI, M. R.; CRESPI, M. S. Food waste: energy source. *In.*: MEDITERRANEAN CONFERENCE ON CALORIMETRY AND THERMAL ANALYSIS, 13., 2017, Loano/SV – Itália.

SILVA, F. R.; NOZELA, W. C.; DIAS, D. S.; ALMEIDA, S.; CRESPI, M. S.; RIBEIRO, C. A. Evaluation of the efficiency of biochar blends with WTP sludge in adsorption of methylene blue solutions. *In.*: MEDITERRANEAN CONFERENCE ON CALORIMETRY AND THERMAL ANALYSIS, 13., 2017, Loano/SV – Itália.

NOZELA, W. C.; SILVA, F. R.; TORQUATO, L. D. M.; BRAZ, C. E. M.; ALMEIDA, S.; CRESPI, M. S. Viability of energy application from generated, after the process of dewatering and thermal drying, in wastewater treatment plant (WWTP). *In.*: INTERNACIONAL CONFEDERATION FOR THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY, 2016, Orlando/FL – EUA.

NOZELA, W. C.; BRAZ, C. E. M.; ALMEIDA, S.; CRESPI, M. S. Mistura de biomassas visando reaproveitamento energético. *In.*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 10. CONGRESSO PAN AMERICANO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 4., 2016, São Paulo/SP.

NOZELA, W. C.; LOMBARDI, R.; SILVA, I. R.; CRESPI, M. S. Estudo da aplicação de resíduo gerado em tratamento de efluente como cogenerador de energia. *In.:* ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE SERVIÇOS MUNICIPAIS DE SANEAMENTO, 45., 2015, Poços de Caldas/MG.

NOZELA, W. C.; MAINTINGUER, S. I.; CRESPI, M. S. Evaluation of the waste generated in wastewater treatment as energy's cogenerator. *In.:* PITTSBURGH CONFERENCE ON ANALYTICAL CHEMISTRY AND APPLIED SPECTROSCOPY, 2015, New Orleans/LA – EUA.

NOZELA, W. C.; ALMEIDA, S.; MAINTINGUER, S. I.; RIBEIRO, C. A.; CRESPI, M. S. Caracterização térmica de resíduo com potencial energético gerado em tratamento de efluente. *In.:* CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 9.; 2014, Serra Negra/SP.

NOZELA, W. C.; MAINTINGUER, S. I.; CRESPI, M. S. Avaliação da aplicação de resíduo gerado em tratamento de efluente como cogenerador de energia. *In.:* CONGRESSO INTERNACIONAL DE BIOENERGIA, 9., 2014, São Paulo/SP.

Apresentação de trabalhos em pôster

SILVA, F. R.; NOZELA, W. C.; ALMEIDA, S.; DIAS, D. S.; CRESPI, M. S.; RIBEIRO, C. A. Efeito da adição de lodo à biomassa na porosidade do biocarvão. *In.:* CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 11., 2018, Rio de Janeiro/RJ.

ALMEIDA, S.; NOZELA, W. C.; DIAS, D. S.; SILVA, F. R.; RIBEIRO, C. A.; MARCHI, M. R.; CRESPI, M. S. Food waste: energy source. *In.:* MEDITERRANEAN CONFERENCE ON CALORIMETRY AND THERMAL ANALYSIS, 13., 2017, Loano/SV – Itália.

SILVA, F. R.; NOZELA, W. C.; DIAS, D. S.; ALMEIDA, S.; CRESPI, M. S.; RIBEIRO, C. A. Evaluation of the efficiency of biochar blends with WTP sludge in adsorption of methylene blue solutions. *In.:* MEDITERRANEAN CONFERENCE ON CALORIMETRY AND THERMAL ANALYSIS, 13., 2017, Loano/SV – Itália.

NOZELA, W. C.; SILVA, F. R.; TORQUATO, L. D. M.; BRAZ, C. E. M.; ALMEIDA, S.; CRESPI, M. S. Viability of energy application from generated, after the process of dewatering and thermal drying, in wastewater treatment plant (WWTP). *In.*: INTERNACIONAL CONFEDERATION FOR THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY, 2016, Orlando/FL – EUA.

NOZELA, W. C.; BRAZ, C. E. M.; ALMEIDA, S.; CRESPI, M. S. Mistura de biomassas visando reaproveitamento energético. *In.*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 10. CONGRESSO PAN AMERICANO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 4., 2016, São Paulo/SP.

NOZELA, W. C.; MAINTINGUER, S. I.; CRESPI, M. S. Evaluation of the waste generated in wastewater treatment as energy's cogenerator. *In.*: PITTSBURGH CONFERENCE ON ANALYTICAL CHEMISTRY AND APPLIED SPECTROSCOPY, 2015, New Orleans/LA – EUA.

NOZELA, W. C.; ALMEIDA, S.; MAINTINGUER, S. I.; RIBEIRO, C. A.; CRESPI, M. S. Caracterização térmica de resíduo com potencial energético gerado em tratamento de efluente. *In.*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 9., 2014, Serra Negra/SP.

NOZELA, W. C.; MAINTINGUER, S. I.; CRESPI, M. S. Avaliação da aplicação de resíduo gerado em tratamento de efluente como cogenerador de energia. *In.*: CONGRESSO INTERNACIONAL DE BIOENERGIA, 9., 2014, São Paulo/SP.

Apresentação de trabalhos oral

NOZELA, W. C.; SILVA, F. R.; DIAS, D. S.; ALMEIDA, S.; CRESPI, M. S. Avaliação de lodo de esgoto em consórcio com poda urbana para obtenção de um combustível sólido pelo processo de peletização e torrefação. *In.*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 11., 2018, Rio de Janeiro/RJ.

NOZELA, W. C.; NOZELA, C. F. V.; SILVA, F. R.; DIAS, D. S.; ALMEIDA, S.; CRESPI, M. S. Renewable energy obtained applying torrefaction in peletes of sewage sludge and urban pruning blend. *In.*: MEDITERRANEAN CONFERENCE ON CALORIMETRY AND THERMAL ANALYSIS, 13., 2017, Loano/SV – Itália.

NOZELA, W. C.; LOMBARDI, R.; SILVA, I. R.; CRESPI, M. S. Estudo da aplicação de resíduo gerado em tratamento de efluente como cogenerador de energia. *In.*: ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE SERVIÇOS MUNICIPAIS DE SANEAMENTO, 45., 2015, Poços de Caldas/MG.

Apresentação de palestras

NOZELA, W. C. Tratamento de esgotos domiciliares. *In.*: CAPACITAÇÃO EM SANEAMENTO AMBIENTAL, 2015, Araraquara/SP.

NOZELA, W. C. Esgotos Domésticos. *In.*: AÇÕES FORMATIVAS, 2018, Araraquara/SP.

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS

11º Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, 2018. Rio de Janeiro/RJ.

13º Mediterranean Conference on Calorimetry and Thermal Analysis, 2017. Loano/SV – Itália.

10º Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria e 4º Congresso Pan Americano de Análise Térmica e Calorimetria, 2016. São Paulo/SP.

45ª Assembleia Nacional da Assemae, 2015. Poços de Caldas/MG.

9º Congresso Internacional de Bioenergia, 2014, São Paulo/SP.

44ª Assembleia Nacional da Assemae, 2014. Uberlândia/MG.

REVISOR DE PERIÓDICO

2018 – Periódico: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha esposa e companheira Carina, fonte das minhas energias, e aos meus sobrinhos Enzo e Helena, minhas riquezas, meus combustíveis.

AGRADECIMENTOS

Agradeço minha orientadora Professora Dra. Marisa Spirandeli Crespi, pelos ensinamentos, pela confiança e paciência e pelo apoio nos momentos difíceis.

À minha família, meus pais Jair e Sueli, e meu irmão William por acreditaram em mim.

Aos grandes amigos Sonia de Almeida e Diógenes dos Santos Dias. Não tenho palavras para expressar toda a gratidão que tenho por eles. Foram fundamentais em todas as etapas deste projeto.

Ao Professor Dr. Clóvis Augusto Ribeiro pela valiosa contribuição nas interpretações do estudo cinético.

À Professora Dra. Edilene Cristina Ferreira e ao amigo Tiago Varão Silva por me ajudar no preparo das amostras deste trabalho no processo de moagem criogênica.

Ao Laboratório Multiusuário 1 pelos resultados de análises elementar e de infravermelho.

Aos Professores Drs. Antonio Carlos Guastaldi e Denis Ricardo Martins de Godoi e ao funcionário do Laboratório Didático Sr. Robson Luis Mascarelli pela disponibilidade em fornecer a bomba calorimétrica para o ensaio de poder calorífico superior.

Ao Departamento Autônomo de Água e Esgotos de Araraquara, pelo fornecimento das amostras de poda, de lodo das Estações de Tratamento de Esgoto de Araraquara e Bueno de Andrada. Além da dispensa do serviço, fundamental para a realização deste trabalho, possibilitando crescimento profissional e intelectual.

Agradeço à todos os funcionários da Gerência de Tratamento de Água e Esgoto do DAAE, e em especial as amigas Renata Lombardi e Ilma Rosa dos Santos, pelo apoio nesta fase da minha vida.

Aos funcionários das Estações de Tratamento de Esgoto de Araraquara e Bueno de Andrada pela paciência na minha ausência.

Aos Professores Drs. Arnaldo Sarti e Lorena Oliveira Pires pela grandiosa contribuição no Exame Geral de Qualificação e ao Professor Dr. Arnaldo Sarti também pelo fornecimento da amostra de lodo da ETE Monjolinho e a todos do SAAE de São Carlos.

À Comissão Organizadora do 13º Medicta/Universidade de Gênova pela concessão de bolsa para participação no congresso.

Ao amigo porto-riquenho Adalberto Díaz Casas, pela amizade e pelo auxílio na tradução e preparação da apresentação oral do trabalho apresentado no congresso Medicta em 2017 e pelo auxílio na tradução dos artigos submetidos ao Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.

Aos teachers Luciana Aparecida Pereira Paiva e Thiago da Silva Adami pelas preciosas correções da apresentação oral do trabalho apresentado no congresso Medicta.

Ao Grupo de Análise Térmica do Departamento de Química Analítica do Instituto de Química pelo auxílio na pesquisa.

À Seção de Pós Graduação pela contribuição no crescimento intelectual.

Ao Instituto de Química da Unesp do Câmpus de Araraquara pela minha formação, graduação, mestrado e agora o doutorado.

À todos os professores, profissionais e alunos do IQ que colaboraram para a concretização desta tese.

À Capes e à todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para realização deste projeto.

“Há uma força motriz mais poderosa que o vapor, a eletricidade e a energia atômica:
a vontade.”

Albert Einstein

RESUMO

O gerenciamento inadequado dos diversos tipos de resíduos sólidos pode causar grandes impactos ambientais e demandam um custo elevado para a correta disposição. Entretanto, alguns resíduos apresentam condições de reciclagem energética. Resíduos vegetais, como a cana de açúcar e palha do milho, e resíduos sanitários, como lodo de esgoto, que são geralmente chamados de biomassas podem produzir energia a partir de processos térmicos como a pirólise ou a torrefação. Atualmente, as biomassas correspondem a quarta maior fonte de energia da matriz mundial e a segunda no Brasil. O objetivo deste trabalho foi elaborar um prognóstico de aplicação energética a partir do coprocessamento, utilizando-se de técnicas de peletização e torrefação, com diferentes matrizes ambientais em consórcio, como o lodo de esgoto e poda urbana, para obtenção de um combustível sólido e renovável. As amostras deste trabalho foram coletadas das Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) de Araraquara, Bueno e Monjolinho, além de resíduos de poda urbana. Após moagem criogênica, foram preparados consórcios 1:1 entre os lodos e a poda. Posteriormente, foi aplicado procedimento de peletização e torrefação. Por termogravimetria, foram determinadas Temperatura de Ignição, Análise Imediata e Estudo Cinético, onde foi utilizado o Método de Wanjun-Donghua modificado por Capela-Ribeiro para determinação dos parâmetros cinéticos, energia de ativação e $\ln A$. Outros parâmetros como Poder Calorífico Superior (PCS) e Análise Elementar também foram estabelecidos, além de análises complementares como Higroscopia e Infravermelho. Os resultados indicaram que peletização reduziu o volume das amostras (45 a 67%), e apresentou menores temperaturas de ignição, entre 230 e 235 °C para os lodos e 222 e 245 °C para os consórcios. Já a torrefação reduziu as massas das amostras (22 a 44%) e o teor de umidade das amostras (2,28 a 5,10%). As amostras torrefadas apresentaram uma resistência em absorver umidade quando expostas em condições de temperatura de 25 °C e 70% de umidade relativa do ar, sendo que o ganho de massa nestas condições foi de 1,44 a 3,39%. Houve ainda um aumento no teor de carbono fixo nas amostras torrefadas, 35 a 51% nos lodos e de 72 a 124% nos consórcios. Este aumento impactou no aumento no PCS, sendo que para as amostras de poda urbana, o lodo e o consórcio de Bueno os PCS's foram de 25,82 MJ kg⁻¹, 18,22 MJ kg⁻¹ e 19,66 MJ kg⁻¹, respectivamente. A energia de ativação da reação de degradação térmica da matéria orgânica foi decrescente, principalmente nas amostras torrefadas, indicando autossuficiência energética após iniciar a reação. Foram observados Efeitos de Compensação Cinética e de Sinergismo em algumas amostras. Pelos dados expostos, as amostras podem ser armazenadas, transportadas e comercializadas mesmo em condições climáticas adversas. O consórcio de resíduos apresenta um valor agregado, uma vez que a disposição inadequada dos resíduos pode contribuir para a degradação ambiental e a utilização como combustível sólido é uma forma alternativa e inteligente de reduzir o consumo proveniente de fontes não renováveis e proporcionar um destino apropriado aos resíduos.

Palavras-chave: Peletização, Torrefação, Lodo de esgoto, Poda urbana, Consórcio, Combustível sólido

ABSTRACT

Inadequate management of the various types of solid waste can cause major environmental impacts and require a high cost for the correct disposal. However, some waste presents energy recycling conditions. Plant residues, such as sugarcane and corn husk, and sanitary waste, such as sewage sludge, which are generally called biomass can produce energy from thermal processes such as pyrolysis or torrefaction. Currently, biomass is the fourth largest energy source in the world matrix and the second in Brazil. The objective of this work was to elaborate a prognosis of energy application from the coprocessing, using pelletizing and torrefaction techniques, with different environmental matrices in consortium, such as sewage sludge and urban pruning, to obtain a solid and renewable fuel. The samples from this work were collected from the Sewage Treatment Plants (ETE) of Araraquara, Bueno and Monjolinho, as well as urban pruning waste. After cryogenic grinding, 1: 1 consortia were prepared between sludge and pruning. Subsequently, a pelletizing and torrefaction procedure was applied. By thermogravimetry, Ignition Temperature, Proximate Analysis and Kinetic Study were determined, where the Wanjun-Donghua method modified by Capela-Ribeiro was used to determine the kinetic parameters, activation energy and InA. Other parameters such as Higher Heating Values (HHV) and Ultimate Analysis were also established, as well as complementary analyzes such as Hygroscopy and Infrared. The results indicated that pelletizing reduced sample volume (45-67%), and showed lower ignition temperatures, between 230 and 235 °C for sludge and 222 and 245 °C for consortia. Roasting reduced sample masses (22-44%) and the moisture content of the samples (2.28-5.10%). Torrefied samples had a resistance to moisture absorption when exposed to temperature conditions of 25 °C and 70% relative humidity, and the mass gain in these conditions was 1.44 to 3.39%. There was also an increase in the fixed carbon content in the torrefied samples, 35 to 51% in the sludge and 72 to 124% in the consortia. This increase had an impact on the increase in HHV, and for the urban pruning, sludge and consortia from Bueno the HHV were 25.82 MJ kg⁻¹, 18.22 MJ kg⁻¹ and 19.66 MJ kg⁻¹, respectively. The activation energy of the thermal degradation reaction of the organic matter was decreasing, mainly in the roasted samples, indicating energy self-sufficiency after starting the reaction. Kinetic Compensation and Synergism Effects were observed in some samples. From the above data, the samples can be stored, transported and marketed even in adverse climatic conditions. The waste consortium has added value, as inadequate disposal of waste can contribute to environmental degradation and use as a solid fuel is an alternative and smart way to reduce consumption from non-renewable sources and to provide an appropriate waste destination.

Key words: Pelletizing, Torrefaction, Sewage sludge, Urban pruning, Consortium, Solid fuel

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Composição básica do esgoto doméstico	28
Figura 2 -	Conversão da matéria orgânica presente no esgoto conforme tratamento aeróbio e anaeróbio	29
Figura 3 -	Degradação da matéria orgânica por processo anaeróbio	31
Figura 4 -	Distribuição da matriz elétrica brasileira divulgada pela Empresa de Pesquisa Energética referente ao ano base 2016	38
Figura 5 -	Lagoa de Aeração da ETE Araraquara	50
Figura 6 -	Lançamento do efluente tratado da ETE Araraquara no córrego Ribeirão das Cruzes	50
Figura 7 -	Lodo da ETE Araraquara após processo de desaguamento e secagem térmica a 300 °C disposto em caçamba	52
Figura 8 -	SBR (Sequencing Batch Reactor ou Reator Sequencial em Batelada)	53
Figura 9 -	Esquema de um floco de lodo ativado	53
Figura 10 -	Efluente tratado sendo submetido à filtração em tanque	53
Figura 11 -	Tanque de desinfecção	54
Figura 12 -	Tanque de armazenamento de lodo	54
Figura 13 -	Leito de secagem de lodo	55
Figura 14 -	Fluxograma da Estação de Tratamento de Esgoto de Monjolinho São Carlos/SP	56

Figura 15 -	Resíduo de Podas Urbanas recolhida nos Pontos de Entrega de Volumosos	57
Figura 16 -	Equipamento utilizado na primeira etapa de trituração do Resíduo de Podas Urbanas	57
Figura 17 -	Equipamento utilizado na segunda etapa de trituração do Resíduo de Podas Urbanas	57
Figura 18 -	Foto ilustrativa do moinho criogênico SPEX 6800 empregado para moagem das amostras	60
Figura 19 -	Molde macho-fêmea e prensa hidráulica utilizada na peletização	62
Figura 20 -	Peletes das amostras LA, LB, LS, PU, MA, MB e MS	62
Figura 21 -	Forno mufla utilizada na torrefação das amostras de trabalho	62
Figura 22 -	Amostra LA peletizada e torrefada	63
Figura 23 -	Percentagem de umidade absorvida, pelas amostras peletizadas, em função do tempo de exposição (h) à 70% de umidade relativa do ar numa temperatura de 25 °C	76
Figura 24 -	Percentagem de umidade absorvida, pelas amostras torrefadas, em função do tempo de exposição (h) à 70% de umidade relativa do ar numa temperatura de 25 °C	77
Figura 25 -	Comparação de absorção de umidade pelos processos de peletização e torrefação entre amostras de mesma origem	78
Figura 26 -	Espectros de FTIR para as amostras peletizadas	79
Figura 27 -	Espectros de FTIR para as amostras torrefadas	81
Figura 28 -	Diagrama estimado de Van Krevelin	82
Figura 29 -	Comparação do parâmetro cinético E_a em função de α para as amostras correspondentes LAP e LAT	89

Figura 30 - Comparação do parâmetro cinético E_a em função de α para as amostras correspondentes LBP e LBT	90
Figura 31 - Comparação do parâmetro cinético E_a em função de α para as amostras correspondentes LSP e LST	91
Figura 32 - Comparação do parâmetro cinético E_a em função de α para as amostras correspondentes PUP e PUT	91
Figura 33 - Comparação do parâmetro cinético E_a em função de α para as amostras correspondentes MAP e MAT	92
Figura 34 - Comparação do parâmetro cinético E_a em função de α para as amostras correspondentes MBP e MBT	92
Figura 35 - Comparação do parâmetro cinético E_a em função de α para as amostras correspondentes MSP e MST	93
Figura 36 - Comparação dos parâmetros cinéticos $\ln A$ com relação a E_a para a amostra LAT para avaliação da ocorrência de ECC	94
Figura 37 - Comparação dos parâmetros cinéticos $\ln A$ com relação a E_a para a amostra LST para avaliação da ocorrência de ECC	95
Figura 38 - Comparação dos parâmetros cinéticos $\ln A$ com relação a E_a para a amostra PUT para avaliação da ocorrência de ECC	95
Figura 39 - Comparação dos parâmetros cinéticos $\ln A$ com relação a E_a para a amostra LAP para avaliação da ocorrência de ECC	96
Figura 40 - Comparação dos parâmetros cinéticos $\ln A$ com relação a E_a para a amostra LBP para avaliação da ocorrência de ECC	96
Figura 41 - Comparação dos parâmetros cinéticos $\ln A$ com relação a E_a para a amostra MAP para avaliação da ocorrência de ECC	97
Figura 42 - Comparação dos parâmetros cinéticos $\ln A$ com relação a E_a para a amostra MAT para avaliação da ocorrência de ECC	97
Figura 43 - Comparação dos parâmetros cinéticos $\ln A$ com relação a E_a para a amostra MBP para avaliação da ocorrência de ECC	98
Figura 44 - Comparação dos parâmetros cinéticos $\ln A$ com relação a E_a para a amostra MSP para avaliação da ocorrência de ECC	98

Figura 45 -	Comparação dos parâmetros cinéticos $\ln A$ com relação a E_a para a amostra MST para avaliação da ocorrência de ECC	99
Figura 46 -	Comparação dos parâmetros cinéticos $\ln A$ com relação a E_a para a amostra LBT para avaliação da ocorrência de ECC	99
Figura 47 -	Comparação dos parâmetros cinéticos $\ln A$ com relação a E_a para a amostra LSP para avaliação da ocorrência de ECC	100
Figura 48 -	Comparação dos parâmetros cinéticos $\ln A$ com relação a E_a para a amostra PUP para avaliação da ocorrência de ECC	100
Figura 49 -	Comparação dos parâmetros cinéticos $\ln A$ com relação a E_a para a amostra MBT para avaliação da ocorrência de ECC	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Característica química, em porcentagem média, de lodos biológicos	32
Tabela 2 -	Volume de lodo produzido em litros por habitantes dia em diferentes modelos de tratamento	33
Tabela 3 -	Produção anual em toneladas de massa seca e as principais disposição dada ao lodo de esgoto em diferentes países da Europa	34
Tabela 4 -	Comparação entre os custos, em dólares por toneladas, de lodo de esgoto para a disposição final	34
Tabela 5 -	Dados comparativos da matriz energética mundial com o Brasil no ano de 2007	35
Tabela 6 -	Composição da madeira e madeira torrefada	46
Tabela 7 -	Resumo do procedimento experimental	59
Tabela 8 -	Ciclo de operação da moagem criogênica	61
Tabela 9 -	Siglas e nomes preliminares das amostras de trabalho	61
Tabela 10 -	Massa e volume das amostras de lodo de esgotos, poda urbana e seus consórcios utilizadas na produção dos peletes.	73
Tabela 11 -	Massa e volume das amostras peletizadas e as percentagens de redução do volume	73
Tabela 12 -	Massa e volume das amostras torrefadas e peletizadas e as percentagens de redução da massa.	74
Tabela 13 -	Nomes das amostras com as respectivas siglas	75
Tabela 14 -	Teores de C, H, N, S e O e relação O/C e H/C	82

Tabela 15 - Dados obtidos da análise imediata para as amostras após Termogravimetria	84
Tabela 16 - Valores experimentais e teóricos de PCS	86
Tabela 17 - Variação de temperatura (ΔT) referente à etapa de degradação térmica estudada, Energia de Ativação média e $\ln A$ médio de amostras do trabalho	87
Tabela 18 - Temperaturas de ignição das amostras peletizadas e torrefadas, obtidas por Termogravimetria	102
Tabela 19 - Prognóstico de aplicação de cada amostra de acordo com as técnicas analíticas desenvolvidas neste trabalho	104
Tabela 20 - Prognóstico de aplicação de acordo com as análises e os processos de peletização e torrefação	105

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ABNT** - Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ABRELPE** - Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Sólidos
- BTUs** - Unidades Térmicas Britânicas
- CETESB** - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
- CF** - Carbono Fixo
- CONAMA** - Conselho Nacional do Meio Ambiente
- DAAE** - Departamento Autônomo de Água e Esgoto de Araraquara
- DBO** - Demanda Bioquímica de Oxigênio
- DTG** - Termogravimetria Derivada
- Ea** - Energia de ativação
- ECC** - Efeito de Compensação Cinética
- ETE** - Estação de Tratamento de Esgoto
- FTIR** - Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
- GLP** - Gás Liquefeito de Petróleo
- IAG** - Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas
- IBGE** - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
- LA** - Lodo Araraquara
- LAP** - Lodo Araraquara Peletizado
- LAT** - Lodo Araraquara Torrefado
- LB** - Lodo Bueno
- LBP** - Lodo Bueno Peletizado
- LBT** - Lodo Bueno Torrefado
- LS** - Lodo São Carlos
- LSP** - Lodo São Carlos Peletizado

- LST** - Lodo São Carlos Torrefado
- MA** - Mistura Araraquara
- MAP** - Mistura Araraquara Peletizada
- MAT** - Mistura Araraquara Torrefada
- MB** - Mistura Bueno
- MBP** - Mistura Bueno Peletizada
- MBT** - Mistura Bueno Torrefada
- MFC** - Sigla em inglês para Célula de Combustível Microbiana
- MO** - Matéria Orgânica
- MS** - Mistura São Carlos
- MSP** - Mistura São Carlos Peletizada
- MST** - Mistura São Carlos Torrefada
- MV** - Material Volátil
- NBR** - Norma Brasileira
- PCI** - Poder Calorífico Inferior
- PCS** - Poder Calorífico Superior
- PNRS** - Política Nacional de Resíduos Sólidos
- PU** - Poda Urbana
- PUP** - Poda Urbana Peletizada
- PUT** - Poda Urbana Torrefada
- SAAE** - Serviço Autônomo de Água e Esgoto de São Carlos
- SBR** - Sigla em inglês para Reator Sequencial em Batelada
- TG** - Termogravimetria
- UASB** - Sigla em inglês para reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	26
	1.1 Resíduos Sólidos	26
	1.2 Tratamento de esgoto	27
	1.2.1 Lodo de esgoto	31
	1.3 Biomassa	36
	1.4 Consórcio de biomassas (Misturas)	39
	1.5 Geração de energia: pirólise, combustão e gaseificação	41
	1.6 Torrefação	44
	1.7 Peletização	46
	1.8 Estudo Cinético	47
	1.9 Diagnóstico da situação local	49
	1.9.1 ETE Araraquara	49
	1.9.2 ETE Bueno de Andrada	52
	1.9.3 ETE Monjolinho	55
	1.9.4 Poda Urbana	56
2	OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS	58
3	MATERIAIS E MÉTODOS	59
	3.1 Resumo do Procedimento Experimental	59
	3.2 Origem e coleta das amostras originárias	60
	3.3 Preparação das amostras	60
	3.4 Técnicas analíticas	63
	3.4.1 Higroscopia	63
	3.4.2 FTIR	64
	3.4.3 Análise Elementar	64

3.4.4	Análise Imediata	66
3.4.5	Poder Calorífico Superior	67
3.4.6	Estudo Cinético	69
3.4.7	Temperatura de ignição	71
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
4.1	Análise preliminar dos peletes das amostras originárias	73
4.2	Higroscopia	75
4.3	FTIR	79
4.4	Análise Elementar	81
4.5	Análise Imediata	83
4.6	Poder Calorífico Superior	84
4.7	Estudo cinético	86
4.8	Temperatura de ignição	101
4.9	Indicação para aplicação de cada amostra	103
5	CONCLUSÃO	106
	SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	107
	REFERÊNCIAS	108
	APÊNDICE A - Complementação Análise Imediata	122
	APÊNDICE B - Complementação Temperatura de ignição	125
	APÊNDICE C - Complementação Estudo Cinético	130
	APÊNDICE D - Artigos completos publicados em periódico	137

1. INTRODUÇÃO

1.1 Resíduos Sólidos

O gerenciamento inadequado dos diversos tipos de resíduos sólidos, tais como os sólidos urbanos, agrícolas, industriais, entre outros, podem causar grandes impactos socioambientais, como a contaminação do solo e dos corpos hídricos, comprometimento no escoamento de águas pluviais, o que contribui para a intensificação de enchentes, poluição do ar e proliferação de vetores de importância sanitária, catação em condições insalubres nas ruas e nas áreas de disposição final (SALDIVA; ANDRÉ; SANTOS, 2010). Além destas questões, a gestão de resíduos demandam um custo elevado para sua correta destinação, sendo um problema complexo e de difícil solução. Tendo em vista esta complexidade, há anos se discute sobre o destino a ser dado a determinados resíduos, diferentes alternativas são apresentadas, mas em geral a opção por destinar a maioria dos resíduos sólidos em aterros sanitários é a mais viável.

Resíduos sólidos são assim definidos pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) em sua Norma Brasileira (NBR) número 10.004 de 2004 (ASSOCIAÇÃO..., 2004):

Resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.

Os resíduos sólidos podem ser identificados pelo processo ou atividades de origem, ou seja, pelos seus constituintes e características, e correlacionados com possíveis impactos à saúde e ao ambiente já conhecidos. Após a identificação, os resíduos sólidos são classificados em dois grupos: perigosos (classe I) e não perigosos (classe II) obedecendo aos critérios estabelecidos nos ensaios de caracterização de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade. Os resíduos sólidos classificados como não perigosos ainda podem ser subdividido em dois grupos: inerte (classe IIA) e não inerte (classe IIB), de

acordo com a ocorrência de solubilidade de alguns de seus constituintes em concentrações superiores aos constantes na Norma.

No que tange à questão do reaproveitamento, está em vigor desde 2014 a Lei Federal número 12.305/10, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS). Esta legislação prevê a prevenção e a redução na geração de resíduos, propicia o aumento da reciclagem e da reutilização dos resíduos sólidos e a destinação ambientalmente adequada dos rejeitos. Além disto, cria o conceito de responsabilidade compartilhada dos geradores de resíduos e também metas para extinção dos lixões (BRASIL, 2010).

Porém, como pouca coisa foi cumprida desde a criação da Lei, houve a necessidade de prorrogação da mesma. Para atender a exigência em extinguir os lixões, dependendo o porte do município foi proposta uma data limite. O prazo para capitais e regiões metropolitanas foi de até 18 de julho de 2018, cidades com porte superior a 100.000 habitantes até o final de julho de 2019, entre 50.000 e 100.000 habitantes até 31 de julho de 2020 e municípios com menos de 50.000 habitantes até julho de 2021.

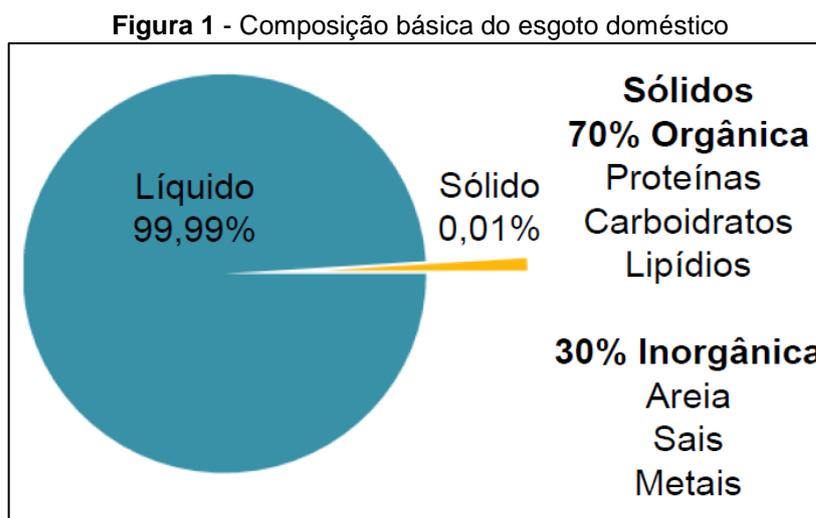
Segundo a Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Sólidos - Abrelpe, “das quase 70 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos coletados no Brasil por ano, 42% são destinados a lixões e aterros controlados, uma prática considerada ambientalmente inadequada, pois oferece risco ao ambiente e à saúde” (ASSOCIAÇÃO..., 2018).

Além do lixo doméstico há outros tipos de resíduos sólidos que podem ser aproveitados, sem ter que ser dispostos em aterros, como é o caso de alguns resíduos industriais e os de podas de árvores.

1.2 Tratamento de esgoto

O esgoto sanitário é o despejo líquido constituído de esgoto doméstico e industrial, água de infiltração e a contribuição pluvial parasitária, de acordo a definição da norma brasileira NBR 9648 (ASSOCIAÇÃO..., 1986). O processo biológico de tratamento de esgoto produz dois tipos de produtos: o efluente líquido, principal objetivo de um tratamento, no qual a água apresenta condições e características que permite o lançamento no ambiente, e o lodo (primário e secundário) que é um material pastoso com grande concentração de

microorganismos, sólidos orgânicos e minerais (NUCCI; SILVA; ARAUJO, 1978), cuja dificuldade de disposição adequada é evidente. De acordo com Mello e Marques (2000) a composição básica do esgoto doméstico é composta por 99,99% de água e 0,01% de sólido. Este sólido por sua vez é formado por 70% de material orgânico (proteínas, carboidratos e lipídios) e 30% de material inorgânico (areia, sais e metais), conforme ilustrado na Figura 1.



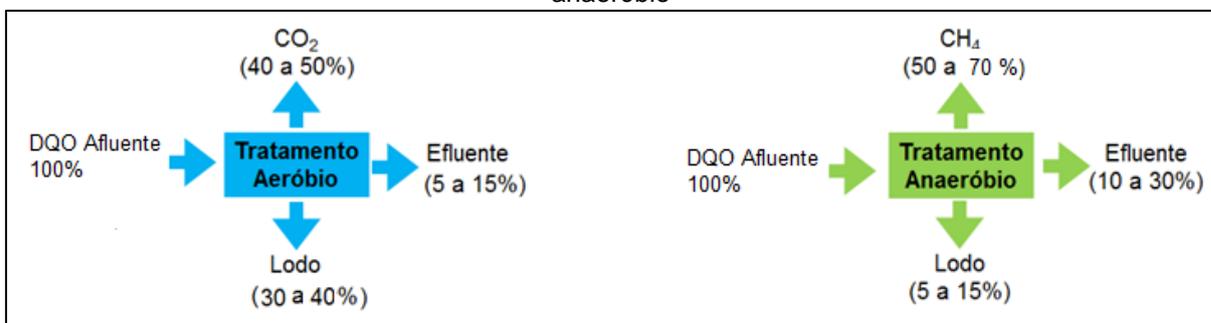
Fonte: Mello e Marques (2000).

A composição da parte sólida pode variar com a origem do esgoto, bem como do processo de tratamento e do seu caráter sazonal (MELLO; MARQUES, 2000), entretanto, em geral, da matéria orgânica (MO) presente no esgoto na chegada para o tratamento, parte é convertida em CO_2 (40 a 50%) se o tratamento do esgoto for aeróbio e parte é convertida a CH_4 (50 a 60%) se for submetida a tratamento anaeróbio. Outra parte da MO é lançada no efluente, 5 a 10% em tratamento aeróbio e 10 a 30% em tratamento anaeróbio. E uma terceira parte da MO é convertida gerando o lodo de esgoto, 50% a 60% em tratamento aeróbio e 5 a 15% em tratamento anaeróbio (CHERNICHARO, 2016), conforme ilustrado na Figura 2.

As Estações de Tratamento de Esgotos (ETE's) são grandes consumidoras de energia, entretanto, elas dispõem de condições para geração e assim ser parcial ou totalmente sustentável. A construção da sua autonomia pode ser obtida desde a geração de biogás até uma segunda etapa, que seria aproveitar o poder calorífico dos lodos (CASTELLS, 2005), que são resíduos ou subprodutos gerados no tratamento anaeróbio por meio da implantação de sistemas integrados de proteção

ambiental, além de poder garantir a auto sustentabilidade da instalação de tratamento em termos de requisitos de energia elétrica (SHIZAS; BAGLEY, 2004).

Figura 2 - Conversão da matéria orgânica presente no esgoto conforme tratamento aeróbio e anaeróbio



Fonte: Chernicharo (2016)

O tratamento do esgoto ou a biodigestão do lodo podem gerar biogás. O biogás é uma mistura gasosa, obtida a partir da biodigestão anaeróbia por um processo fermentativo (rota biológica) cuja finalidade é a remoção de MO e a produção de biofertilizante com grande quantidade de nutrientes (PECORA, 2006).

A biodigestão anaeróbia representa uma importante forma de obtenção de energia a partir do tratamento de efluentes líquidos, pois é possível obter energia na forma de biogás além de contribuir significativamente com a redução do potencial poluidor (LUCAS JÚNIOR, 1994).

O primeiro registro oficial sobre a obtenção de biogás a partir de um processo de tratamento de esgoto, aplicando biodigestão anaeróbia é datado de 1895 na Inglaterra. Porém, o primeiro estudo utilizando estrume e outros materiais ocorreu na Índia em 1941. O processo anaeróbio vem evoluindo constantemente, agregando outras matrizes, como tratamento de resíduos industriais, agrícolas e municipais (ROSS; DRAKE; WALSH, 1996).

Na cidade de Bristol na Inglaterra foi instalada uma planta capaz de converter o esgoto em biogás, na forma de biometano gerando aproximadamente 56 milhões de litros por dia deste biocombustível. De acordo com a Universidade das Nações Unidas localizada no Japão, se o todo esgoto doméstico fosse convertido em biogás poderia gerar eletricidade para 138 milhões de lares (UNITED..., 2017).

A Índia e a China, nas décadas de 50 e 60, foram os pioneiros a utilizarem mais efusivamente a obtenção de biogás, porém, outros países desenvolveram seus próprios modelos de biodigestores (NOGUEIRA, 1986).

O biogás pode ser obtido de diversos tipos de resíduos orgânicos, como esterco de animais, lodo de esgoto, lixo doméstico, efluentes industriais e plantas aquáticas. O biogás produzido é energeticamente rico, uma vez que apresenta elevado poder calorífico (ROYA et al., 2011).

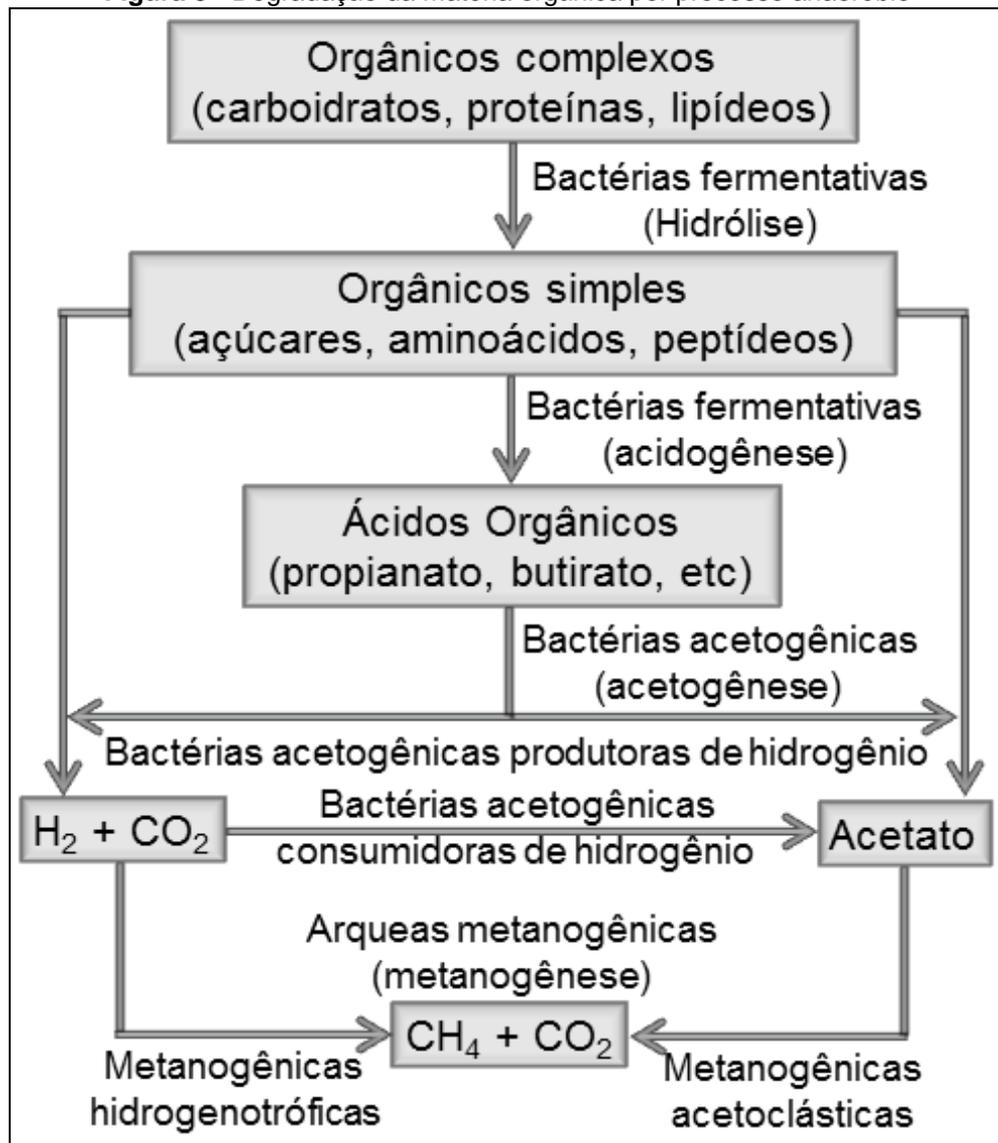
Em geral, o biogás é composto por 60% de metano, 35% de dióxido de carbono e 5% de uma mistura de hidrogênio, nitrogênio, amônia, gás sulfídrico, monóxido de carbono, aminas voláteis e oxigênio (WEREKO-BROBBY; HAGEN, 2000).

O processo anaeróbio para obtenção do biogás ocorre em três estágios: no primeiro estágio, bactérias fermentativas hidrolíticas hidrolisam lentamente compostos orgânicos complexos, como carboidratos, proteínas e lipídeos, em compostos solúveis, como açúcares, aminoácidos e peptídeos; no segundo estágio, microrganismos fermentativos por acidogênese convertem os produtos do primeiro estágio em ácidos orgânicos principalmente propionato e butirato; bactérias acetogênicas são responsáveis pela oxidação destes produtos em acetato, hidrogênio e dióxido de carbono; no último estágio arqueias convertem os produtos do segundo estágio em metano e dióxido de carbono. (BROCK, 1994 e CHERNICHARO, 2016), conforme ilustrado na Figura 3.

Apesar de ser um sistema simples, os processos anaeróbios para produção de biogás requerem alguns cuidados que podem inviabilizar sua operação. As bactérias anaeróbias são sensíveis a uma série de substâncias inibidoras, tais como, hidrocarbonetos, compostos organoclorados, detergentes aniônicos não biodegradáveis, agentes oxidantes e cátions inorgânicos que podem impedir o processo de digestão. Além disso, a presença de elementos químicos potencialmente tóxicos, o pH, a temperatura e o tempo de residência no biodigestor podem inviabilizar a produção de biogás (LUDUVICE, 2001).

Não obstante, o sistema de produção, armazenamento e conversão do gás para produzir eletricidade possui três componentes básicos: a captação, o processamento e conversão do gás, que promove a limpeza (remoção de partículas em suspensão e outros contaminantes) e o converte em eletricidade e finalmente o equipamento de interconexão que entrega a eletricidade a partir da geração ao usuário final. (COSTA; FERLING; NOGUEIRA, 2001).

Figura 3 - Degradação da matéria orgânica por processo anaeróbio



Fonte: Chernicharo (2016).

1.2.1 Lodo de esgoto

De acordo com von Sperling e Andreoli (2001) os lodos de esgoto são subprodutos sólidos gerados durante o tratamento de efluente. De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT/NBR 12.209/1992 o lodo de esgoto é uma suspensão aquosa de substâncias minerais e orgânicas separadas no processo de tratamento, sendo este subdividido em: lodo biológico, produzido num processo de tratamento biológico; lodo estabilizado, não sujeito a putrefação; lodo misto, mistura lodo primário e lodo biológico; lodo primário, resultante da remoção de sólidos em suspensão do esgoto afluente à ETE; e lodo seco, resultante de uma operação de desidratação (ASSOCIAÇÃO..., 1992).

Os lodos provenientes das ETE's são classificados como não perigoso e não inerte de acordo com a NBR 10.004/2004 e representam grande parcela da preocupação ambiental nos correntes dias, pois não há uma diretriz sobre a sua correta disposição. Segundo Bettioli e Camargo (2006), "o uso agrícola e florestal do lodo de esgoto como adubo orgânico apresenta-se como uma das mais convenientes, pois como o lodo é rico em MO e em macro e micronutrientes", portanto, é considerada hoje boa alternativa para a disposição final desse resíduo, entretanto, há um preconceito no uso desse resíduo na agricultura. A presença de grande quantidade de MO torna esse material uma importante matriz para ser aproveitada.

A Tabela 1 apresenta as características químicas, em porcentagem média, da MO presentes no lodo biológico. Majoritariamente os lodos são constituídos por carbono e oxigênio.

Tabela 1 - Composição química, em porcentagem média, de lodos biológicos

Parâmetro	Lodo biológico
Material volátil/%	67
C/%	52,5
H/%	6
O/%	33
N/%	7,5
S/%	1

Fonte: Samolada e Zabaniotou (2014) adaptado.

A produção de lodo de esgoto varia conforme o modelo do tratamento biológico. De acordo com Tchobanoglous, Burton e Stensel (2002) os tratamentos de efluentes formado por lodos ativados, tanto convencional quanto aeração prolongada geram maior quantidade de resíduo em modelos aeróbios, entre 3,1 e 8,2 L hab⁻¹ d⁻¹ e 3,3 e 5,6 L hab⁻¹ d⁻¹, respectivamente. Já os modelos anaeróbios como lagoa anaeróbia e Reator UASB (sigla em inglês para reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo) geram menor quantidade de lodo, entre 0,1 e 0,3 L hab⁻¹ d⁻¹ e 0,2 e 0,6 L hab⁻¹ d⁻¹, respectivamente. A Tabela 2 apresenta o volume de lodo produzido de acordo com diferentes modelos de tratamento.

Tabela 2 - Volume de lodo produzido em litros por habitantes dia em diferentes modelos de tratamento

Tipo de sistemas	Volume de lodo produzido (L hab⁻¹ d⁻¹)
Lagoas facultativas	0,05 – 0,15
Reator UASB	0,2 – 0,6
Lodos ativado convencional	3,1 – 8,2
Lodos ativado aeração prolongada	3,3 – 5,6
Lagoa anaeróbia	0,1 – 0,3
Lagoa aerada facultativa	0,08 – 0,22

Fonte: Tchobanoglous, Burton e Stensel (2002)

Como o maioria dos resíduos sólidos, o lodo de esgoto também é, em sua maioria, destinado à aterros sanitários. A Tabela 3 mostra a produção anual em toneladas de massa seca de lodo e as principais formas de disposições em diferentes países da Europa. Naturalmente, os maiores geradores de lodo de esgoto da Europa são países que possuem as maiores populações, com 82 milhões de habitantes e uma área 357 mil km², a Alemanha, maior economia europeia, gera 2.000 ktoneladas de massa seca por ano. Já o Reino Unido, com 65 milhões de habitantes produz anualmente 1.640 ktoneladas de massa seca de lodo de esgoto. Luxemburgo, com uma população de 583 mil habitantes, gera pouco lodo se comparado aos demais membros da União Europeia, 10 ktoneladas de massa seca de lodo e se destaca por reaproveitá-lo utilizando-o na agricultura 90% do lodo produzido. Já a Holanda incinera 100% do seu lodo e a Grécia dispõe 95% de seu resíduo em aterro sanitário, enquanto que na Finlândia, 95% da produção de lodo tem outros fins, que pode ser a disposição oceânica (SAMOLADA; ZABANIOTOU, 2014).

A Austrália produz anualmente 250 mil toneladas em massa seca de lodo, destes um terço é aplicado na agricultura (MOLLOY et al., 2005). Já a China, com uma população aproximada de 1,4 bilhões de pessoas gera 3,71 milhões de toneladas de lodo todos os anos, entretanto, o aterro sanitário recebe a maior parte deste resíduo (GAO et al., 2014). No Brasil, estima-se que a produção anual de lodo varia entre 150 a 220 mil toneladas de massa seca (PEDROZA et al., 2010), ao menos 50% do lodo gerado no país é disposto em aterro sanitário, 15% é utilizado na agricultura e 35% não se sabe a correta disposição dada ao resíduo (MACHADO, 2001).

Tabela 3 - Produção anual em toneladas de massa seca e as principais disposição dada ao lodo de esgoto em diferentes países da Europa

País	Produção kton/ano	Agricultura %	Incineração %	Aterro Sanitário %	Outros %
Alemanha	2000	30	50	0	20
Espanha	1280	65	10	20	5
Finlândia	155	5	0	0	95
França	1300	65	15	5	15
Grécia	260	5	0	95	0
Holanda	560	0	100	0	0
Itália	1500	25	20	25	30
Luxemburgo	10	90	5	0	5
Portugal	420	50	30	20	0
Reino Unido	1640	70	20	0	10
Brasil	150-220	15	0	50	35

Fonte: Samolada e Zabaniotou (2014) adaptado.

Em geral os custos para disposição final do lodo de esgoto variam conforme a disposição, porém, este custo pode representar até 60% do custo operacional de uma ETE (VON SPERLING; ANDREOLI, 2001). A Tabela 4 mostra uma comparação entre os custos em dólares por toneladas para a disposição final de lodo esgoto. A incineração é a forma de disposição final mais onerosa para o lodo de esgoto.

Tabela 4 - Comparação entre os custos, em dólares por toneladas, de lodo de esgoto para a disposição final

Disposição final	Custo (US\$/t)
Oceânica	12 a 50
Aterros sanitários	20 a 60
Incineração	55 a 250
Reciclagem agrícola	20 a 125

Fonte: Andreoli (2006)

Considerando os custos para disposição final do lodo de esgoto, a Política Nacional de Resíduos Sólidos, a escassez de matérias primas e a crescente geração de resíduos sólidos tornam o reaproveitamento de lodos de esgoto provenientes de estações de tratamento como alternativa em diversos países

(MENEZES; NEVES; FERREIRA, 2002). O crescimento em investimentos sobre pesquisas de fontes alternativas e renováveis de energia ganha destaque em países desenvolvidos (MCKENDRY, 2002). A viabilidade de aplicação energética de lodos de esgoto é possível desde que as características do lodo apresentem baixo teor de umidade e elevado teor de materiais orgânicos (HAN et al., 2012).

Com o reaproveitamento energético do lodo de esgoto, uma nova forma de diversificação da matriz energética torne-se favorável, haja visto que tanto o Brasil quanto o mundo são muito dependentes de fontes não renováveis de energia.

Esta dependência indica que há necessidade de diversificação da matriz energética por fontes renováveis de energia. A Tabela 5 apresenta dados comparativos da matriz energética mundial com o Brasil no ano de 2007. Como pode ser observado, o petróleo é a maior fonte de energia, representa 35,0% da matriz energética mundial e 37,4% da matriz brasileira

Tabela 5 - Dados comparativos da matriz energética mundial com o Brasil no ano de 2007

Fonte de energia	Mundo	Brasil
Petróleo	35,0%	37,4%
Carvão mineral	25,3%	6,0%
Gás Natural	20,7%	9,3%
Hidrelétrica	2,2%	14,9%
Biomassa	10,5%	31,1%
Nuclear	6,3%	1,3%

Fonte: Vichi e Mansor (2009).

O consumo total de energia mundial tende a aumentar 28,5% entre os anos de 2015 até 2040, passando de 575 quatrilhões de unidades térmicas britânicas (Btu) para 739 quatrilhões. Este aumento está fortemente relacionado com o crescimento econômico, que deve ser de 3% ao ano neste período. Entretanto, o uso de energias renováveis tende a acompanhar este crescimento, aumentando 2,3% no mesmo intervalo (INTERNATIONAL..., 2018), uma vez que as reservas de fontes não renováveis de energia, como o petróleo, carvão e gás natural tendem ao esgotamento até o ano de 2050 (GOYAL; SEAL; SAXENA, 2008). O lodo de esgoto pode ser uma importante fonte de energia, seja na forma de combustível gasoso por meio de processo de biodigestão, gaseificação ou pirólise na produção de biogás, ou

de combustível líquido, como um biodiesel ou ainda na forma de combustível sólido na forma de biocarvão, ambos aplicando-se a pirólise.

1.3 Biomassa

O uso de biomassas para produção de energia vem ganhando destaque no cenário mundial, atualmente, o uso da biomassa corresponde à quarta maior fonte de energia no mundo, fornecendo aproximadamente 10,5% de toda a matriz energética (VICHI; MANSOR, 2009), porém, em países em desenvolvimento, este número se eleva para 38% (CHEN; ANDRIES; SPLIETHOFF, 2003). É considerada como uma das principais alternativas para a diversificação da matriz energética e a consequente redução da dependência dos combustíveis fósseis. A partir da biomassa é possível obter energia elétrica e biocombustíveis, como o biodiesel e o etanol, cujo consumo é crescente em substituição a derivados de petróleo como o óleo diesel e a gasolina (AGÊNCIA..., 2008).

Segundo Humberto (2004), “biomassa é a MO da terra, principalmente, os resíduos de plantas”. O termo biomassa também é usado para as plantas e seus derivados que podem ser convertidos em energia como, a madeira, os resíduos urbanos e florestais, grãos, talos, óleos vegetais e o lodo de tratamento biológico de efluentes. A biomassa é composta por uma estrutura lignocelulósica capaz de estocar a energia dos raios solares na forma de ligações químicas (MCKENDRY, 2002). A 11ª Conferência das Partes da Convenção das Nações Unidas à respeito da mudança climática realizada em Montreal no Canadá em 2005 (UNITED..., 2005) usou o termo como:

Material orgânico não-fossilizado e biodegradável proveniente de plantas, animais e micro-organismos, incluindo: (a) os resíduos de biomassa; (b) as frações não fossilizadas e biodegradáveis das indústrias e resíduos urbanos; e (c) os gases e líquidos recuperados a partir da decomposição de material orgânico não fossilizado e biodegradável.

A MO é composta por celulose, hemicelulose e lignina. A celulose é um polímero de alta massa molar que fornece rigidez estrutural. A hemicelulose são polímeros ramificados que representam entre 25 e 35% da massa da biomassa. E por fim a lignina é uma resina polifenólica macromolecular reticulada, amorfa, altamente ramificada, que é covalentemente ligada à hemicelulose. Essas ligações

conferem resistência mecânica à parede celular. Além deste fator, a lignina é relativamente hidrofóbica e com anéis aromáticos em sua estrutura conferindo-lhes maior estabilidade térmica (DEMIRBAS, 2009; MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006).

Alguns tipos de resíduos, como os animais, vegetais, industriais e florestais destacam-se por oferecerem condições adequadas de reaproveitamento e por gerar emprego e renda, garantindo o desenvolvimento sustentável, favorecendo além do aporte social o aspecto ambiental (BOROWSKI et al., 2002 e CORTEZ; LORA; GOMEZ, 2008), além de serem excelentes em recuperação energética. Algumas biomassas já são amplamente aplicadas para a geração de energia: diferentes tipos de madeiras, resíduos de plantas tais como a cana de açúcar (BOTÃO; LACAVA, 2003), palha de milho, casca de arroz ou miscanto (CRUZ; CRNKOVIC, 2016; JAYARAMAN; GOKALP, 2015) entre outros.

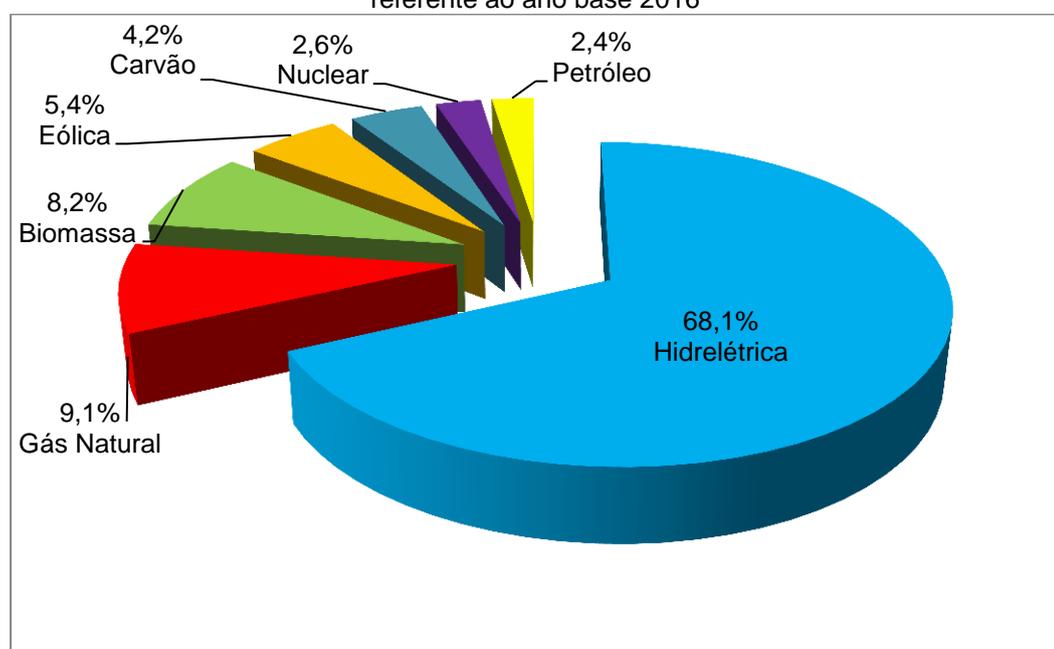
A escassez de chuvas durante o ano de 2014 no Brasil e principalmente no Estado de São Paulo fez acender o sinal de alerta, além do racionamento de água na região metropolitana de São Paulo, o risco de um colapso energético ficou eminente, como se não bastasse essa questão, a tarifa de energia elétrica encareceu em virtude de ter sido necessário o acionamento de usinas termoelétricas para suprir a demanda no fornecimento de energia.

De acordo com o Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG) da Universidade de São Paulo (USP) que monitora os dados meteorológicos dos últimos 82 anos, é comum períodos secos no Estado de São Paulo ocorrerem em períodos entre 4 a 11 anos (PEREIRA FILHO, 2015). E estes períodos secos podem estar associados ao ciclo solar, também chamado ciclo solar de Schwabe, que define que a atividade solar é dividida em intervalos de aproximadamente 11 anos (OLIVEIRA FILHO; SARAIVA, 2013). Outra vertente aponta para uma correlação negativa entre a precipitação total anual e a pressão atmosférica na superfície, ou seja, quando a pressão atmosférica aumenta, a tendência é precipitar menos chuva e o contrário é recíproco (PEREIRA FILHO, 2015). A relação de dependência entre o fornecimento de energia elétrica e a falta de chuvas mostra a importância de se diversificar o sistema elétrico brasileiro.

A Figura 4 ilustra a distribuição da matriz elétrica brasileira em relatório anual divulgado pela Empresa de Pesquisa Energética com ano base 2016 (EMPRESA..., 2017). Nota-se que o maior uso de energia elétrica no Brasil provém das usinas hidrelétricas, com participação de 68,1%. Fontes fósseis de energia como petróleo,

carvão e gás natural, representam juntos 15,7% da participação. As biomassas aparecem em 3º lugar nesta participação e vem mostrando tendência de crescimento também no Brasil ano após ano, uma vez que o país possui uma vasta biodiversidade, abundância de água, produção agrícola, clima tropical e dimensões continentais (BLEY JR. et al., 2009), ou seja, o Brasil tem temperaturas elevadas durante boa parte do ano, é úmido e com enorme área para produção de biomassas. Neste último relatório as biomassas foram responsáveis por 8,2% da distribuição da matriz elétrica brasileira. Outras fontes como a eólica (5,4%) e nuclear (2,6%), entre outras, compõe a lista de participação na matriz.

Figura 4 - Distribuição da matriz elétrica brasileira divulgada pela Empresa de Pesquisa Energética referente ao ano base 2016



Fonte: Empresa... (2017).

Quando submetidas a processo de conversão termoquímica as biomassas podem substituir os combustíveis fósseis em três formas, sólido (briquete, *peletes* e carvão animal), líquido (etanol e biodiesel) e gasoso (produção de gás e biogás) (KOL; HOI, 2003). A aplicação de resíduos industriais e sanitários como combustível alternativo na co-geração de energia vem sendo estudada por diversos autores (De SENA, 2005 e SANGER; WERTHER; OGADA, 2001).

De Sena (2005) avaliou a aplicação de biomassa obtida por flotação de efluente do processo industrial de frigorífico para geração de energia obteve um combustível alternativo, renovável e menos poluente, com elevado poder calorífico e

ainda elevada remoção de matéria orgânica, com produção de 0,87 kg de biomassa combustível para cada m³ de efluente tratado.

Sanger, Werther e Ogada (2001) investigaram a emissão de NO_x e N₂O durante a combustão de lodo de esgoto. Com o aumento nas concentrações de oxigênio, o NO_x diminuiu e o N₂O permaneceu estável. No entanto, com o aumento da temperatura houve uma redução rápida do N₂O e após aplicação da técnica de reciclagem dos gases de combustão houve também uma redução de NO_x. A comparação deste trabalho com plantas em grande escala mostrou-se ser semelhantes segundo os autores.

Além do potencial energético da biomassa, os lodos de esgoto de origem anaeróbia (sanitários ou de industriais como da indústria citrícola) apresentam uma alternativa viável para produção biológica de gás hidrogênio (TORQUATO et al., 2017b, 2017c), principalmente por ser considerado um combustível proveniente de energia limpa, renovável e energeticamente mais favorável que os combustíveis fósseis usualmente empregados.

1.4 Consórcio de biomassas (Misturas)

Duas formas do uso de biomassas como combustível são possíveis de realizar: uma é a queima direta da biomassa, e outra forma é o processamento da biomassa por meio de processos químicos ou biotecnológicos, sendo uma das vantagens da utilização da biomassa diretamente como combustível é a redução de emissões de poluentes (HUMBERTO, 2004) em relação aos combustíveis fósseis.

O processo de combinação de biomassas visando geração de energia vem sendo estudado como uma alternativa de impedir que alguns resíduos sejam dispostos em aterros. A combinação de biomassas peletizadas como pinheiros, castanheiros e serragem de eucalipto, resíduo de celulose, cascas de café e de resíduos de uva foi estudada por Gil et al. (2010), indicando bons resultados. Como alternativa energética, os autores preparam blendas a partir das amostras originais e estudaram suas propriedades mecânicas e o comportamento de combustão. Os peletes das blendas de serragem de castanha e pinheiro exibiam a maior durabilidade em relação a abrasão, enquanto que os resíduos de uva e de casca de café eram os menos duráveis. A combinação de biomassa apresentaram perfis de combustão semelhantes aos das matérias-primas individuais. Além disso, a adição

de carvão à biomassa em pequenas quantidades não afetou as características térmicas das misturas (GIL et al., 2010).

A reatividade da mistura entre serragem de pinus e resíduos de oliveira se tornou melhor por conta do maior teor de volátil presente no resíduo de oliveira, comprovando que estes resíduos podem ser um combustível alternativo para produção de energia (LAJILI; LIMOUSY; JEGUIRIM, 2014). Neste estudo os autores peletizaram os resíduos em seis diferentes composições. Foram determinadas propriedades térmicas e físico-químicas, tais como teor de umidade e cinzas, além da densidade aparente, por termogravimetria. Os resultados mostraram que durante o processo de peletização, o alto valor da umidade nos resíduos de azeitona diminuiu. A degradação térmica dos peletes, tanto em atmosfera inerte quanto em atmosfera oxidativa, seguiu o comportamento usual dos materiais lignocelulósicos, ou seja, após a liberação da umidade, a degradação térmica ocorreu em duas etapas, sendo que na primeira etapa a taxa de decomposição foi mais acentuada, por conta da degradação da hemicelulose e celulose e na etapa seguinte foi verificada a decomposição de lignina e formação de carvão.

Um estudo sobre o comportamento térmico de resíduos da indústria de cana de açúcar, como o bagaço, a torta de filtro e a vinhaça, nas formas puras e em combinações de misturas entre si usando análises termogravimétricas em atmosferas de N_2 , CO_2 , N_2/O_2 e CO_2/O_2 , visando reaproveitamento energético também foi desenvolvido por Silva et al. (2015). Os maiores teores de cinzas na torta de filtro e na vinhaça (47 e 40%, respectivamente) foram encontrados em relação ao valor obtido para o bagaço (5%). A vinhaça, por sua vez, iniciou o processo de decomposição em temperatura inferior, $160^\circ C$, ao bagaço e a torta de filtro, $250^\circ C$, em atmosferas de ar sintético e de CO_2/O_2 , devido à ausência de fibras na sua estrutura. Os eventos de perda de massa nas temperaturas $150^\circ C$, $310^\circ C$ e $500^\circ C$, foram referentes à umidade, decomposição de hemicelulose e celulose e degradação de lignina, respectivamente. Em atmosfera de CO_2 os eventos ocorreram em temperaturas mais elevadas para todas as amostras.

Na combustão da biomassa, o desempenho pode variar consideravelmente dependendo da composição da matéria-prima. Misturas de peletes biomassa/carvão produzem um material com características mais indicadas para uso em fornos industriais, já que o carvão tem maior teor de carbono e poder calorífico do que só a

biomassa (HESCHEL et al., 1999), além de reduzir substancialmente as emissões das usinas convencionais (HOOGWIJK et al., 2005).

1.5 Geração de energia: pirólise, combustão e gaseificação

Outras formas alternativas de produção de energia foram estudadas e aperfeiçoadas nos últimos anos, como os processos de conversão termoquímicos (combustão, gaseificação e pirólise), porém, há um gasto energético para produção, entretanto, o sistema está menos sujeitos a interferências.

A combustão é uma das formas de obtenção de energia mais antigas da história da humanidade e consiste em submeter a MO ao aquecimento a uma temperatura entre 800 e 1000 °C em presença abundante de oxigênio, e os produtos formados são CO₂, água e calor. O calor gerado pode ser convertido em energia mecânica ou elétrica (DEMIRBAS, 2005).

A gaseificação consiste em submeter a MO por meio de uma oxidação parcial em temperaturas entre 800 e 900 °C para produção de gases, principalmente CO, CO₂, CH₄, H₂ e H₂O (BASU, 2010; GOYAL; SAXENA; SEAL, 2009).

Já a pirólise consiste na decomposição da MO na ausência de oxigênio em temperaturas entre 300 e 700 °C e cujos produtos podem se apresentar na forma de combustíveis sólidos, líquidos e gasosos (BASU, 2010; GOYAL; SAXENA; SEAL, 2009).

Magdziars e Wilk (2013) estudaram a combustão de lodo de esgoto e carvão, bem como a mistura entre eles. Os autores estudaram o perfil da combustão das amostras em três razões de aquecimento de 10, 40 e 100 °C min⁻¹ e observaram que a medida que aumenta a razão de aquecimento há uma maior perda de massa que está relacionada com a maior liberação de calor. Além disso, eles determinaram o poder calorífico inferior das amostras e chegaram a conclusão que o lodo de esgoto apresenta um poder calorífico de 12,83 kJ mol⁻¹.

Jayaraman e Gokalp (2015) estudaram diferentes etapas de pirólise, combustão e gaseificação a partir de amostras de miscanto e lodo de esgoto em um analisador térmico acoplado a um espectrômetro de massas. Os autores aqueceram as amostras até 1100 °C e analisaram os gases voláteis liberados durante o processo. Eles concluíram que as etapas de gaseificação e combustão ocorrem em

duas zonas de temperaturas diferentes, por volta de 750 e 950 °C respectivamente e os principais gases liberados no experimento foram H₂, O₂, CO e CO₂.

Karampinis et al. (2012) avaliaram as propriedades de combustão de cinco culturas vegetais, alcachofra, miscanto, paulownia, salgueiro e álamo como biocombustíveis sólidos por meio de investigações termogravimétricas. Segundo os autores a devolatilização é modelada por três reações paralelas independentes e o miscanto e o álamo apresentaram melhor comportamento como combustíveis em razão do alto teor de material volátil e baixo teor de cinzas.

Como a combustão de biomassa é altamente exotérmica, os combustíveis derivados de biomassa podem servir de matrizes para produção energética, sendo assim, o efeito de combustão em casca de avelã, farelo de trigo, álamo e miscanto foi estudado por Ozgur et al. (2012) por meio de análise termogravimétrica. Os autores relacionaram o alto teor de material volátil e o menor conteúdo de celulose disponível nessas matrizes à um combustível sólido ideal.

O comportamento da combustão de resíduos agrícolas tais como o miscanto, madeira de álamo e casca de arroz foi investigado usando técnicas de análise térmica (KOK; OZGUR, 2013). Os pesquisadores avaliaram a combustão destes resíduos em cinco diferentes razões de aquecimento (5, 10, 15, 25 e 50 °C min⁻¹) e verificaram que as amostras de biomassa possuem dois estágios de combustão. No primeiro estágio, a combustão dos voláteis leves ocorreu na região entre 250 e 400 °C e no segundo estágio, a combustão do carbono fixo ocorreu entre 400 e 500 °C. Também observaram que as temperaturas de ignição e de queima das amostras aumentaram com o aumento da razão de aquecimento. Tal reatividade dos resíduos deve-se a combustão dos voláteis leves, no entanto, a liberação de energia combustível é principalmente devido à combustão de carbono fixo, segundo os autores.

A gaseificação do miscanto foi estudada por Michel et al. (2011) usando método CG/MS e FTIR. Os pesquisadores realizaram o experimento em um reator de leito fluidizado. Neste experimento houve uma produção de 1,1 m³ kg⁻¹ de combustível gasoso a partir do resíduo. Dentre os gases obtidos 40% foi H₂ e 24% foi CO. Esta relação H₂/CO próximo a 2 indica que o gás produzido é adequado para aplicações industriais, tanto para produção de eletricidade quanto como matéria prima para síntese química como o metanol. Os autores ainda afirmam que é

possível melhorar a produção de gás com um melhor rendimento de hidrogênio e monóxido de carbono.

A pirólise é uma das técnicas mais recentes na questão de obtenção de uma energia renovável e apresenta vantagens importantes frente a outras técnicas. Czernik e Bridgwater (2004) estudaram a produção de um bio-óleo, um combustível líquido e renovável. Segundo os autores uma das vantagens é que o produto formado pode ser facilmente armazenado e transportado. Esse bio-óleo foi testado com sucesso em motores, turbinas e caldeiras, porém, o custo de produção apresenta-se com entrave no desenvolvimento da técnica.

A produção de um biocarvão proveniente de miscanto por meio de pirólise foi estudado por Mimmo et al. (2014) para aplicação energética e incorporação no solo agrícola. Entre 250 e 400 °C foi observada a ocorrência de um pico estreito na curva DTG, indicando que houve a degradação térmica de hemicelulose e celulose. Acima de 360 °C, uma série de reações em cadeia complexas características de lignina e estruturas similares a lignina foram observadas até 600 °C. Esta observação foi confirmada pela relação O/C em torno de 0,7. A análise térmica confirmou que a temperatura de pirólise afeta a estrutura do biocarvão, influenciando suas características tanto térmica como biológica.

Millot et al. (1988) e Hun (1998) estudaram um processo de conversão de matéria orgânica para obtenção de óleo combustível a partir de lodo de esgoto com auxílio de um solvente, sob pressão atmosféricas e temperaturas amenas, entre 200 e 300 °C, este óleo produzido apresentou um elevado poder calorífico.

O comportamento da pirólise de resíduos como palha de arroz, casca de arroz e sabugo de milho foram investigados por Worasuwanarak, Sonobe e Tanthapanichakoon (2007) por meio da técnica de TG-MS onde o principal produto formado para todas as amostras foi H₂O, porém, em proporções diferentes devido a composição de hemicelulose, celulose e lignina. Os autores relataram que devido à interações entre a celulose e lignina durante a pirólise influenciou na diminuição dos rendimentos na forma líquida, entretanto, foi observado um aumento na produção de forma sólida.

Shen e Zhang (2003) estudaram a pirólise do lodo de esgoto em um leito fluidizado. Os autores estudaram os efeitos da temperatura (300 a 600 °C) e do tempo de residência (1,5 a 3,5 s) do gás nitrogênio na distribuição e composição do produto com o objetivo de maximizar o rendimento de óleo. Foram obtidos três

grupos de produtos: uma fase de gás não condensável, uma fase sólida e uma fase líquida. A maior produção obtida foi de 30% de óleo em 525 °C e tempo de residência de gás de 1,5 s. Os pesquisadores sugeriram uma estrutura unitária do óleo que consiste de anéis aromáticos ligados por hidrocarbonetos com grupos funcionais OH ligados.

À medida que a temperatura de pirólise aumenta, tende a ter menor rendimento na produção de um combustível sólido, maior rendimento na fração gasosa e a manutenção na produção de combustível líquido. Este comportamento foi observado por Inguanzo et al. (2002) em seu estudo sobre pirólise de lodo de esgoto. Em temperaturas baixas, à medida que a razão de aquecimento aumenta, as reações de craqueamento são favorecidas formando maior concentração de compostos leves nos óleos da pirólise. Em temperaturas superiores a 650 °C este efeito não é observado. O óleo produzido apresentou poder calorífico comparável a alguns combustíveis convencionais, variando de 22,45 a 27,98 MJ kg⁻¹.

1.6 Torrefação

Para tornar-se uma opção vantajosa energeticamente, a biomassa precisa passar por um tratamento térmico. Dentre as opções de tratamento térmico a que vem ganhando destaque nos últimos anos é a torrefação. A torrefação da biomassa é uma pirólise realizada em condições onde a atmosfera é inerte e a temperatura é mais amena, entre 200-300 °C, e apesar de consumir energia durante o processo, minimiza essas limitações e torna a biomassa atraente frente a processos anaeróbios, visto que há um controle durante toda a etapa de produção e ainda potencializado por fornecer um produto sólido, rico em carbono e com alto poder calorífico (NHUCHHEN; BASU; ACHARYA, 2014). O produto da torrefação pode ser obtido na forma sólida, líquida e gasosa.

Um dos primeiros registros de aplicação de torrefação em biomassa vegetal ocorreu em 1930 na França (VAN DER STELT et al., 2011). Ainda é pequeno o número de publicações sobre torrefação, entretanto, há uma tendência de aumento de trabalhos com esse tema. Diversas matérias primas são estudadas, desde pinheiros, castanheiros, eucaliptos, bagaço de cana (PACH; ZANZI; BJORNBO, 2002) sempre visando a recuperação energética.

Porém uso de biomassa vegetal in natura como fonte energética apresenta algumas desvantagens devido à diferentes condições do material, tais como heterogeneidade da estrutura, devido a presença da estrutura fibrosa (VAN DER STELT et al., 2011), além de baixa densidade energética e altas razões nos teores H/C e O/C. Todos esses fatores refletem nas condições de transporte, manuseio, armazenamento e conversão (ARIAS et al., 2008; PHANPHANICH; MANI, 2011; MEDIC et al., 2012). A própria natureza higroscópica é outro complicador, pois mesmo que a biomassa passe por um processo de secagem térmica antes do seu uso, essa natureza favorece a reabsorção de umidade do ambiente mesmo que em ambiente hermético (NHUCHHEN; BASU; ACHARYA, 2014).

Durante a torrefação, a biomassa passa por alterações nas propriedades físicas e químicas, há liberação de hidrocarbonetos condensáveis, hidrogênio, oxigênio, monóxido e dióxido de carbono. Há um aumento no teor de carbono fixo e na densidade energética. Por essas razões a torrefação da biomassa apresenta um produto com elevado poder calorífico além de um caráter hidrofóbico em comparação com a matéria prima original (PACH; ZANZI; BJORNBOM, 2002). A remoção de material volátil, CO, CO₂, CH₄ e traços de H₂, majoritariamente liberado na decomposição da hemicelulose, durante a torrefação confere uma diminuição na relação O/C (YANG et al., 2007; PRINS; PTASINSKI; JANSSEN, 2006). O caráter hidrofóbico que a biomassa adquire ao final da torrefação está associado com a remoção dos grupos hidroxila durante a degradação da matéria orgânica. Essa remoção reduz a ocorrência de formação de ligações de hidrogênio e conseqüentemente há uma redução na capacidade de absorção de umidade da biomassa. Então, há uma conversão de moléculas polares em moléculas insaturadas não polares e o produto formado torna-se hidrofóbico (NHUCHHEN; BASU; ACHARYA, 2014).

O processo de torrefação pode ser dividido em duas partes: secagem e desvolatilização. A secagem por sua vez é subdividida em não reativa e reativa. A secagem não reativa consiste em remover a água superficial realizada entre 50 e 150 °C. Já a secagem reativa é caracterizada por remover substancialmente a água ligada a biomassa e realizada entre 150 e 200 °C (TUMULURU et al., 2011). A desvolatilização é um processo que remove oxigênio e parcialmente material volátil da biomassa, realizada acima de 200 °C. Diferentemente da pirólise, a torrefação da biomassa não remove todo o material volátil (BASU; KAUSHAL, 2009).

A Tabela 6 apresenta a composição da madeira in natura e torrefadas em duas condições experimentais diferentes, uma aplicando temperatura de 250 °C e tempo de 30 min e a outra com temperatura de 300 °C e tempo de 10 min. É possível observar que a relação O/C ficou menor com a torrefação à 300 °C e isoterma de 10 minutos e influenciou diretamente no poder calorífico da biomassa. A perda de massa foi observada por PRINS; PTASINSKI e JANSSEN, (2006). Segundo os autores, essa perda de massa foi atribuída pela liberação de material volátil, e esse material volátil é dividido por condensáveis, principalmente ácido acético e água, e não condensáveis, principalmente monóxido e dióxido de carbono.

Tabela 6 - Composição da madeira e madeira torrefada

	Madeira	Madeira torrefada (250 °C, 30 min)	Madeira torrefada (300 °C, 10 min)
Carbono	47,2%	51,3%	55,8%
Hidrogênio	6,1%	5,9%	5,6%
Oxigênio	45,1%	40,9%	36,3%
Nitrogênio	0,3%	0,4%	0,5%
Cinzas	1,3%	1,5%	1,9%
PCI/MJ kg⁻¹	17,6	19,4	21,0

Fonte: Prins, Ptasinski e Janssen (2006).

Ferro et al. (2004) avaliaram o comportamento de algumas biomassas vegetais como pinus, bagaço de cana, peletes de madeira e de palha de milho durante o processo de torrefação. Os pesquisadores trabalharam com temperaturas de 230, 250 e 280 °C e aplicaram uma isoterma de 1, 2 e 3 horas. Foi avaliado o efeito da natureza da amostra, temperatura, tempo de residência e fluxo de nitrogênio e os autores concluíram que o teor de carbono fixo e a densidade energética aumentou com o tempo, em contrapartida a massa das amostras diminuiu.

1.7 Peletização

A crescente necessidade por novas formas de disponibilidade de energia estimula novos estudos. Combustíveis sólidos ou biocarvões vem ganhando espaço em trabalhos recentes, principalmente como peletes ou briquetes. Wang et al. (2009)

apontaram um aumento no consumo doméstico de briquetes e peletes provenientes de biomassa como biocombustíveis, entre outras coisas, a vantagem destas formas consiste no fácil armazenamento e transporte, além de menor poluição, menor nível de poeira e maior poder calorífico, haja visto que a energia está concentrada. Nos últimos anos, este crescimento tem sido observado principalmente na Europa, América do Norte e China (PEKSA-BLAUCHARD et al., 2007). A diferença entre pelete e briquete consiste basicamente no tamanho, enquanto o pelete apresenta diâmetro entre 6 e 16 mm e comprimento de 25 a 30 mm, o briquete apresenta diâmetro entre 50 e 100 mm e comprimento entre 250 a 400 mm.

A peletização da biomassa é uma opção importante, pois permite melhorar as propriedades de uma forma mais uniforme. O produto formado é indicado para conversão em calor e energia e apresenta um bom poder calorífico, resistência, de fácil combustão, armazenamento, transporte e manuseio (VAN DER STELT et al., 2011).

A utilização de peletes de biomassa é apontada como fator fundamental na redução de emissões de dióxido de carbono, uma vez que o balanço de massa indica disponibilidade quase zero de carbono no ambiente, pois o carbono liberado na utilização é reciclado como parte integrante do ciclo do carbono (LARSSON et al. 2008). Por esta razão o pelete de biomassa é uma excelente opção como fonte de energia, pois evita que diversos tipos de resíduos sejam lançados no ambiente sem reaproveitamento de energia neles contidos e ainda gerando passivos ambientais.

1.8 Estudo Cinético

A decomposição da matéria orgânica envolve algumas reações que ocorrem simultaneamente. Dada a complexidade das reações envolvidas, diferentes modelos matemáticos são propostos para explicar o comportamento durante a degradação da matéria orgânica durante a pirólise (VAN DER STELT et al., 2011), e especificamente são aplicados para determinação do fator pré-exponencial de Arrhenius e a energia de ativação. Di Blasi e Lanzetta (1997) investigaram a degradação térmica da xilana, polissacarídeos frequentemente encontrados como principais constituintes das hemiceluloses em muitas espécies vegetais, tais como palha, sabugo de milho e madeira. Os pesquisadores concluíram que a degradação da xilana ocorre em duas etapas. A primeira etapa, rápida, leva em consideração a

formação competitiva de voláteis e um intermediário sólido. A segunda etapa, lenta, ocorre em temperaturas acima de 250 °C e o produto formado foi um carvão. De acordo com o modelo cinético proposto pelos autores o fator pré-exponencial e a energia de ativação na primeira etapa foram respectivamente $A_1 = 3,62 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ e $E_1 = 18,3 \text{ kcal mol}^{-1}$, enquanto que na segunda etapa foram $A_2 = 3,83 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ e $E_2 = 13,1 \text{ kcal mol}^{-1}$.

A maioria dos modelos cinéticos propõe que a decomposição baseia-se em condições dinâmicas, porém, é possível que o processo de torrefação de biomassa seja norteado por condições isotérmicas. Um dos modelos cinéticos mais básicos para descrever o comportamento da decomposição durante uma pirólise foi proposto por Broido e Nelson (1975) que leva em consideração que a celulose se decompõe em uma única etapa e ainda propõe que somente a formação de produtos finais deve ser considerada.

Koufopoulos, Luchesi e Maschio (1989) propuseram um modelo matemático que descreve a cinética da pirólise de materiais lignocelulósicos. Neste estudo os autores sugeriram que a pirólise de partículas finas (abaixo de 1 mm) pode ser considerada controlada pela cinética da pirólise. Eles levaram em consideração a ocorrência de uma etapa intermediária, com a liberação de gases e material volátil o modelo cinético foi capaz de prever a perda de massa final do produto formado na pirólise da biomassa.

Ozveren e Ozdogan (2013) estudaram a pirólise do resíduo da produção de azeite de oliva. Os autores confirmaram que os principais produtos liberados durante processo pirolítico foram H_2 , CH_4 , CO e CO_2 e utilizaram os modelos cinéticos de Coats-Redfern e Friedman para determinação dos parâmetros cinéticos. Para o modelo de Coats-Redfern eles encontraram a energia de ativação de $179,15 \text{ kJ mol}^{-1}$ e o fator pré-exponencial foi de $3,09 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$. Já pelo modelo de Friedman os valores foram 173 kJ mol^{-1} e $1,65 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$.

Um dos modelos mais encontrados na literatura é o modelo de Coats-Redfern, entretanto, nem todos podem ser usados na determinação dos parâmetros cinéticos, pois, a decomposição da matéria orgânica envolve reações complexas paralelas e consecutivas com mecanismos distintos. O próprio modelo de Coats-Redfern não deve ser aplicado se houver mais que um mecanismo de reação, como ocorre na maioria das transformações no estado sólido, em que uma camada de produtos se forma na superfície de um núcleo não reagido e esta camada pode ser

porosa ou densa que pode causar uma mudança no mecanismo de reação pelo aumento na extensão da reação (EBRAHIMI-KAHRIZSANGI; ABBASI, 2008).

Para o modelo de Friedman, assume-se que a energia de ativação permanece constante durante toda a reação de decomposição da matéria orgânica. Este método é diferencial linear baseado na técnica isoconversional. Então, a função de conversão $f(\alpha)$ também permanece constante, o que implica que a degradação da biomassa é independente da temperatura e depende apenas da taxa de perda de massa (OZVEREN; OZDOGAN, 2013).

Outro método já consagrado é o modelo de Flynn-Wall-Ozawa. Este modelo matemático consiste em uma técnica isoconversional integral que supõe que a energia de ativação permanece constante, ainda este modelo leva em consideração intervalos cujo primeiro limite é assumido como zero. Esta suposição permite o uso da aproximação de Doyle para calcular a integral de temperatura (OZVEREN; OZDOGAN, 2013; DOYLE, 1962).

O conhecimento das características físico-químicas e biológicas, além da origem dos diferentes tipos de resíduos nos orienta quanto a classificação dos mesmos e nos norteia quanto a sua utilização. Neste sentido, o estudo do comportamento de resíduos durante seu processo de degradação, combustão e pirólise é necessário para se obter melhor reaproveitamento dos mesmos.

1.9 Diagnóstico da situação local

1.9.1 ETE Araraquara

A Estação de Tratamento de Esgotos de Araraquara (ETE-Araraquara) foi inaugurada em abril de 2000, sendo a mesma projetada para tratar 100% do esgoto municipal coletado. A ETE Araraquara trata diariamente em média 56.000 m³ de esgoto, abrangendo 99,6% da população urbana, equivalente a 208.662 habitantes, segundo dados do Censo 2010 do IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (INSTITUTO..., 2018a) com estimativa para 2018 de 233.744 habitantes segundo estimativas do próprio Instituto.

O tratamento do esgoto é dividido em duas etapas: preliminar (físico) para remoção de sólidos, e secundário (biológico) para remoção de matéria orgânica. O

tratamento é biológico e formado por lagoa de aeração seguida de lagoa de sedimentação. A Figura 5 apresenta a lagoa de aeração da ETE Araraquara.

Figura 5 - Lagoa de Aeração da ETE Araraquara



Fonte: Autor

O tempo de detenção do esgoto na lagoa de aeração é de 3 dias, enquanto que na lagoa de sedimentação é de 1,7 dias. Ao final deste período, o efluente tratado é lançado no córrego Ribeirão das Cruzes, classificado como rio classe IV, segundo a Resolução CONAMA nº 357/2005 (BRASIL, 2005). Esta classificação indica que a qualidade da água do rio neste ponto de lançamento apresenta características que podem receber esse efluente tratado e seu uso é menos exigente. A Figura 6 ilustra o lançamento do efluente tratado no corpo receptor.

Figura 6 - Lançamento do efluente tratado da ETE Araraquara no córrego Ribeirão das Cruzes



Fonte: Autor

O acúmulo de lodo na lagoa de sedimentação da ETE Araraquara compromete a eficiência do tratamento do efluente. Pensando em solucionar esta questão, o Departamento Autônomo de Água e Esgotos de Araraquara (DAAE), órgão responsável pelo fornecimento de água e pela coleta e tratamento do esgoto da cidade, inaugurou em 2011 um moderno sistema para remover o lodo da lagoa de sedimentação e submetê-lo a um processo de desaguamento e secagem térmica, removendo a umidade, reduzindo massa e volume do lodo.

Neste processo, o lodo é succionado da lagoa de sedimentação por uma draga e com auxílio de condicionadores orgânicos e inorgânicos (cloreto férrico e poliacrilamida) grande parte de água é removida, sendo reaproveitada como água de reuso no próprio processo. Na etapa seguinte, após passar por uma centrífuga de alta rotação, o resíduo é enviado para um secador rotativo, onde ar quente a uma temperatura de 300°C, proveniente de uma fornalha abastecida com gás liquefeito de petróleo (GLP) que remove quase totalmente a umidade do resíduo.

Após este processo, o resíduo em forma de grânulos é disposto em caçambas, conforme Figura 7, e enviado para um aterro sanitário na cidade de Guatapar/SP que possui licença para codisposição fornecida pela CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental) a partir da classificação do resíduo conforme a NBR 10.004/2004, Resíduo Classe II A – não perigoso e não inerte (ASSOCIAÇÃO, 2004).

Figura 7 - Lodo da ETE Araraquara após processo de desaguamento e secagem térmica a 300 °C disposto em caçamba



Fonte: Autor

1.9.2 ETE Bueno de Andrada

A Estação de Tratamento de Esgotos de Bueno de Andrada localizada no distrito de Bueno de Andrada em Araraquara/SP e foi inaugurada em 1997, a partir de uma parceria da Escola de Engenharia da USP de São Carlos, o Departamento Autônomo de Água e Esgotos de Araraquara e a Universidade Friedrich Alexander de Erlanger-Nurnberg na Alemanha. O projeto foi desenvolvido para ser uma estação piloto e seria usada para testar a possibilidade de construção da Estação de Tratamento de Esgoto implementados posteriormente em Araraquara.

O distrito de Bueno de Andrada possui entre 400 e 500 habitantes e o tratamento de esgoto consiste em duas etapas: tratamento preliminar (físico), formado por grade e desarenador, sendo que o equipamento utilizado para remover os materiais particulados é o Rotamat, que foi doado pela universidade alemã, e tratamento secundário (biológico). A concepção do tratamento biológico é o modelo de lodos ativados por aeração prolongada e fluxo intermitente e a Estação trata em média 40 m³ de esgoto diariamente.

O primeiro sistema de tratamento de esgotos por lodos ativados foi concebido no Reino Unido, por Arden e Lockett, em 1914 (WILDERER; IRVINE; GORONSZY, 2001), sendo este sistema amplamente utilizado em nível mundial.

O reator onde ocorre a degradação da matéria orgânica e em determinadas condições, da matéria nitrogenada é chamado de SBR (Sequencing Batch Reactor ou Reator Sequencial em Batelada), apresentado na Figura 8. Neste caso o esgoto entra em contato com uma biomassa aeróbia que utiliza a MO presente no esgoto para se desenvolver.

O ciclo de operação do SBR consiste nas etapas de enchimento, agitação, sedimentação e descarte do efluente tratado. A biomassa sedimenta com facilidade dentro do reator devido sua propriedade de flocular, em virtude de as bactérias possuírem uma matriz gelatinosa, que permite a aglutinação dos microrganismos. A Figura 9 apresenta uma ilustração de um floco de lodo ativado.

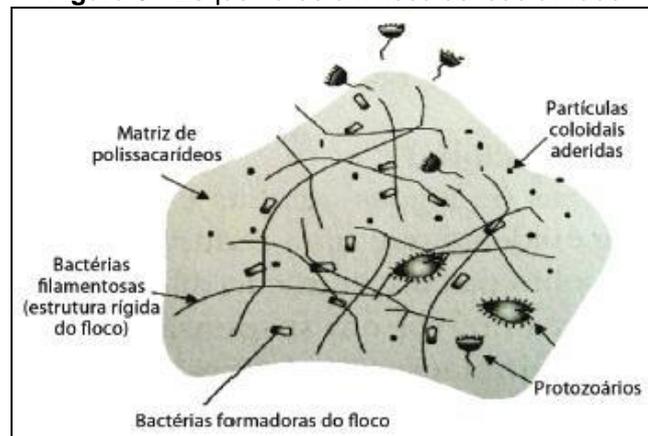
O efluente tratado pelo SBR é enviado para um tanque de filtração (Figura 10) para remoção de partículas carregadas no descarte e em seguida para um tanque de desinfecção (Figura 11) onde é adicionado hipoclorito de sódio para atender a necessidade do corpo receptor, o córrego Itaquerê, classificado como classe II de acordo com a Resolução CONAMA nº 375/2005 (BRASIL, 2005).

Figura 8 - SBR (Sequencing Batch Reactor ou Reator Sequencial em Batelada)



Fonte: Autor

Figura 9 - Esquema de um floco de lodo ativado



Fonte: Von Sperling (2016)

Figura 10 - Efluente tratado sendo submetido à filtração em tanque



Fonte: Autor

Figura 11 - Tanque de desinfecção



Fonte: Autor

O excesso de lodo gerado no SBR é encaminhado para um tanque de armazenamento de lodo, ilustrado na Figura 12, onde é retido por aproximadamente 21 dias somente com oxigenação.

Figura 12 - Tanque de armazenamento de lodo



Fonte: Autor

Após este período o lodo é recalcado para o leito de secagem, ilustrado na Figura 13, onde por meio da luz solar e com auxílio de uma camada de filtro, o excesso de líquido é removido, deixando o resíduo seco e inerte. Após este período, este resíduo é recolhido em caçamba e enviado para o aterro sanitário de Guatapará.

Figura 13 - Leito de secagem de lodo

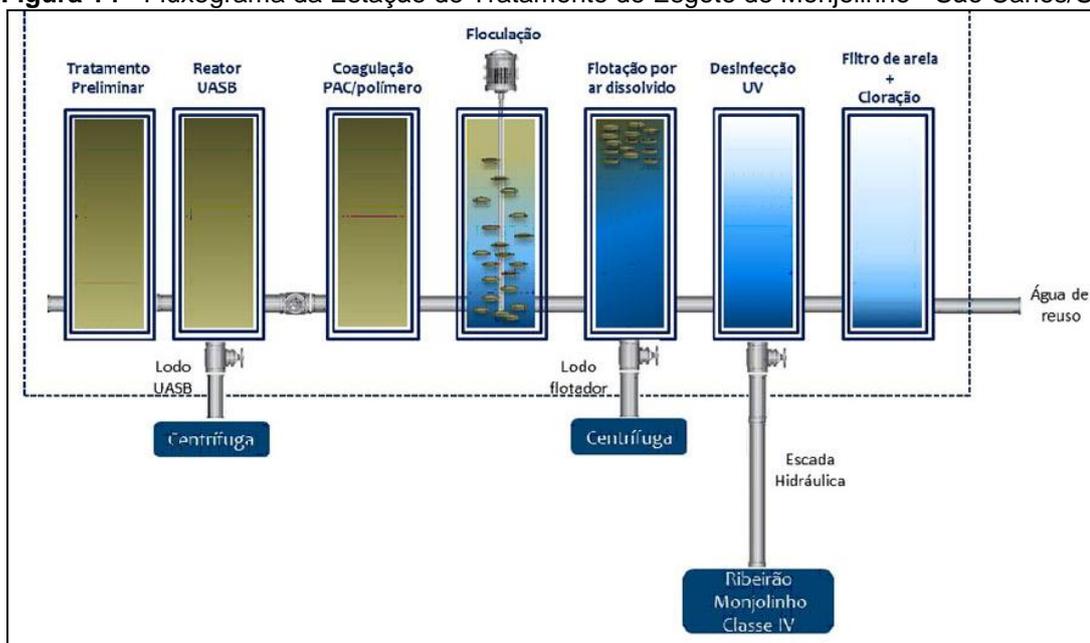
Fonte: Autor

1.9.3 ETE Monjolinho

A Estação de Tratamento de Esgotos Monjolinho em São Carlos/SP foi inaugurada em dezembro de 2008, sendo a mesma projetada para tratar 100% do esgoto municipal coletado. A ETE Monjolinho trata diariamente em média 39.600 m³ de esgoto, abrangendo 100% da população urbana, equivalente a 221.950 habitantes, segundo dados do Censo 2010 do IBGE (INSTITUTO..., 2018b) com estimativa para 2018 de 249.415 habitantes segundo estimativas do próprio Instituto.

O tratamento do esgoto é dividido em três etapas: preliminar (físico) para remoção de sólidos e gordura, e secundário (biológico e físico-químico) para remoção de matéria orgânica, sólidos e fósforo e tratamento terciário (químico) para eliminação de patógenos com desinfecção por radiação ultravioleta. O tratamento é biológico formado por reator UASB. A Figura 14 apresenta um fluxograma da ETE Monjolinho.

Ao final deste período, o efluente tratado é lançado no córrego Ribeirão Monjolinho, classificado como rio classe IV, segundo a Resolução CONAMA nº 357/2005 (BRASIL, 2005). Estima-se que a produção de lodo úmido na Estação seja da ordem de 45 toneladas, com teor de sólidos de 23%, e este resíduo é encaminhado para o aterro sanitário de Guataparã/SP.

Figura 14 - Fluxograma da Estação de Tratamento de Esgoto de Monjolinho - São Carlos/SP

Fonte: Serviço...(2018)

1.9.4 Poda Urbana

A coleta e processamento da poda de árvores urbanas no município de Araraquara/SP também é de responsabilidade do DAAE. Há 8 Pontos de Entrega de Volumosos (PEV's) no município. No ano de 2015, foram recolhidos nesses PEV's 13.256 toneladas deste resíduo. Em 2016 foram 22.146 toneladas e em 2017 foram 11.186 toneladas. O DAAE se encarrega de recolher dos PEV's e dispô-los para o aterro sanitário municipal, que está impedido de receber o lixo urbano municipal, porém, está apto a receber os resíduos de poda. Segundo o departamento, parte deste resíduo é encaminhada para queima e parte para compostagem. A Figura 15 mostra a disposição deste resíduo.

Uma vez que esse resíduo chega ao pátio inicia-se o processo de trituração em equipamento ilustrado na Figura 16.

No entanto, mesmo após o processo de trituração, ainda há folhas e pedaços e galhos, sendo então necessária uma segunda etapa de trituração, com calibragem das facas mais fina, a fim de diminuir o tamanho da segunda amostra de trabalho, após submetê-la a processo de secagem em estufa a 60 °C por um período de uma semana. O equipamento utilizado para esta segunda etapa de trituração é apresentado na Figura 17.

Figura 15 - Resíduo de Podas Urbanas recolhida nos Pontos de Entrega de Volumosos



Fonte: Autor

Figura 16 - Equipamento utilizado na primeira etapa de trituração do Resíduo de Podas Urbanas



Fonte: Autor

Figura 17 - Equipamento utilizado na segunda etapa de trituração do Resíduo de Podas Urbanas



Fonte: Autor

2. OBJETIVO

2.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho foi elaborar um prognóstico de aplicação energética a partir do coprocessamento, utilizando-se de técnicas de peletização e torrefação, com diferentes matrizes ambientais em consórcio, com o lodo de esgoto e poda urbana para obtenção de um combustível sólido.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar lodos de estações de tratamento de esgotos, resíduos de poda urbana e seus consórcios utilizando técnicas termoanalíticas (TG/DTG/DTA);
- Determinar a temperatura de ignição por TG;
- Estudar a possibilidade de uso de diferentes matrizes ambientais em forma de pelete tanto in natura quanto torrefadas;
- Realizar teste de higroscopia para as matrizes ambientais e para seus consórcios antes e após a torrefação, numa câmara climática;
- Determinar as quantidades de carbono volátil, fixo, umidade e cinzas nas matrizes de estudo por meio de análise imediata;
- Determinar o poder calorífico de todas as amostras estudadas;
- Determinar as porcentagens de C, H, N, S e O por meio de um analisador elementar;
- Determinar os parâmetros cinéticos a partir das curvas TG/DTG, utilizando o Método Isoconversional Integral de Wanjun-Donghua modificado por Capela-Ribeiro;

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Resumo do Procedimento Experimental

A Tabela 7 apresenta um resumo do procedimento experimental da pesquisa, coleta, preparo das amostras e as técnicas analíticas.

Tabela 7 - Resumo do procedimento experimental

Coleta das amostras		Origem	
Lodo de esgoto		ETE Araraquara – Araraquara/SP ETE Bueno de Andrada – Araraquara/SP ETE Monjolinho – São Carlos/SP	
Poda Urbana		Aterro Sanitário – Araraquara/SP	
Preparação das amostras		Condição	Equipamento
Lodos e Poda Urbana		Moagem criogênica 2 ciclos 2,0 min pré-congelamento 1,0 min moagem 1,0 min congelamento	Moinho criogênico SPEX 6800 Freezer/Mill Spex Industries
Peletização		Peletes à 3 toneladas de pressão	Prensa hidráulica Skay Máquinas e Equipamentos
Torrefação		Peletes torrefados β : 10 °C min ⁻¹ Temperatura: até 260 °C Isoterma de 60 min	Mufla EDG-EDGCON 5P Modelo FV-2 EDG Equipamentos e Controle
Técnicas			
Higroscopia		Temperatura: 25 °C Umidade: 70% 200 horas	Câmara climática Modelo CC 500-UR Terroni Scientific Equipments
Análise Imediata ^a		Massa: 10 mg β : 50 °C min ⁻¹ Atm: CO ₂ e ar sintético Vazão: 130 ml min ⁻¹	Analizador térmico TG-DTA simultâneo Modelo SDT-2960 TA Instruments
Temperatura de Ignição ^{a, b}		β : 20 °C min ⁻¹ Temperatura: até 400 °C Atm: N ₂ e ar sintético	
Estudo Cinético ^b		β : 5, 10 e 20 °C min ⁻¹ Temperatura: até 700 °C Atm: N ₂	
Poder Calorífico		Massa: 650 a 750 mg	Bomba calorimétrica Modelo 2901EB Parr Bomb Ignition Parr Instrument Company
Análise Elementar			Analizador elementar CHNS/O 2400 série II Perkin Elmer
FTIR			Espectrômetro FTIR Modelo Vertex 70 Bruker

^acadinho a-alumina

^bmassa de 7 mg e vazão de 100 ml min⁻¹

Fonte: Autor

3.2 Origem e coleta das amostras originárias

A amostra de lodo da ETE Araraquara foi coletada em cinco pontos distintos distribuídos pela caçamba de armazenamento de lodo seco (Figura 7), sendo abrangidos os cantos e a região central para melhor representatividade da amostra, e após uma homogeneização foi definida como amostra de trabalho e foi denominada como Lodo Araraquara (LA).

A amostra de lodo da ETE Bueno foi coletada em cinco pontos distintos distribuídos por um dos leitos de secagem (Figura 13) da ETE, sendo abrangidos os cantos e a região central. Esta amostra foi chamada de Lodo Bueno (LB) e compõe as amostras de trabalho desta pesquisa.

A amostra de lodo da ETE Monjolinho foi coletada diretamente do reator UASB após centrifugação (Figura 14) e foi chamada de Lodo São Carlos (LS).

A amostra de poda urbana de Araraquara foi coletada no aterro sanitário municipal após a segunda trituração no equipamento ilustrado na Figura 17 e recebeu o nome Poda Urbana (PU)

3.3 Preparação das amostras

As amostras originárias de trabalho, LA, LB, LS e PU foram moídas em moinho criogênico modelo SPEX 6800 Freezer/Mill da Spex Industries (Mount Holly/NJ, EUA), apresentado na Figura 18, que é equipado com tubos de policarbonato e barra magnética de aço inoxidável.

Figura 18 - Foto ilustrativa do moinho criogênico SPEX 6800 empregado para moagem das amostras



Fonte: Autor

O moinho criogênico realiza 2 ciclos de operação e cada ciclo foi composto de etapas com tempos determinados conforme estabelecido pelo fabricante, sendo os tempos de cada etapa: 2 minutos de pré-congelamento, 1 minuto de moagem e 1 minuto de congelamento. Os tempos de cada etapa dos ciclos estão expressos na Tabela 8.

Tabela 8 - Ciclo de operação da moagem criogênica

Etapa	Tempo/min
Pré-congelamento	2,0
Moagem	1,0
Congelamento	1,0

Fonte: Autor

Ao final do procedimento, o tamanho das partículas das amostras ficou entre 0,03 e 0,1 mm. Após a moagem, foram preparados consórcios entre as amostras de lodo e de poda urbana, ou seja, misturas (1:1) em massa e esses consórcios foram chamados de Mistura Araraquara (MA), Mistura Bueno (MB) e Mistura São Carlos (MS). A Tabela 9 apresenta as siglas e os nomes preliminares das amostras de trabalho.

Tabela 9 - Siglas e nomes preliminares das amostras de trabalho

Sigla	Nome
LA	Lodo Araraquara
LB	Lodo Bueno
LS	Lodo São Carlos
PU	Poda Urbana
MA	Mistura Araraquara
MB	Mistura Bueno
MS	Mistura São Carlos

Fonte: Autor

As amostras foram então peletizadas utilizando um molde macho e fêmea de 10 mm de diâmetro em aço inox e aplicando pressão de 3 toneladas em prensa hidráulica da Skay Maquinas e Equipamentos Hidráulicos (São José do Rio Preto/SP, Brasil) ilustrados na Figura 19.

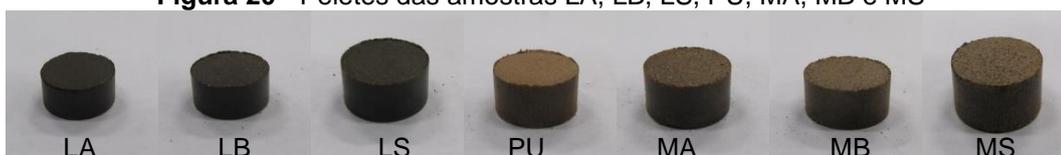
Figura 19 - Molde macho-fêmea e prensa hidráulica utilizada na peletização



Fonte: Autor

A Figura 20 apresenta as fotos dos peletes a partir das amostras originárias LA, LB, LS, PU, MA, MB e MS, respectivamente nesta ordem.

Figura 20 - Peletes das amostras LA, LB, LS, PU, MA, MB e MS



Fonte: Autor

Posteriormente as amostras foram torrefadas de acordo com Dias et al. (2018), onde foram submetidas a uma razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ em ar estático seguido de uma isoterma de 60 minutos em forno mufla EDG-EDGCON 5P modelo FV-2 da EDG Equipamentos e Controle Ltda (São Carlos/SP, Brasil), ilustrado na Figura 21.

Figura 21 - Forno mufla utilizada na torrefação das amostras de trabalho



Fonte: Autor

A Figura 22 apresenta a imagem da amostra originária LA após a torrefação.

Figura 22 - Amostra LA peletizada e torrefada



Fonte: Autor

Os procedimentos de peletização e torrefação foram realizados no Laboratório de Análise Térmica do Instituto de Química da Unesp do Câmpus de Araraquara. Para as técnicas analíticas foram utilizadas as amostras na forma de pó.

3.4 Técnicas analíticas

3.4.1 Higroscopia

Essencialmente, as biomassas brutas são caracterizadas por sua natureza hidrofílica, por possuir elevados teores de oxigênio e umidade, além de baixo poder calorífico (VAN DER STELT et al., 2011), o que torna pouco atraente a utilização como matriz energética frente a outras fontes. Devido a estas limitações, é necessário um aporte muito alto de matéria prima para compensação energética, o que acarreta grandes problemas associados principalmente com armazenamento e transporte (TUMULURU et al., 2011).

Para compensar essa perda energética a biomassa precisa passar por pré-tratamentos, que incluem moagem, compactação e/ou processo térmico. Porém, o caráter hidrofílico da biomassa, torna o pelete produzido na compactação da amostra bruta frágil em contato com condições de elevada umidade, podendo ocorrer o surgimento de fungos e conseqüentemente, pode causar a decomposição do produto durante o armazenamento (KAMBO; DUTTA, 2014).

Devido aos problemas associados durante o período de estocagem, não é recomendável somente a peletização para aplicação em longo prazo. Entretanto, a

combinação com processo térmico, como a torrefação pode melhorar as propriedades físico-químicas da biomassa (NHUCHHEN; BASU; ACHARYA, 2014).

Para análise de higroscopia, os peletes das amostras foram submetidos a condições climáticas controladas, temperatura de 25 °C e 70% de umidade relativa do ar em câmara climática modelo CC 500-UR da Terroni Scientific Equipments (São Carlos/SP, Brasil) e a absorção de umidade foi monitorada medindo de tempo em tempo por um período de 200 horas até estabilização da massa. A análise de higroscopia foi realizada no Laboratório de Análise Térmica do Instituto de Química da Unesp do Câmpus de Araraquara.

3.4.2 FTIR

O FTIR indica a composição ou grupos funcionais presentes em amostras de acordo com vibrações moleculares referentes às deformações axial (estiramento) e angular por meio de espectro de absorção na região. A radiação infravermelha quando absorvida converte-se em energia de vibração molecular e o espectro vibracional aparece como uma série de bandas. A frequência ou o comprimento de onda de uma absorção depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria dos átomos (SILVERSTEIN et al., 2000).

Os espectros de absorção foram obtidos utilizando-se de um espectrômetro de absorção na região do infravermelho médio com transformada de Fourier por meio de reflexão total atenuada (cristal de diamante), modelo Vertex 70 da marca Bruker (Billerica/MA, EUA) com detector do tipo DLaTGS, aplicando faixa de leitura no intervalo compreendido entre 4000 a 400 cm^{-1} . A análise de FTIR foi realizada no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da Unesp do Câmpus de Araraquara.

3.4.3 Análise Elementar

A análise elementar, como dito anteriormente, é uma das técnicas mais importantes para classificar um combustível. Esta técnica fornece dados referentes à composição de um combustível em relação às porcentagens dos elementos Carbono (C), Hidrogênio (H), Nitrogênio (N), Enxofre (S) e Oxigênio (O). A técnica consiste em submeter a amostra à combustão em meio de oxigênio puro, o que é

possível determinar os teores de C, H, N e S. Já o teor de O é determinado por meio de uma pirólise em uma mistura hélio/hidrogênio. Outra opção na determinação do oxigênio consiste em calcular por diferença os demais elementos em conjunto com o teor de umidade e cinzas obtidas por TG.

A classificação da qualidade do combustível consiste em estabelecer a razão entre os teores de O/C e H/C. O Poder Calorífico está diretamente relacionado com essas razões. Quanto menores forem estas razões, maior será o conteúdo carbônico do combustível e, portanto, maior será o seu poder calorífico, devido ao comprimento das ligações C-C ser maior (154 pm) que o comprimento das ligações C-O (143 pm) e C-H (109 pm) e a energia de dissociação ser menor nas ligações C-C (348 kJ mol⁻¹) que nas ligações C-O (360 kJ mol⁻¹) e C-H (412 kJ mol⁻¹), estas ligações se quebram com maior facilidade liberando energia (ATKINS; JONES, 2001; MCKENDRY, 2002). Um aumento na razão (O/C) de 0,1 para 0,7 reduz consideravelmente o poder calorífico de 38 para 15 MJkg⁻¹ (BASU, 2010).

Além disso, estas razões também indicam a idade geológica. Quanto menores forem as razões (O/C) e (H/C) mais antigo e energético é o material. Geralmente, as biomassas apresentam essas razões mais elevadas. Para uma gama de biomassa a razão H/C está linearmente relacionada com a razão O/C (BASU, 2010), conforme expresso pela Equação 1.

$$\frac{H}{C} = 1,4125x\left(\frac{O}{C}\right) + 0,5004 \quad (1)$$

Apesar de apresentar um poder calorífico menor que o carbono e o hidrogênio e se tratar de um combustível, a presença de enxofre pode ser considerada como impureza, podendo prejudicar equipamentos além de representar grande perigo para o ambiente, uma vez que a combustão do enxofre produz SO₂ e SO₃ e, por sua vez, pode ocorrer interação na presença de umidade formando ácido sulfúrico diluído (QUIRINO et al., 2004).

Para a determinação da composição elementar (C, H, N, S e O) foi utilizado a amostra na forma de pó em um analisador elementar CHNS/O 2400 série II da Perkin Elmer (Waltham/MA, EUA). A análise elementar foi realizada no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da Unesp do Câmpus de Araraquara.

3.4.4 Análise Imediata

A partir dos resultados fornecidos pela análise imediata é possível determinar os teores de umidade, material volátil, carbono fixo e cinzas. Esses teores são importantes para qualificação de um combustível. Teor de umidade elevado influencia negativamente no poder calorífico de um combustível, implicando no rendimento energético global durante seu processamento térmico (GARCIA et al., 2012; McKENDRY, 2002).

O alto teor de umidade é uma das características mais onerosa para aplicação de biomassas como combustível, pois, embora as reações de combustão sejam exotérmicas, a evaporação da água é endotérmica e para manter um processo de combustão autossuficiente, o teor de umidade (em base úmida) dos combustíveis de biomassa não pode ser superior a 65% (JENKINS et al. 1998). Além disso, o poder calorífico do combustível é negativamente correlacionado com a quantidade relativa de água, mesmo quando o teor de umidade está dentro do limite máximo aceitável (JENKINS et al. 1998), conforme observado por Zhang, Xu e Champagne (2010), onde o poder calorífico tanto o inferior quanto o superior diminui com o aumento da umidade.

Já o material volátil de um combustível compreende a liberação de gases condensáveis, tais como hidrocarbonetos voláteis C_xH_y , e não condensáveis, como o CO e H_2 , além de gases não combustíveis, como CO_2 , SO_2 e/ou NO_x , durante o aquecimento. Durante uma pirólise, o gás condensável pode se decompor em gases não condensáveis e essa decomposição ocorre parcialmente por meio de reações homogêneas em fase gasosa e em parte por reações térmicas heterogêneas na fase gás-sólido. Nas reações em fase gasosa, o vapor condensável é convertido em moléculas menores de gases permanentes não condensáveis, como CO e CO_2 . A quantificação deste parâmetro depende da taxa de aquecimento e da temperatura à qual é aquecida (BASU, 2010). O teor de material volátil pode influenciar no parâmetro temperatura de ignição.

O teor de carbono fixo é um das principais características de um combustível sólido. Após a remoção de umidade e material volátil o que resta são os teores de carbono fixo e cinzas. Como o teor de cinzas é facilmente obtido em mufla, a partir da diferença tem-se o carbono fixo (MCKENDRY, 2002). O carbono fixo apresenta

um elevado índice de correlação linear com o poder calorífico (QUIRINO; BRITO, 1991)

O teor de cinzas refere-se ao resíduo inorgânico restante da degradação completa do material orgânico presente nos combustíveis (BASU, 2010). Assim como o teor de umidade, a presença de cinzas em qualquer amostra interfere negativamente no poder calorífico de qualquer combustível sólido.

Para a obtenção dos teores por Análise Imediata foram utilizados aproximadamente 10 mg de cada amostra de trabalho em um analisador térmico TG-DTA simultâneo, modelo SDT-2960 da TA Instruments (New Castle/DE, EUA), cadinho de α -alumina, em razão de aquecimento de $50\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ e atmosfera de CO_2 , vazão de gás de 130 ml min^{-1} , seguido de uma isoterma de 15 minutos para determinação do teor de umidade, e novo aquecimento à $50\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, posteriormente outra isoterma de 30 minutos foi aplicada, e houve troca de atmosfera para ar sintético no transcorrer desta isoterma, onde foi possível a separação dos teores de material volátil dos carbono fixo pela mudança de atmosfera, e finalizando com aquecimento onde foi possível determinar o teor de cinzas (TORQUATO et al., 2017a). Esta é uma análise simples, relativamente rápida e de pouca manipulação na amostra o que confere boa confiabilidade dos resultados. A análise imediata foi realizada no Laboratório de Análise Térmica do Instituto de Química da Unesp do Câmpus de Araraquara.

3.4.5 Poder Calorífico Superior

Um dos parâmetros mais importantes para determinação da capacidade energética de combustíveis é o poder calorífico, e este pode ser obtido por meio de duas formas: poder calorífico superior (PCS) que é a quantidade de energia liberada na queima por combustão completa de uma unidade de massa da amostra, a volume constante em atmosfera de oxigênio, assumindo que os produtos finais da combustão consistam em O_2 , CO_2 , SO_2 e N_2 na fase gasosa, juntamente com a água, contida na amostra e gerada a partir do hidrogênio combinado, na forma líquida (RIBEIRO, 2002) e que pode ser obtido por meio de análise de calorimetria através de uma bomba calorimétrica e poder calorífico inferior (PCI) que pode ser calculado a partir do PCS assumindo que a água nos produtos permanece na forma de vapor (REGUEIRA; CASTIÑEIRAS; AÑÓN, 2004), ou seja, desconta-se do poder

calorífico superior o calor latente liberado pela condensação e resfriamento de toda água presente nos produtos da combustão, incluindo a água previamente presente no combustível como umidade (HILSDORF et al., 2003). Normalmente o poder calorífico é expresso, para combustíveis sólidos e líquidos em kJ/kg e para combustíveis gasosos em kJ/m³ em unidades métrica (HILSDORF et al., 2003).

Segundo Gomide (1984), a principal finalidade de se determinar o poder calorífico dos combustíveis é avaliar a potência calorífica deste para a geração de energia a partir do processo de combustão. Assim para um bom rendimento térmico na combustão, o combustível deve possuir uma elevada quantidade de carbono fixo e materiais voláteis, além de alto poder calorífico (BORGES; SELLIN; MEDEIROS, 2008).

Demonstrações sobre as vantagens econômica e ambiental com a utilização de mistura entre biomassa vegetal e carvão já foram citadas em diversos trabalhos (BAXTER, 2005; BIAGINI et al., 2002; HAYKIRI-ACMA; YAMAN; KUCUKBAYRAK, 2013). Tais estudos indicam menor emissão de poluentes, cinzas com baixo ou nenhum impacto no ambiente e aumento do poder calorífico de carvões mais pobres foram observados.

Além da obtenção experimental dos valores de poder calorífico superior, também é possível obter e compará-los com resultados teóricos determinados a partir de modelos matemáticos científicos. Nhuchhen e Salam (2012) desenvolveram uma correlação linear utilizando-se de proporções de constituintes não voláteis, voláteis e não orgânicos empiricamente definidos por meio de análise imediata de matrizes como biomassas. Tal correlação está expressa na Equação (2) a seguir:

$$PCS (MJ kg^{-1}) = 19,2880 - 0,2135x \frac{MV}{CF} + 0,0234 x \frac{CF}{C} - 1,9584x \frac{C}{MV} \quad (2)$$

onde, MV corresponde ao teor de material volátil, CF refere-se ao teor de carbono fixo e C compreende ao teor de cinzas.

Outra opção para comparação dos valores experimentais com valores teóricos de poder calorífico provém de ensaios analíticos de análise elementar, onde é possível obter o poder calorífico utilizando-se de valores percentuais de carbono, hidrogênio e oxigênio nas amostras de estudo. Demirbas (1997) utilizaram-se de

uma modificação na fórmula de Dulong para obtenção do poder calorífico. Esta fórmula está expressa na Equação (3) a seguir:

$$PCS (MJ kg^{-1}) = \frac{33,5x\%C + 142,3x\%H - 15,4x\%O}{100} \quad (3)$$

Experimentalmente foram determinados os PCS de todas as amostras por meio de uma bomba calorimétrica modelo 2901EB Parr Bomb Ignition Unit da marca Parr Instrument Company (Moline/IL, EUA) de acordo com as normas ASTM E7 e NBR 8633 utilizando-se entre 650 e 750 mg de amostra após calibração do equipamento com ácido benzoico.

3.4.6 Estudo Cinético

Devido ao processo de degradação térmica da matéria orgânica das amostras deste trabalho ser complexo e apresentar variação da energia de ativação em função do grau de conversão, os parâmetros cinéticos Energia de ativação (E_a) e fator pré-exponencial ($\ln A$) foram obtidos pelo Método Isoconversional Integral Local elaborado pelos professores Clóvis Augusto Ribeiro e Jorge Manuel Vieira Capela, ambos do Instituto de Química do Campus da Unesp de Araraquara e é análogo ao teorema iterativo para o valor médio integral proposto pelo Método de Wanjun-Donghua (2005), onde a cinética das reações de decomposição da matéria orgânica, sob condições não isotérmicas, pode ser descrita inicialmente pela Equação (4) Diferencial a seguir:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E_a}{RT}} f(\alpha) \quad (4)$$

onde, A (min^{-1}) é o fator pré-exponencial ou fator de frequência de Arrhenius; E_a (kJ mol^{-1}) a energia de ativação em função do grau de conversão (α) das amostras no intervalo de decomposição estudado $0 < \alpha < 1$; $\beta = dT/dt$ a razão de aquecimento (linear); R a constante dos gases; T (K) a temperatura absoluta; $f(\alpha)$ a função que descreve a dependência da velocidade com a extensão da reação.

Assumindo que os parâmetros E_a , A e β são constantes para pequenos intervalos $[\alpha - \Delta\alpha, \alpha + \Delta\alpha]$, da Equação (5), pode-se obter:

$$\Delta g(\alpha) = \int_{\alpha-\Delta\alpha}^{\alpha+\Delta\alpha} \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = \frac{A_\alpha}{\beta_\alpha} \int_{T\alpha-\Delta\alpha}^{T\alpha+\Delta\alpha} e^{-\frac{E_\alpha}{RT}} dT \quad (5)$$

onde, $\Delta g(\alpha) = g(\alpha + \Delta\alpha) - g(\alpha - \Delta\alpha)$ e $g'(\alpha) = 1/f(\alpha)$. A função g é conhecida como uma forma integral do modelo cinético.

Aplicando o teorema do valor médio à integral da Equação (6),

$$\Delta g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \Delta T_\alpha e^{-\frac{E_\alpha}{RT}} \quad (6)$$

Reorganizando a Equação (7) e aplicando logaritmo, tem-se:

$$\ln \left[\frac{\beta_\alpha}{\Delta T_\alpha (1 + \gamma)} \right] = B_\alpha e^{-\frac{E_\alpha}{RT_\alpha}} \quad (7)$$

na qual, $B_\alpha = \left[\frac{A_\alpha}{\Delta g(\alpha)} \right]$; desde $\Delta g(\alpha) \approx 2\Delta g'(\alpha)$ e $g'(\alpha) = 1/f(\alpha)$, pode-se obter a Equação (8):

$$A_\alpha \approx \frac{2\Delta\alpha e^{B_\alpha}}{f(\alpha)} \quad (8)$$

Para uma determinada conversão α e uma série de $n \geq 3$ experimentos não isotérmicos realizados em diferentes razões de aquecimento $\beta_{\alpha,i}, i = 1, 2, \dots, n$, a Equação (8) pode ser utilizada para desenvolver um método isoconversional integral linear local para estimar E_α e B_α , com auxílio de recursos computacionais programado como o Software R[®], versão 3.2.1.

Para o estudo cinético foram utilizados aproximadamente 7,0 mg de cada amostra em um analisador térmico TG-DTA simultâneo, modelo SDT-2960 da TA Instruments (New Castle/DE, EUA), nas razões de aquecimento de 5, 10 e 20 °C min⁻¹ até 700 °C, cadinho de α -alumina, atmosfera inerte com vazão de 100 mL min⁻¹. O intervalo de conversão foi $0,05 < \alpha < 0,95$ na região compreendida pela degradação da matéria orgânica.

Também foi realizado um estudo para avaliar a ocorrência de Efeito de Compensação Cinética (ECC), a partir da aquisição dos parâmetros cinéticos E_α e $\ln A$, para verificação da relação de linearidade entre esses valores. Este ECC indica

que a decomposição da matéria orgânica foi regida por reações simples e que a energia de ativação está diretamente relacionada com o fator pré-exponencial de Arrhenius, ou seja, para cada variação de E_a há uma variação proporcional compensatória para A e sem variação para a velocidade da reação (VYAZOVKIN, 2011, WHITE; CATAALO; LEGENDRE, 2011). Em sistemas heterogêneos (estado sólido) esta variação depende de fatores como taxa de aquecimento, tamanho de partícula, distribuição da amostra, presença de impurezas e atmosfera (PRASAD; KANUNGO; RAY, 1992). A linearidade descrita por essas duas grandezas é apresentada pela Equação (9) a seguir:

$$\ln A = a + bE_a \quad (9)$$

3.4.7 Temperatura de ignição

A temperatura de ignição, um dos parâmetros importantes que caracteriza um combustível sólido, pode ser definida como a temperatura na qual iniciam-se as reações exotérmicas e o calor liberado neste processo torna-o autossustentável (BASU, 2010), ou seja, não há necessidade de fornecimento de calor para manter a reação.

A presença de materiais voláteis nas amostras está inversamente relacionada com a reatividade térmica ou temperatura de ignição, ou seja, quanto maior for o teor de material volátil menor é a temperatura de ignição, o que requer menor energia para ativar a reação de combustão de um combustível sólido (FARROW, 2013).

Algumas formas de determinação da temperatura de ignição são encontradas na literatura a partir de sobreposição de curvas TG/DTG. Duan et al. (2017) utilizaram-se do princípio de sobreposição de curvas TG/DTG para encontrarem a temperatura de ignição. Os autores traçaram duas curvas tangentes à curva TG. Uma das tangentes teve origem no ponto referente ao início da degradação da matéria orgânica e a outra tangente originou-se no ponto correlacionado ao pico da curva DTG também relativo a decomposição da matéria orgânica. A junção das curvas tangentes foi utilizada para determinar a temperatura de ignição da amostra de estudo.

Outra maneira de se determinar a temperatura de ignição por meio da TG e utilizado neste trabalho foi o método proposto por Tognotti et al. (1985), a qual foi considerada a sobreposição das curvas TG obtidas em atmosferas de ar sintético (combustão) e nitrogênio (pirólise) de modo que no ponto onde houver a divergência das curvas TG de combustão e pirólise corresponde a temperatura de ignição.

Para a determinação da temperatura de ignição foram utilizados aproximadamente 7 mg de cada amostra em um analisador térmico TG-DTA simultâneo, modelo SDT-2960 da TA Instruments (New Castle/DE, EUA), na razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, cadinho de α -alumina, atmosfera inerte e oxidante, com vazão de 100 mL min^{-1} . A análise temperatura de ignição foi realizada no Laboratório de Análise Térmica do Instituto de Química da Unesp do Câmpus de Araraquara.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise preliminar dos peletes das amostras originárias

Foram realizadas medidas de massa e volume nos peletes produzidos para auxiliar no prognóstico da aplicação das amostras deste trabalho. A Tabela 10 apresenta os dados de massa, volume e densidade das amostras originárias.

Tabela 10 - Massa e volume das amostras de lodo de esgotos, poda urbana e seus consórcios utilizadas na produção dos peletes.

	LA	LB	LS	PU	MA	MB	MS
Massa/g	0,9885	1,0121	0,9997	1,0147	1,0013	0,9929	1,0150
Volume/cm³	1,2272	1,5953	1,2272	2,2089	1,7181	1,3499	1,5953
Densidade/g cm⁻³	0,8055	0,6344	0,8146	0,4594	0,5828	0,7355	0,6362

Fonte: Autor

Após a peletização foram realizadas novas medidas de massa e volume. Os respectivos dados estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Massa e volume das amostras peletizadas e as percentagens de redução do volume.

	LA	LB	LS	PU	MA	MB	MS
Massa/g	0,9885	1,0121	0,9997	1,0147	1,0013	0,9929	1,0150
Volume/cm³	0,6136	0,7363	0,6136	0,7363	0,7363	0,7363	0,7363
Redução do Volume/%	50,00	53,85	50,00	66,67	57,14	45,45	53,85
Densidade/g cm⁻³	1,6110	1,3746	1,6292	1,3781	1,3599	1,3485	1,3785

Fonte: Autor

A peletização preservou as massas iniciais, uma vez que somente foi aplicada uma compactação nas amostras. De acordo com os dados das Tabelas 10 e 11, a amostra PU reduziu seu volume inicial em 66,67%, seguido das amostras MA com 57,14%, LB e MS com 53,85%, LA e LS com 50% e MB com 45,45%. Verifica-se uma sequência decrescente para redução de volume PU>MA>MS~LB>LA~LS>MB.

O volume da poda urbana (PU) foi o que teve o valor mais reduzido (percentual maior) devido à presença exclusiva de matéria orgânica que permitiu a maior compactação da amostra. A MA foi a que teve maior volume compactado

dentre todos os consórcios (57,14%) e isto se deve à natureza da amostra que permitiu a melhor compactação, pois a quantidade matéria orgânica contida em MA, MB e MS foi em torno de 53%, valor esse obtido pela curva TG de cada mistura num intervalo de temperatura de decomposição de 150 a 550 °C.

Os lodos LA e LS tiveram o mesmo percentual de redução (50%) mostrando semelhança no comportamento por se tratarem de lodos com igual percentagem de MO, no intervalo de temperatura de decomposição de 150 a 550 °C e mesmo percentual de compostos inorgânicos (37,45%).

Os peletes foram submetidos a torrefação e os dados de massa e volume das amostras torrefadas estão expostos na Tabela 12. Na torrefação houve manutenção dos volumes das amostras, uma vez que a temperatura de 260 °C aplicada no processo, somente umidade e parte de material volátil se desprendem das amostras. De acordo com os dados das Tabelas 12 e 10, a amostra PU reduziu sua massa em 43,94%, seguido das amostras MA com 38,82%, MB com 38,72%, MS com 35,36, LA com 35,00%, LB com 30,03 e LS com 22,06%. Verifica-se a sequência decrescente para redução de massa PU>MA~MB>MS~LA>LB>LS.

Tabela 12 - Massa e volume das amostras torrefadas e peletizadas e as percentagens de redução da massa

	LA	LB	LS	PU	MA	MB	MS
Massa/g	0,6425	0,7082	0,7791	0,5689	0,6118	0,6085	0,6561
Volume/cm³	0,6136	0,7363	0,6136	0,7363	0,7363	0,7363	0,7363
Redução da massa (%)	35,00	30,03	22,06	43,94	38,82	38,72	35,35
Densidade/g cm⁻³	1,0471	0,9618	1,2697	0,7726	0,8309	0,8264	0,8911

Fonte: Autor

De uma forma geral, a peletização reduziu o volume da amostra, o que facilitou no armazenamento desta, característica importante para aplicação da amostra no local de produção, e a torrefação reduziu a massa da amostra, o que pode facilitar no transporte desta, facilitando uma futura aplicação comercial dessas biomassas. Além disso, houve um aumento nas densidades das amostras tanto na forma peletizada quanto na forma torrefada, o que pode indicar que houve um aumento na densidade energética, uma vez que a energia do produto formado está compactada.

Após a análise preliminar dos peletes, as amostras originárias foram caracterizadas conforme os parâmetros citados na metodologia, porém, devido as duas formas de uma futura aplicação das amostras como combustível sólido foi necessário estabelecer novas nomenclaturas. Desta vez, em cada amostra originária foi acrescida as letras P (para peletizado) e T (para torrefado) ao final da sigla. A Tabela 13 apresenta as novas siglas e nomenclatura que serão usadas durante este trabalho.

Tabela 13 - Nomes das amostras com as respectivas siglas

Sigla	Nome
LAP	Lodo Araraquara Peletizado
LAT	Lodo Araraquara Torrefado
LBP	Lodo Bueno Peletizado
LBT	Lodo Bueno Torrefado
LSP	Lodo São Carlos Peletizado
LST	Lodo São Carlos Torrefado
PUP	Poda Urbana Peletizada
PUT	Poda Urbana Torrefada
MAP	Mistura Araraquara Peletizada
MAT	Mistura Araraquara Torrefada
MBP	Mistura Bueno Peletizada
MBT	Mistura Bueno Torrefada
MSP	Mistura São Carlos Peletizada
MST	Mistura São Carlos Torrefada

Fonte: Autor

Foi avaliada a viabilidade de aplicação das matrizes ambientais bem como seus consórcios e as análises servirão para indicar um prognóstico para reaproveitamento dos resíduos, no local gerador ou em outros locais após serem comercializados.

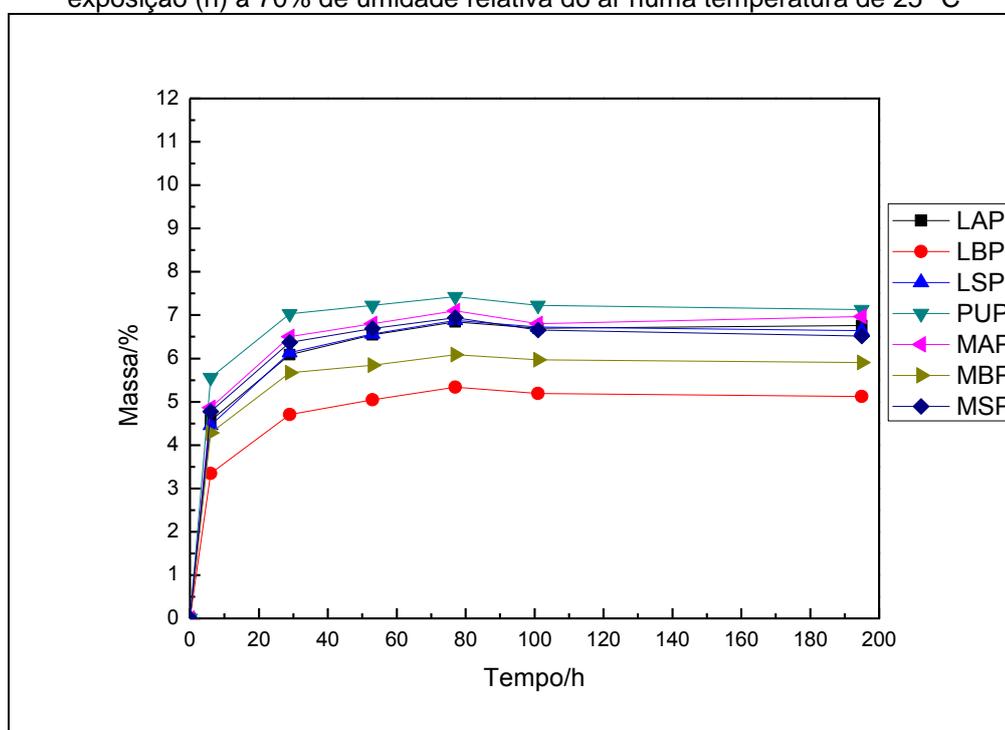
4.2 Higroscopia

A Figura 23 apresenta a absorção de umidade para as amostras peletizadas. A amostra PUP foi a que mais absorveu umidade, 7,13% e amostra LBP foi a que

absorveu menos, 5,12%. Dentre os consórcios, a amostra MAP foi a que apresentou maior percentual, 6,97%.

Houve um aumento acentuado de ganho de massa percentual, referente a absorção de água para todas as amostras nas primeiras 30 horas e aumento menor até 80 horas e a partir desse tempo o percentual ficou em torno de 5,12 a 7,13%. As amostras peletizadas podem ser estocadas e transportadas para o devido uso, sem que as mesmas possam prejudicar o seu potencial energético através da absorção de umidade.

Figura 23 - Percentagem de umidade absorvida, pelas amostras peletizadas, em função do tempo de exposição (h) à 70% de umidade relativa do ar numa temperatura de 25 °C



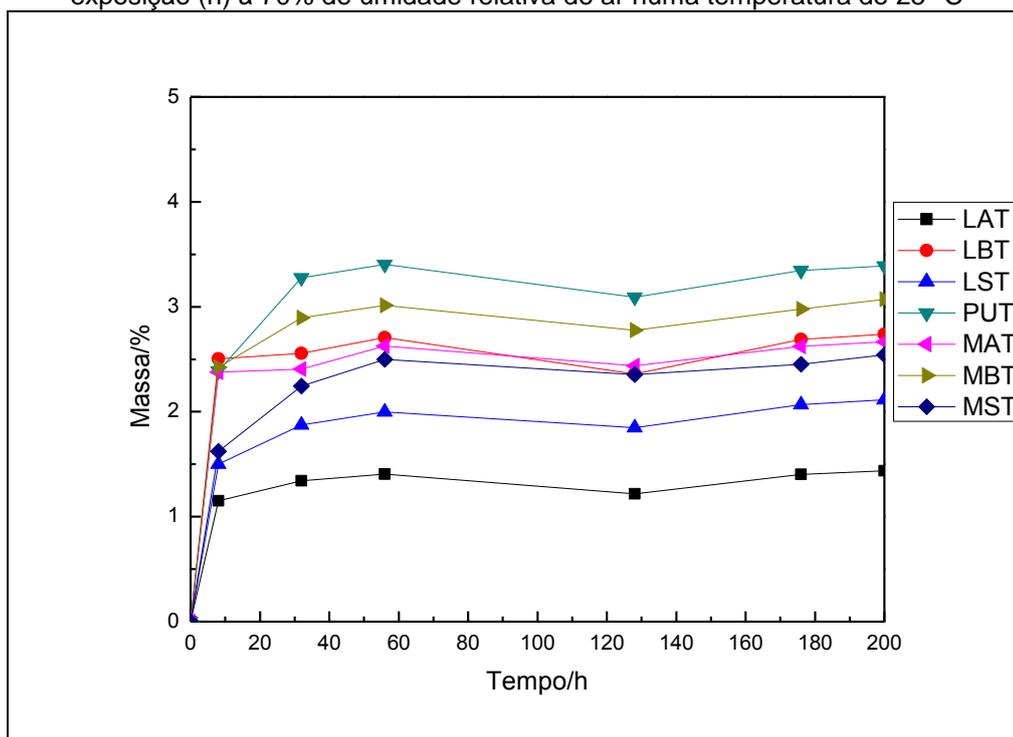
Fonte: Autor

A Figura 24 apresenta a absorção de umidade para as amostras torrefadas. Houve um aumento no percentual de absorção de água para todas as amostras torrefadas nas primeiras 30 h e um aumento menor até 60 h e a partir desse tempo o percentual ficou em torno de 1,44 a 3,39%. A amostra PUT foi a que mais absorveu umidade, 3,39% e amostra LAT foi a que absorveu menos, 1,44%. Dentre as misturas peletizadas a amostra MBT foi a que mais absorveu, 3,07%.

As amostras peletizadas absorveram mais umidade que as amostras torrefadas, entre 5,12 a 7,13% contra 1,44 a 3,39%, assim sendo, verifica-se que as amostras podem ser armazenadas e transportadas com certa flexibilidade de tempo,

principalmente no período de seca em que normalmente tem-se na região sudeste umidade relativa do ar inferior a 30% e temperaturas superior a 25 °C. Porém, em caso de comercialização desse produto as amostras torrefadas são mais apropriadas para o período chuvoso, pois absorvem menos umidade, mantendo a sua qualidade energética.

Figura 24 - Percentagem de umidade absorvida, pelas amostras torrefadas, em função do tempo de exposição (h) à 70% de umidade relativa do ar numa temperatura de 25 °C



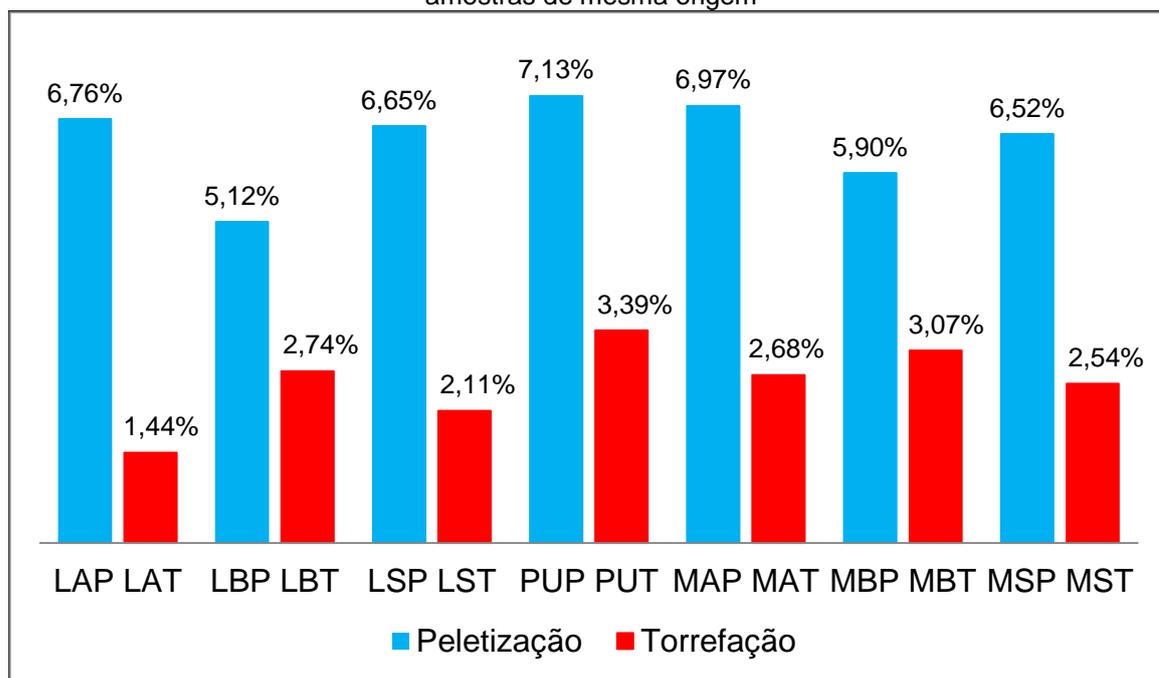
Fonte: Autor

A Figura 25 apresenta uma comparação entre os processos de peletização e torrefação para amostras de mesma origem. A amostra LAT apresentou uma resistência de absorção de umidade de 79% maior que sua correspondente LAP. Já para as amostras LST e LBT essas resistências foram de 68% e 46% em relação as formas peletizadas LSP e LBP respectivamente. Em PUT a resistência foi 52% em comparação à PUP. Nos consórcios foi observada a tendência intermediária de resistência a absorção de umidade entre lodo e poda, respectivamente, 62, 48 e 61% para MA, MB e MS.

Esta resistência está relacionada com a remoção de grupos hidroxila e carboxila das amostras, que podem convertê-las em substâncias não polares, incapazes de formar ligações de hidrogênio (SULE, 2012). Este comportamento foi observado por Li et al. (2012) que estudaram a absorção de água em peletes de

serragem torrefados expostos a 90% de umidade de ar e 30 °C em câmara climática ao longo de 48 horas, onde houve um aumento de 20,73% de aumento da massa após este período para a amostra sem torrefação e 13,60% para a amostra torrefada. Neste caso os pesquisadores propuseram que a absorção de água pela amostra torrefada está relacionada com a decomposição dos grupos hidroxila.

Figura 25 - Comparação de absorção de umidade pelos processos de peletização e torrefação entre amostras de mesma origem



Fonte: Autor

4.3 FTIR

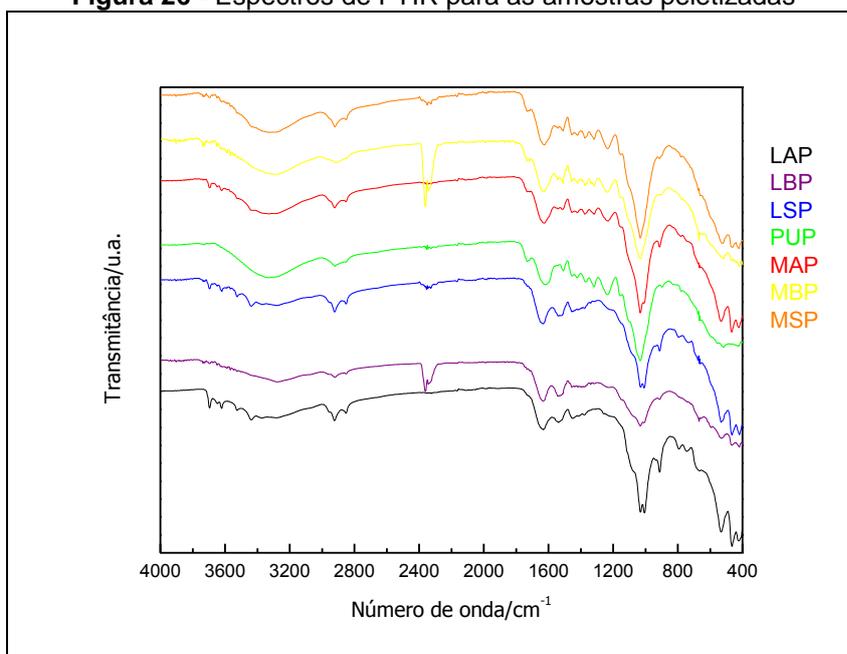
O FTIR foi aplicado para investigar a presença de funções orgânicas nas amostras e os espectros indicaram que as amostras são complexas dada a diversidade de constituintes presentes e esta matéria orgânica é composta basicamente por compostos alifáticos e aromáticos, com presença de grupos álcoois, fenóis, ácidos húmicos, aldeídos, cetonas, ésteres, quinonas, carboxilatos, ácidos carboxílicos, nitratos, sulfatos, aminas primárias e secundárias, entre outros. A presença de água e sílica nas amostras também foi observada.

Foi confirmado que houve perda de material volátil durante o processo de torrefação, visto que algumas bandas características não apareceram ou diminuíram sua intensidade, como grupos metil (-CH₃) e metileno (-CH₂) nas intensidades 2922 e 2850 cm⁻¹. Este material volátil inclui gases combustíveis como os hidrocarbonetos

voláteis e condensáveis e os não condensáveis como o CO e H₂ (GARCIA et al., 2012). Além da eliminação de material volátil, observa-se que parte da água contida nas amostras torrefadas foi removida no processo de torrefação, visto nas intensidades entre 3700 e 3200 cm⁻¹. A remoção de água do FTIR foi confirmada na análise de higroscopia.

A Figura 26 apresenta os espectros de infravermelho para as amostras peletizadas. As vibrações e grupos funcionais de maior interesse foram localizados no intervalo de número de onda compreendido entre 2922 e 1200 cm⁻¹. Foi possível observar em todas as amostras que no intervalo entre 3700 e 3200 cm⁻¹ há uma banda larga característica da deformação axial referente à presença de grupamento OH ou NH livres ou ligados a fenóis, álcoois e ácidos húmicos (DIAS et al., 2009).

Figura 26 - Espectros de FTIR para as amostras peletizadas



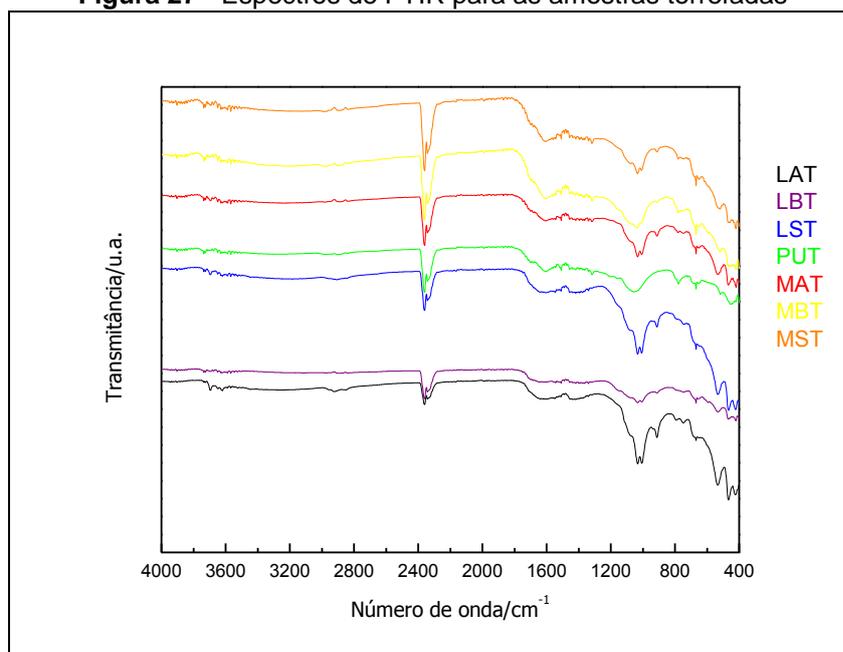
Fonte: Autor

Para todas as amostras foram observados duas bandas características à deformação axial comprovando a presença de compostos alifáticos provenientes de grupos metil (-CH₃) e metileno (-CH₂) nas intensidades 2922 e 2850 cm⁻¹ (DICK; SANTOS; FERRANTI, 2003). Nas regiões de número de onda 1715 cm⁻¹, somente para as amostras MAP, MBP, MSP e PUP e em 1620 cm⁻¹ para todas as amostras foi possível observar bandas representativas de grupos carbonila (C=O) provenientes de aldeídos, cetonas, ácido carboxílico coordenado com metais,

ésteres, quinonas ou carboxilatos, em 1543 cm^{-1} à presença de grupos nitrila ($\text{C}\equiv\text{N}$) e $\text{C}=\text{C}$ em compostos aromáticos, em 1456 e 1415 cm^{-1} à grupamento carbonila ($\text{C}=\text{O}$), $\text{N}=\text{O}$ e $\text{S}=\text{O}$ de ácidos carboxílicos, nitratos e sulfatos, o pico em 1456 cm^{-1} ainda pode ser referente a vibração da estrutura aromática da lignina em 1377 e 1232 cm^{-1} à grupos $\text{C}-\text{N}$ de amins aromáticas primárias e secundárias, em 1030 cm^{-1} à grupos $\text{C}=\text{O}$ de carboidratos, álcoois e fenol, grupos $\text{S}=\text{O}$ de sulfatos, grupos $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ de ácidos húmicos ligados com metais ou ainda $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ provenientes de sílica, e em 1008 cm^{-1} e 913 cm^{-1} à grupamentos $\text{Si}-\text{O}$ e OH de caulinita e ou gibsita (CANELLAS et al., 2001; SMIDT; MEISSL, 2007; FAUSTINO et al., 2006; PROVENZANO; SENESI; MIIKKI, 1998; DIAS et al., 2009; SANTOS, 2006; BENITES et al., 1999; CARDONA; FLUENTE, 2002; MOCELIN, 2007; NARIMOTO, 2006; SMIDT; BÖHM; SCHWANNINGER, 2011).

Na Figura 27 é apresentado os espectros de absorção do infravermelho para as amostras torrefadas. Foi verificada a ausência de compostos alifáticos e aromáticos e parte de ácidos carboxílicos, nitratos e sulfatos, porém também há evidências da presença de aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos coordenados com metais, ésteres, quinonas, carboxilatos, amins primárias e secundárias, sílica, caulinita e gibsita nas mesmas regiões espectrais das amostras torrefadas.

Figura 27 - Espectros de FTIR para as amostras torrefadas



Fonte: Autor

Majoritariamente, os grupos funcionais mais encontrados nos lodos de esgoto e que estiveram presentes nas amostras deste trabalho são os ácidos carboxílicos, as amidas e aminas, concomitantemente a presença de anéis aromáticos e halogênios (FONTS et al., 2009).

Do ponto de vista de reaproveitamento energético dos resíduos apresentados neste trabalho, seja submetidos a peletização ou torrefação, a análise de FTIR não apresentou grandes considerações. Entretanto, esta técnica forneceu subsídios concretos quanto a composição das amostras, confirmando que houve perda de material volátil durante o processo de torrefação. Cabe ressaltar que a banda na região de 2400 cm^{-1} presente em algumas amostras refere-se à presença de CO_2 do ambiente no momento da análise e que em algumas amostras a mesma não apareceu devido à compensação justamente de CO_2 , ou seja, esta banda foi removida dos dados espectrais.

4.4 Análise Elementar

Os dados obtidos pela análise elementar assim como a relação O/C, H/C experimental e calculado estão expostos na Tabela 14. Comparando as amostras de mesma origem, a amostra LAP apresentou teor de carbono ligeiramente superior que a amostra LAT, diferentemente das amostras PUP e MAP que apresentaram menores teores de carbono que as respectivas PUT e MAT. Entretanto, com relação aos teores de hidrogênio e oxigênio, as amostras torrefadas apresentaram menores teores que as amostras peletizadas, principalmente em virtude da remoção de umidade.

Borges, Sellin e Medeiros (2008) encontraram valores próximos, porém inferiores as amostras peletizadas do presente trabalho para os teores de carbono e hidrogênio em amostra de lodo de esgoto, 27,5% e 4,32%, respectivamente e Gomes, Martelli e Silva (2013) determinaram valores para carbono e hidrogênio em amostras de colmo de sorgo compatíveis com os valores da amostra PUP do presente trabalho, 43,03% e 5,12%, respectivamente.

De acordo com Buttelbrun (2004) o teor de carbono próximo de 27%, pode estar relacionado com a presença de materiais inorgânicos no efluente, uma vez que tanto a cidade de Araraquara quanto a cidade de São Carlos apresentam um polo industrial consolidados na região.

Tabela 14 - Teores de C, H, N, S e O e relação O/C e H/C

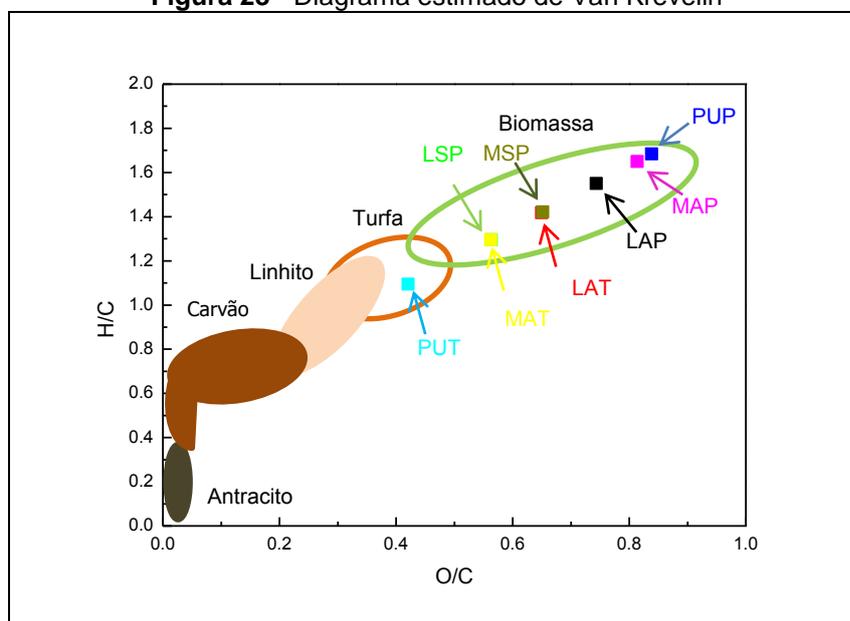
	C/%	H/%	N/%	S/%	O/%	O/C	H/C	H/C calculado
LAP	28,46%	4,57%	1,69%	NR	21,16%	0,7435	0,1606	1,5506
LAT	28,26%	3,41%	3,81%	2,51%	18,36%	0,6497	0,1207	1,4181
LSP	30,47%	5,07%	2,57%	2,05%	17,16%	0,5632	0,1664	1,2959
PUP	44,58%	5,78%	<0	NR	37,37%	0,8383	0,1297	1,6845
PUT	62,01%	5,09%	1,79%	0,77%	26,08%	0,4206	0,0821	1,0945
MAP	37,46%	5,35%	0,79%	NR	30,48%	0,8137	0,1428	1,6497
MAT	40,88%	3,94%	2,82%	1,58%	23,00%	0,5626	0,0964	1,2951
MSP	38,43%	5,68%	1,44%	1,56%	25,05%	0,6518	0,1478	1,4211

NR - Não Realizada

Fonte: Autor

A partir da relação O/C e H/C calculadas para todas amostras, cujos valores encontram-se na Tabela 14, foi possível plotar um gráfico O/C versus H/C conforme o Diagrama de Van Krevelin e classificar os combustíveis sólidos de acordo com seu conteúdo energético Figura 28.

Figura 28 - Diagrama estimado de Van Krevelin



Fonte: Basu (2010) modificado pelo Autor

A torrefação alterou o conteúdo carbônico das amostras estudadas, de tal forma que as amostras torrefadas se aproximaram da região compreendida pela turfa, um material de origem vegetal, parcialmente decomposto, sendo a forma mais recente e natural de um combustível sólido proveniente de biomassa (BASU, 2010).

As amostras apresentaram as relações O/C e H/C diminuídas após o processo de torrefação e com isso houve um deslocamento de posição no diagrama Krevelin, como as amostras PUT, MAT e LAT que se aproximaram da turfa cujo PCS é maior que das biomassas de plantas frescas (15 MJ kg^{-1}) e bem menor que o PCS do antracito (38 MJ kg^{-1}) (BASU, 2010).

O processo de torrefação se mostrou benéfico também quando as amostras foram classificadas, usando o diagrama de Van Krevelin, mostrado pelo deslocamento dos pontos (PUT, MAT e LAT) na direção da turfa, quando comparado com os pontos (PUP, LAP e MAP). Em geral as biomassas tendem a ocupar o espaço destinado aos materiais cuja razão O/C apresenta valores médios e H/C valores altos (Figura 28).

4.5 Análise Imediata

A Tabela 15 apresenta os dados referentes à análise imediata para as amostras do presente trabalho. A torrefação reduziu os teores de umidade e material volátil e aumentou os teores de carbono fixo em todas as amostras, indicando remoção parcial de material volátil. Os gráficos complementares referentes a análise imediata estão apresentados no Apêndice A.

Os teores de umidade, material volátil, carbono fixo e cinzas das amostras peletizadas LAP e LSP estão em conformidade com o trabalho de Nowicki et al. (2011) com de lodo de esgoto da cidade de Lodz na Polônia. Neste trabalho, os pesquisadores encontrados foram de 5,3, 44,6, 7,4 e 42,7%, respectivamente.

Os mesmos teores para a amostra PUP estão próximos ao determinado por Arruda et al. (2017) para casca de eucalipto, 8,10, 76,26, 8,73 e 6,91%, respectivamente, e o teor de material volátil de PUP está ligeiramente próximo à palha do milho, usualmente empregada na geração de energia, conforme encontrado por Kumar et al. (2008) e Demirbas (1997) que foram de 74,9% e 78,7% respectivamente.

Pelanda et al. (2015) avaliaram as possíveis implicações do uso de diferentes biomassas florestais como biocombustíveis em geradores de vapor. Neste estudo os autores determinaram para a casca de eucalipto teor de materiais voláteis de 61,94%, carbono fixo 16,14% e cinzas 21,91%, quando comparado com a PUP os valores foram próximos para material volátil (67,5%) e carbono fixo (21,4%).

Tabela 15 - Dados obtidos da análise imediata para as amostras após Termogravimetria

	Umidade	Material Volátil	Carbono Fixo	Cinzas
LAP	5,8%	39,9%	11,1%	43,2%
LAT	2,3%	29,8%	15,0%	52,9%
LBP	8,1%	50,1%	16,5%	25,3%
LBT	2,9%	29,6%	24,3%	43,2%
LSP	6,5%	43,4%	11,3%	38,8%
LST	3,8%	29,4%	17,0%	49,8%
PUP	6,9%	67,5%	21,4%	4,2%
PUT	3,4%	47,3%	46,2%	3,1%
MAP	6,1%	55,2%	16,5%	22,2%
MAT	3,9%	34,8%	28,4%	32,9%
MBP	5,9%	59,8%	19,8%	14,5%
MBT	5,0%	31,9%	36,9%	26,2%
MSP	5,5%	57,6%	14,6%	22,3%
MST	5,1%	26,5%	32,6%	35,8%

Fonte: Autor

Em relação ao teor carbono fixo, a amostra PUT apresentou maior teor, 46,2%, entretanto, os consórcios MBT, MST e MAT apresentaram teores de 36,9%, 32,6% e 28,4%, respectivamente. Garcia, Caraschi e Ventorim (2016) investigaram o comportamento térmico de quatro diferentes amostras de peletes de madeira de uso comercial para geração de energia, sendo uma amostra proveniente do estado de São Paulo, duas amostras do estado do Paraná e uma amostra do estado de Santa Catarina. Estas amostras eram compostas por serragem, maravalha e pó de serra. Seus experimentos consistiam em aplicar condições não isotérmicas, por meio de TG. Eles encontraram teor de carbono fixo de 15,63% na amostra com origem no estado de São Paulo, 15,42% e 14,70% nas amostras provenientes do estado do Paraná e 14,56% na amostra oriunda do estado de Santa Catarina.

Os aumentos no teor de carbono fixo para as amostras torrefadas LAT, LBT e LST foram de 35, 47 e 51%, respectivamente. Já nos consórcios MAT, MBT e MST essa elevação percentual foi de 72%, 86% e 124%, respectivamente. Esse aumento, melhor a qualidade energética do produto formado. Além disso, tanto nas formas peletizadas quanto nas formas torrefadas, os consórcios apresentaram comportamento intermediário em todos os teores.

As amostras torrefadas apresentaram teores de umidade inferiores às peletizadas devido a exposição das mesmas a temperatura de 260 °C no processo de torrefação, esse fato auxilia a queima do produto na câmara de combustão elevando o potencial calorífico das biomassas torrefadas.

A análise imediata forneceu dados importantes para estimar o poder calorífico de um combustível sólido, que serão retomados no item correspondente, além de determinar parâmetros que interferem na qualidade de um combustível sólido como é o caso dos teores de umidade e de cinzas, e principalmente o teor de carbono fixo.

4.6 Poder Calorífico Superior

A Tabela 16 apresenta os valores experimentais para os PCS das amostras estudadas neste trabalho juntamente com os valores teóricos obtidos por meio das análises imediata (Equação 2) e elementar (Equação 3). O processo de torrefação contribuiu para o aumento do poder calorífico de todas as amostras bem como o consórcio de resíduo de poda com o lodo em relação ao lodo. A amostra MST apresentou um aumento significativo de 27,2% em relação a correspondente MSP e a amostra MBT apresentou o PCS mais elevado (19,66 MJ kg⁻¹), excetuando-se a amostra PUT.

Como dito anteriormente, o poder calorífico está intrinsecamente relacionado com os teores de umidade e cinzas, bem como com o conteúdo de carbono presente na composição da amostra. Entretanto, foi observado nas amostras do presente estudo que o teor de cinzas apresenta uma influência maior no PCS. As amostras com teores de cinzas mais elevados apresentaram uma tendência de possuir PCS menor. Esta tendência foi observada em amostras de lodo de esgoto por Nowicki et al. (2011) que determinaram o PCS de 10,1 MJ kg⁻¹ com teor de cinzas de 42,7%, Jayaraman e Gokalp (2015) determinaram o PCS de 20,43 MJ kg⁻¹ com teor de cinzas de 15,9%, enquanto que Torquato et al. (2015) determinaram o PCS de 14,00 MJ kg⁻¹ com teor de cinzas de 33,9%.

As amostras PUP e PUT apresentaram PCS de 19,47 e 25,82 MJ kg⁻¹. Esses valores foram superiores quando comparados com amostras provenientes de biomassa vegetal e amplamente aplicadas para geração de energia, tais como o bagaço de cana e a palha do milho. Cruz e Crnkovic (2016) encontraram PCS de

bagaço de cana de $17,5 \text{ MJ kg}^{-1}$ e Quirino et al. (2004) determinaram PCS para a palha do milho de $14,94 \text{ MJ kg}^{-1}$.

Tabela 16 - Valores experimentais e teóricos de PCS

Amostras	Experimental MJ kg^{-1}	Teórico	
		Análise Imediata	Análise Elementar
		MJ kg^{-1}	MJ kg^{-1}
LAP	13,04	16,41	12,78
LAT	13,75	15,40	11,49
LBP	17,73	17,67	-
LBT	18,22	16,19	-
LSP	12,61	16,72	14,78
LST	14,89	15,61	-
PUP	19,47	18,61	17,40
PUT	25,82	19,29	24,00
MAP	16,05	17,80	15,47
MAT	18,49	17,19	15,76
MBP	19,37	18,21	-
MBT	19,66	17,53	-
MSP	15,03	17,70	17,10
MST	19,12	16,48	-

Fonte: Autor

Os PCS teóricos se mostraram relativamente próximos aos valores experimentais, porém, os dados teóricos obtidos por Análise Elementar bem como os dados teóricos obtidos das amostras peletizadas foram os que mais se aproximaram dos valores experimentais.

Para exemplificar a dimensão do potencial que o poder calorífico das amostras deste estudo representa, Paes et al. (2012) em seu trabalho sobre rendimento e caracterização do carvão vegetal de três espécies de ocorrência no semiárido brasileiro encontrou poder calorífico para suas amostras variando de $27,84$ a $28,51 \text{ MJ kg}^{-1}$.

4.7 Estudo cinético

A variação de temperatura ΔT referente a etapa de degradação térmica da matéria orgânica estudada, as energias de ativação e $\ln A$ médios de todas

amostras estão apresentados na Tabela 17, cujos parâmetros cinéticos foram obtidos a partir das curvas TG/DTG, utilizando o Método Isoconversional Integral de Wanjun-Donghua modificado por Capela-Ribeiro. Os gráficos complementares referentes ao estudo cinético estão apresentados no Apêndice C.

Tabela 17 - Variação de temperatura (ΔT) referente à etapa de degradação térmica estudada, Energia de Ativação média e $\ln A$ médio de amostras do trabalho

Amostras	ΔT (°C)	Energia (kJ mol⁻¹)	$\ln A$ (min⁻¹)
LAP	214,43 – 374,30	245±55	49±9
LAT	237,67 – 266,94	198±18	45±4
LBP	223,48 – 370,12	139±14	28±3
LBT	312,51 – 489,04	268±41	46±10
LSP	215,61 – 375,15	190±46	39±12
LST	244,76 – 272,57	189±38	43±9
PUP	245,05 – 369,05	181±9	35±1
PUT	299,58 – 364,62	198±24	38±4
MAP	237,94 – 373,13	166±23	32±4
MAT	300,87 – 370,70	138±14	28±2
MBP	236,22 – 366,58	191±16	37±2
MBT	310,95 – 491,43	211±17	21±5
MSP	238,05 – 370,32	175±15	34±2
MST	314,90 – 507,70	201±20	33±4

Fonte: Autor

Com exceção da amostra MAT, que apresentou energia de ativação de 138 kJ mol⁻¹, há uma tendência de as amostras peletizadas em apresentar menores energias de ativação que as amostras torrefadas, haja visto que as amostras LBP, MAP e MSP apresentaram energia de ativação de 139, 166 e 175 kJ mol⁻¹ e as amostras MST, MBT e LBT apresentaram energia de ativação de 201, 211 e 268 kJ mol⁻¹. Só uma ressalva quanto a amostra LAP que apresentou energia de ativação de 245 kJ mol⁻¹. Este fato, assim como apresentado na Temperatura de ignição, pode estar relacionado com a presença de material volátil nas amostras, pois, o calor liberado ao iniciar as reações exotérmicas pode ter favorecido o requerimento de energia nas amostras peletizadas, o que contribui favoravelmente para a reatividade térmica (CHIANG; CHIEN; LU, 2012).

Foi observada a ocorrência de efeito de sinergismo nos consórcios MAP e MAT, ou seja, estas amostras não apresentaram valores de energia de ativação intermediários à suas amostras originárias, houve uma contribuição favorável na energia de ativação como se estas amostras fossem uma nova amostra, com características próprias. Os gráficos da observação de efeito de sinergismo encontram-se no apêndice C.

Uma mistura de 1:1 em massa entre lodo de esgoto e bagaço de cana foi estudada por Torquato et al. (2015) e apresentou E_a média de $155,02 \text{ kJ mol}^{-1}$, porém, quando foi estudado somente o lodo in natura, sua E_a foi de $136,98 \text{ kJ mol}^{-1}$ e somente o bagaço de cana puro, sua E_a foi de $116,7 \text{ kJ mol}^{-1}$. O valor obtido para mistura ($E_a = 155,02 \text{ kJ mol}^{-1}$) foi inferior ao obtido para MAP, MBP e MSP cuja mistura também foi na proporção 1:1. Para o lodo in natura da estação de Bueno (LBP) o valor ($E_a = 139 \text{ kJ mol}^{-1}$) foi próximo ao obtido por Torquato et al. (2015).

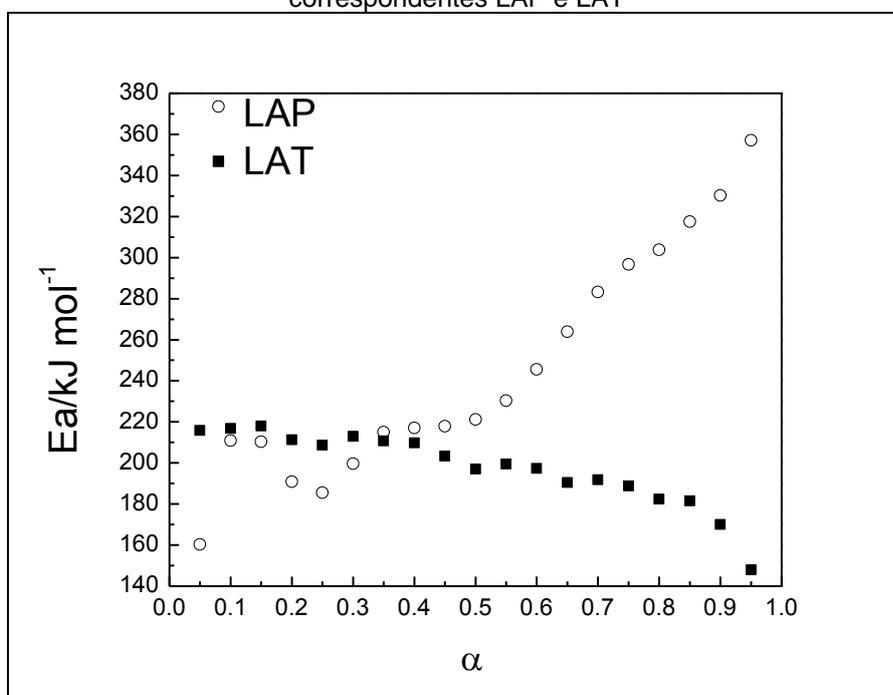
Um estudo cinético, em regime não estacionário, para o cálculo de E_a por TG avaliando os processos termoquímicos e termocatalíticos do lodo de esgoto sanitário, utilizando o modelo matemático “Model-free kinetics” aplicando técnicas isoconversionais, encontrou os valores de $57,9$ a $108,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ no intervalo de conversão de 40 a 80% (PEDROZA, 2011), enquanto que utilizando o método Kissinger-Akahira-Sunose valores entre $29,64$ e $161,03 \text{ kJ mol}^{-1}$ foram determinados para um intervalo de conversão de 10 a 60% (MAGDZIARZ; WILK, 2013). Usando o Método Isoconversional Integral de Wanjun-Donghua modificado por Capela-Ribeiro obteve-se E_a entre 191 a 357 kJ mol^{-1} num intervalo de conversão 20 a 95% para o lodo LAP, de 142 a 166 kJ mol^{-1} para LBP e 151 a 202 kJ mol^{-1} para LSP no mesmo intervalo de conversão.

As Figuras 29-35 apresentam as energias de ativação (E_a) em função do grau de conversão (α) comparativamente entre os processos de peletização e torrefação de amostras correspondentes.

As amostras LAP e LAT tiveram suas energias de ativação próximas até 40% da reação, a partir desse ponto o LAP apresentou valores de energias de ativação aumentados chegando próximo de 360 kJ mol^{-1} a 95% da reação, indicando ocorrência de reações paralelas durante a degradação térmica da matéria orgânica (VYAZOVKIN et al., 2011). Este aumento de E_a também indica que há necessidade de fornecimento de energia para manter a reação até o final, o que não é interessante do ponto de vista energético. Porém, devido a necessidade de

fornecimento de energia para manter a reação e considerando que a essência deste trabalho visa apresentar uma alternativa energética frente a fontes não renováveis, sugere-se a aplicação de energia solar como fornecedor de energia para manter a reação nas amostras que apresentarem esse perfil de elevação na E_a . Após 40% da reação, a energia de ativação da amostra LAT decresceu até o término da reação atingindo o valor próximo à 140 kJ mol^{-1} indicando que o processo que não há necessidade de fornecimento de energia durante a reação de degradação térmica da matéria orgânica, ou seja, a reação se autossustenta e isso é muito bom para evolução da queima do material (Figura 29).

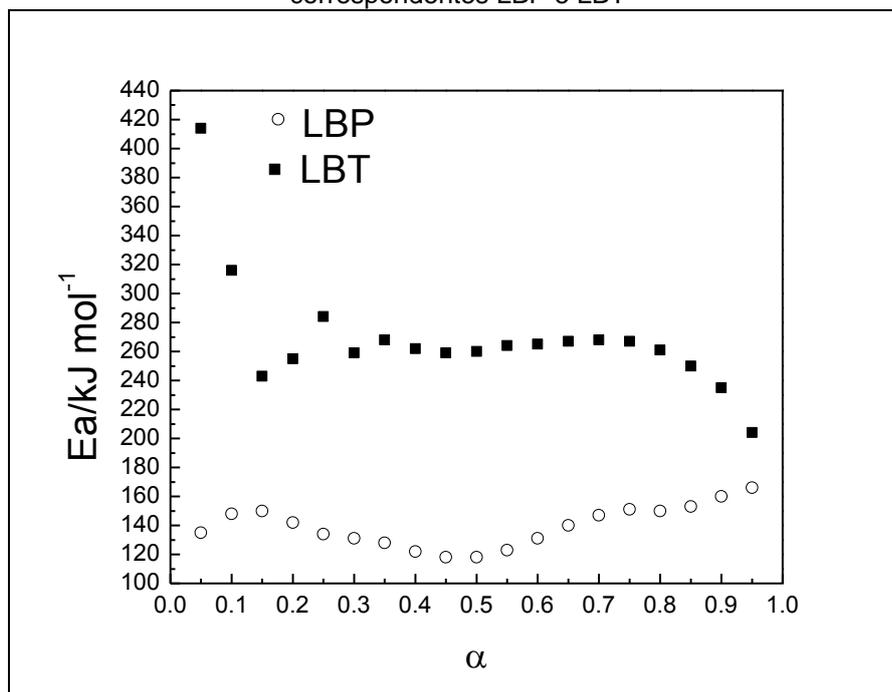
Figura 29 - Comparação do parâmetro cinético E_a em função de α para as amostras correspondentes LAP e LAT



Fonte: Autor

As amostras LBP e LBT tiveram suas energias de ativação até 50% da reação bem diferentes, sendo que a LBT apresentou energia de ativação duplicada até 70%, a reação continua e se torna autossustentável com a diminuição de E_a (Figura 30). O LBP é mais vantajoso nesse caso por apresentar energia de ativação bem menor.

Figura 30 - Comparação do parâmetro cinético E_a em função de α para as amostras correspondentes LBP e LBT



Fonte: Autor

As amostras LSP e LST tiveram suas energias de ativação bem diferentes até 50% da reação, nesse instante as E_a são iguais e a seguir LST se torna autossustentável com a diminuição de E_a , cujos valores de energia são decrescente até 95 %, onde a E_a foi de 112 kJ mol^{-1} (Figura 31).

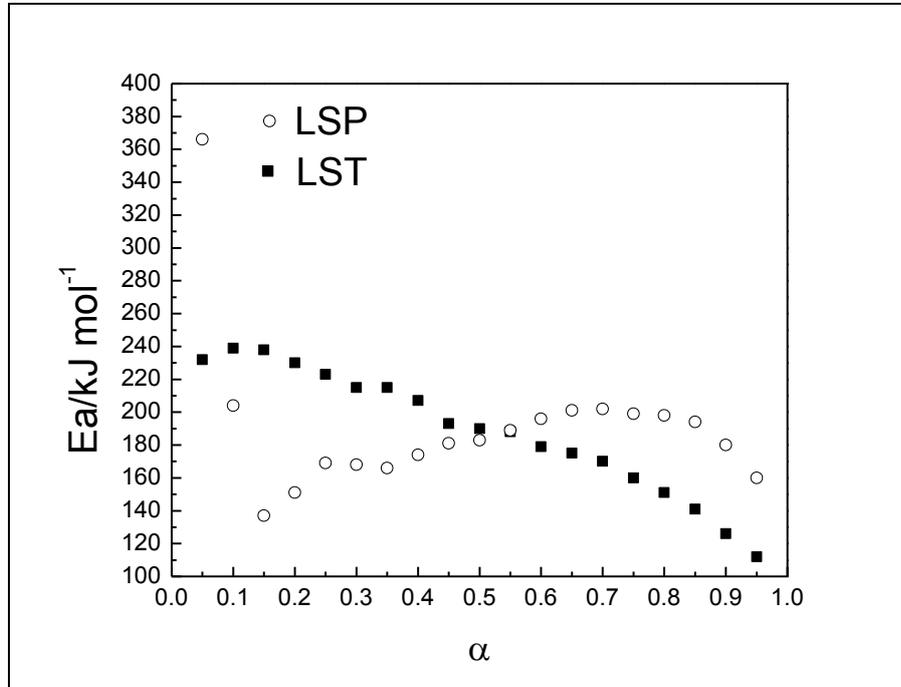
As amostras PUP e PUT tiveram seus valores de energias de ativação diferentes ao longo do processo, sendo que as energias de PUT foram maiores que as de PUP, pois, a partir de 70% da reação crescem até 240 kJ mol^{-1} . Isso não é bom para evolução da queima devido a necessidade de fornecer energia ao sistema para a reação dar continuidade (Figura 32).

O consórcio MAP apresentou valores de energias de ativação superiores ao MAT de 50% até 95% da reação, cujo valor máximo foi superior a 190 kJ mol^{-1} , conforme Figura 33. A torrefação melhorou o produto e fez com que a E_a diminuísse em relação a MAP, porém com a evolução da reação ocorre um aumento, não sendo pois autossustentável, havendo sempre que fornecer energia para o prosseguimento da reação.

O consórcio MBT apresentou valores de energias de ativação superiores ao MBP até 85% da reação, cujo valor máximo foi de 245 kJ mol^{-1} , conforme Figura 34. A torrefação fez com que a E_a aumentasse em relação a MBP, porém com a

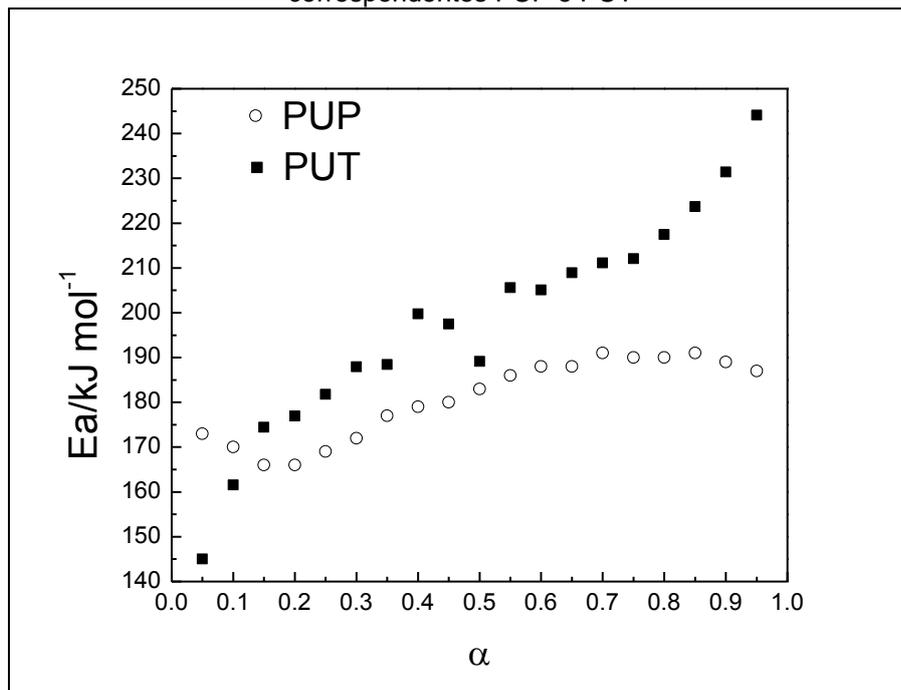
evolução da reação ocorre um aumento também, não sendo pois autossustentável, havendo sempre a necessidade de fornecer energia para a evolução das reações.

Figura 31 - Comparação do parâmetro cinético E_a em função de α para as amostras correspondentes LSP e LST



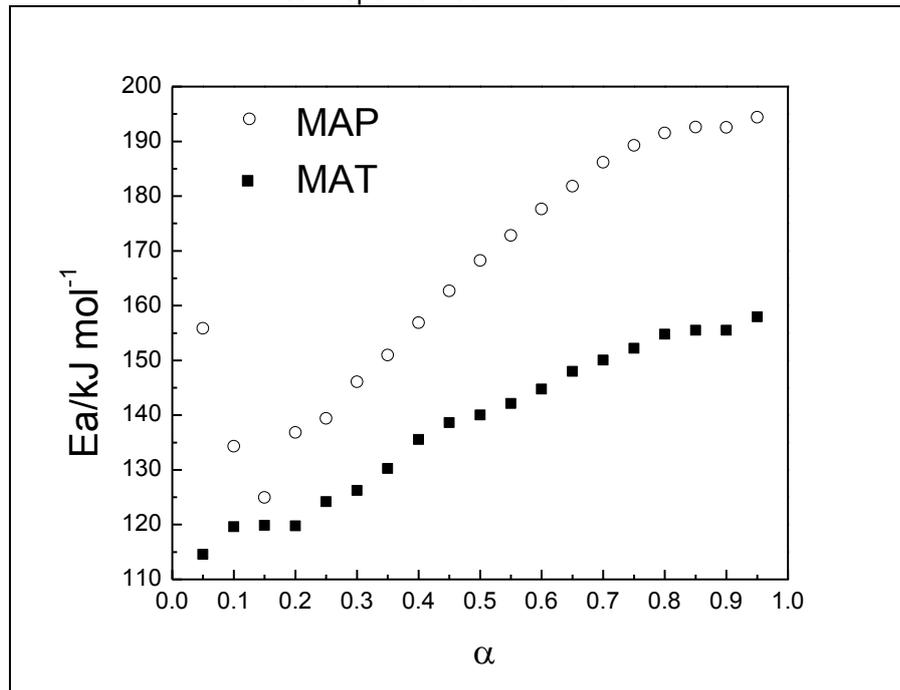
Fonte: Autor

Figura 32 - Comparação do parâmetro cinético E_a em função de α para as amostras correspondentes PUP e PUT



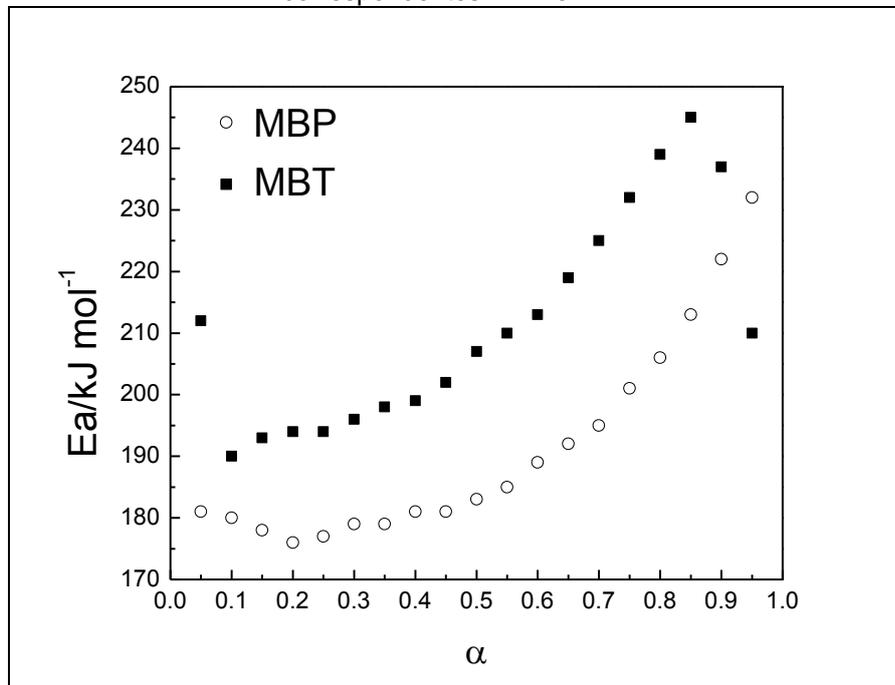
Fonte: Autor

Figura 33 - Comparação do parâmetro cinético E_a em função de α para as amostras correspondentes MAP e MAT



Fonte: Autor

Figura 34 - Comparação do parâmetro cinético E_a em função de α para as amostras correspondentes MBP e MBT

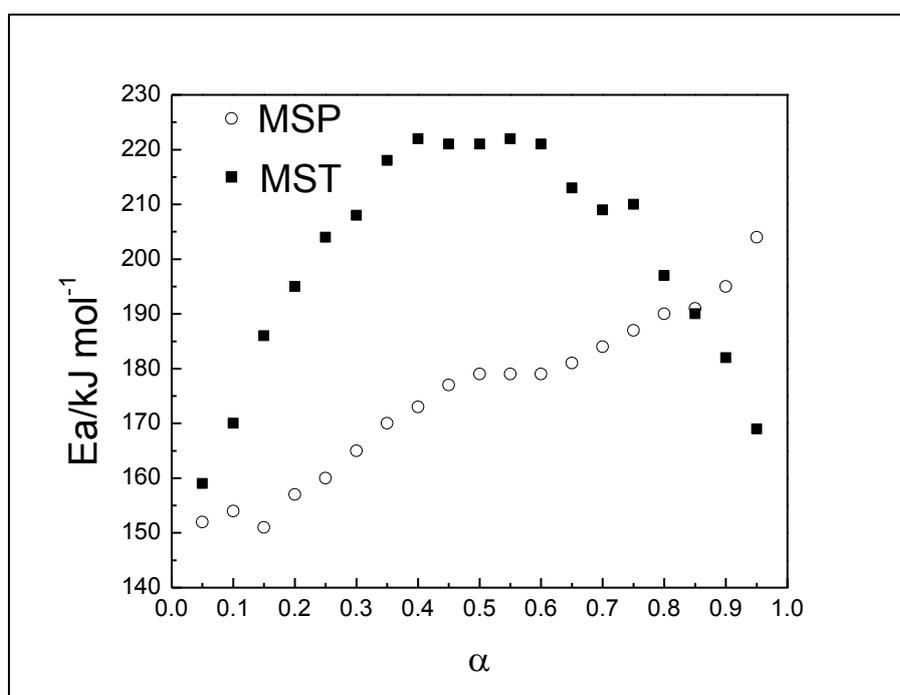


Fonte: Autor

O consórcio MST apresentou valores de energias de ativação superiores ao MSP até 80% da reação, cujo valor máximo foi de 220 kJ mol^{-1} , conforme Figura 35. A torrefação fez com que a E_a aumentasse, em relação a MSP, porém com a

evolução da reação ocorre um aumento também da energia de ativação, se tornando autossustentável, a partir de 60% sem necessidade de fornecer energia para a evolução da reação até o seu final.

Figura 35 - Comparação do parâmetro cinético E_a em função de α para as amostras correspondentes MSP e MST



Fonte: Autor

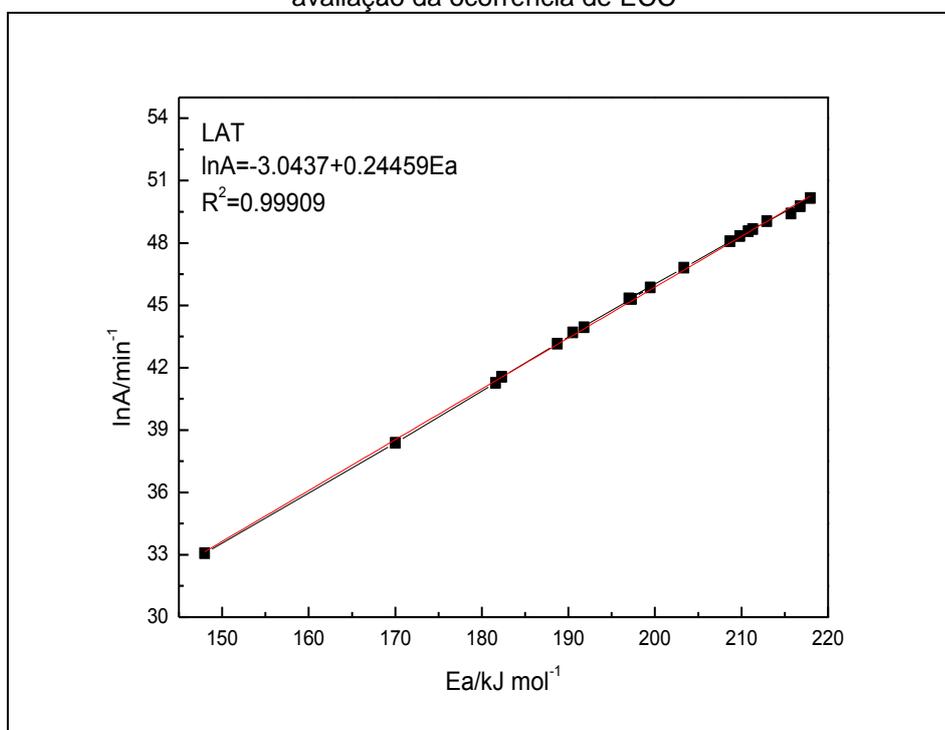
As amostras torrefadas LAT, LST e a MST com ressalva foram mais viáveis. Cabe ressaltar que como já foi dito anteriormente as amostras MAT e LBP apresentaram baixas energias de ativação, portanto, o uso delas como matéria prima para combustível sólido deve ser considerado também.

O crescimento acentuado na energia de ativação com relação ao grau de conversão, observados nas amostras LAP, PUT, MAP, MBP, MBT e MSP, é um indicativo de reações competitivas paralelas (VYAZOVKIN et al., 2011) devido a natureza lignocelulósica presente nos constituintes presentes na matéria orgânica.

As amostras LAT, LBP e PUP, em praticamente toda a reação de degradação térmica da matéria orgânica, LBT após 30% da reação e MST, entre 40 e 60% apresentaram nestes intervalos pouca variação de energia de ativação, indicando que foram regidos por múltiplas reações (VYAZOVKIN et al., 2011) que na soma das energias de ativação em cada reação mantiveram-se praticamente constantes.

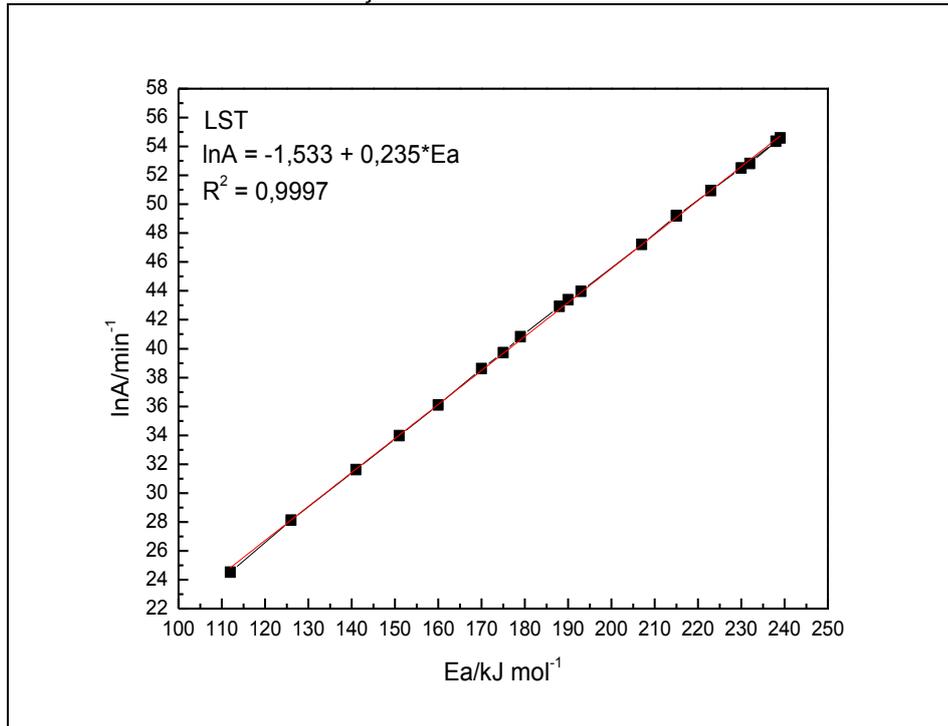
As Figuras 36-49 apresentam a relação entre $\ln A$ e E_a . Um ECC pode ser observado nas amostras torrefadas LAT, LST e PUT, verificada pelos coeficientes angular e de determinação obtidos a partir da equação da reta, indicando que a degradação da matéria orgânica foi regida por mecanismos simples. Comportamento similar foi observado por Almeida et al. (2009) em amostras provenientes de aterro sanitário oriundas da cidade de São Carlos/SP. Para as demais amostras foi observado parcialmente ou não foi observado este efeito reforçando a hipótese de ocorrência de reações paralelas com mecanismos distintos (VYAZOVKIN et al., 2011).

Figura 36 - Comparação dos parâmetros cinéticos $\ln A$ com relação a E_a para a amostra LAT para avaliação da ocorrência de ECC



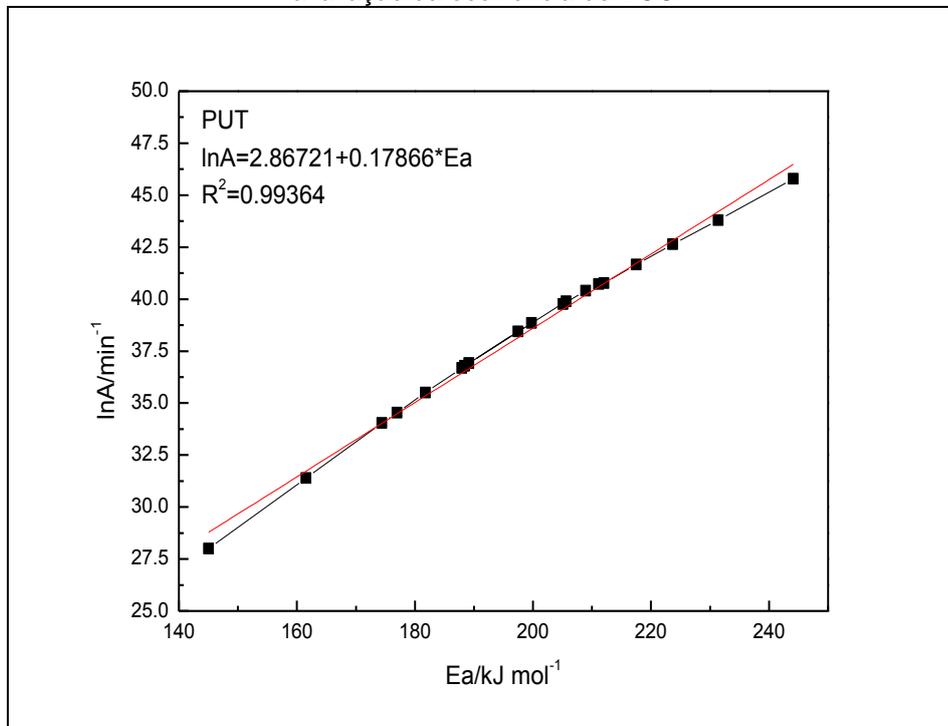
Fonte: Autor

Figura 37 - Comparação dos parâmetros cinéticos $\ln A$ com relação a E_a para a amostra LST para avaliação da ocorrência de ECC



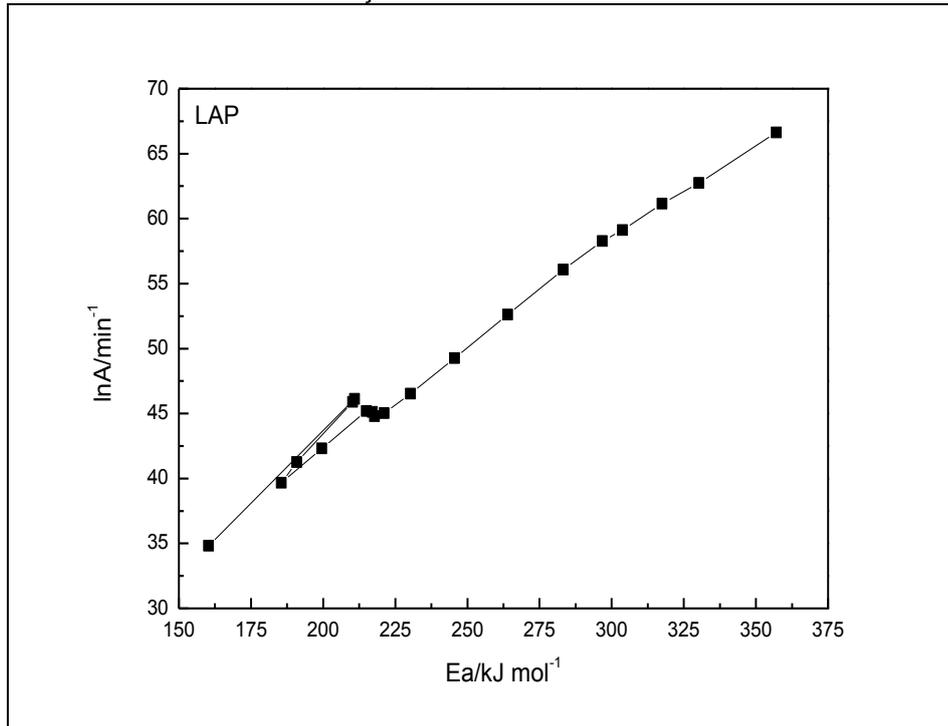
Fonte: Autor

Figura 38 - Comparação dos parâmetros cinéticos $\ln A$ com relação a E_a para a amostra PUT para avaliação da ocorrência de ECC



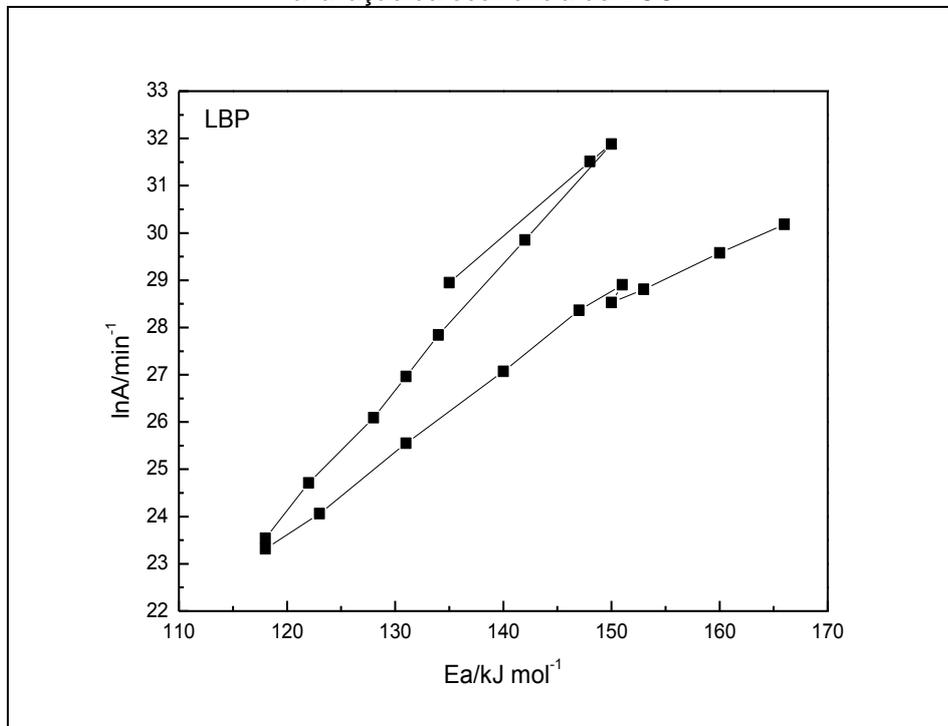
Fonte: Autor

Figura 39 - Comparação dos parâmetros cinéticos $\ln A$ com relação a E_a para a amostra LAP para avaliação da ocorrência de ECC



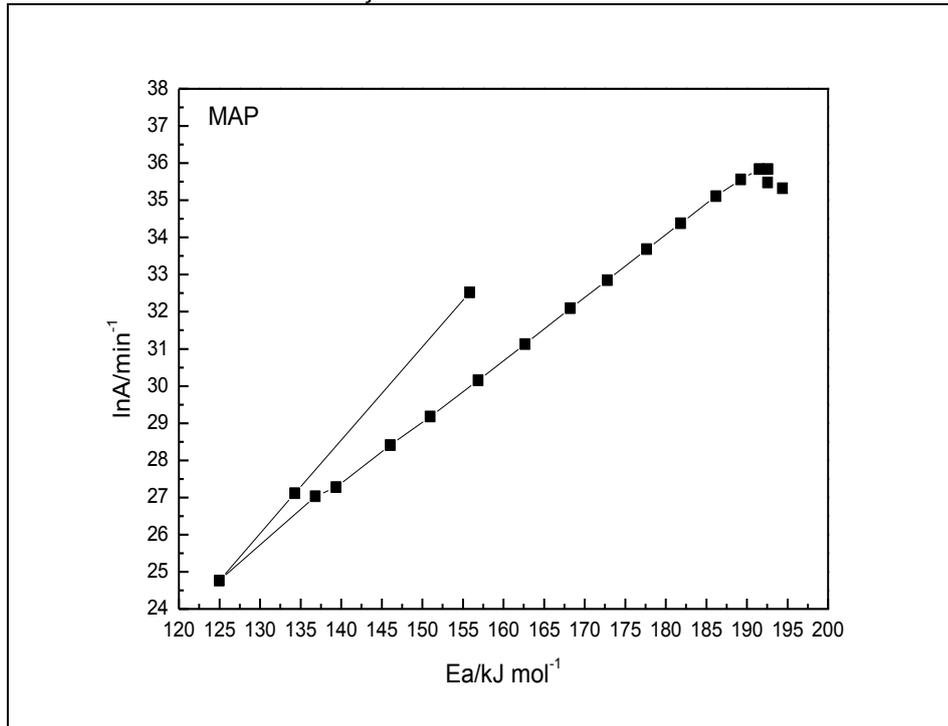
Fonte: Autor

Figura 40 - Comparação dos parâmetros cinéticos $\ln A$ com relação a E_a para a amostra LBP para avaliação da ocorrência de ECC



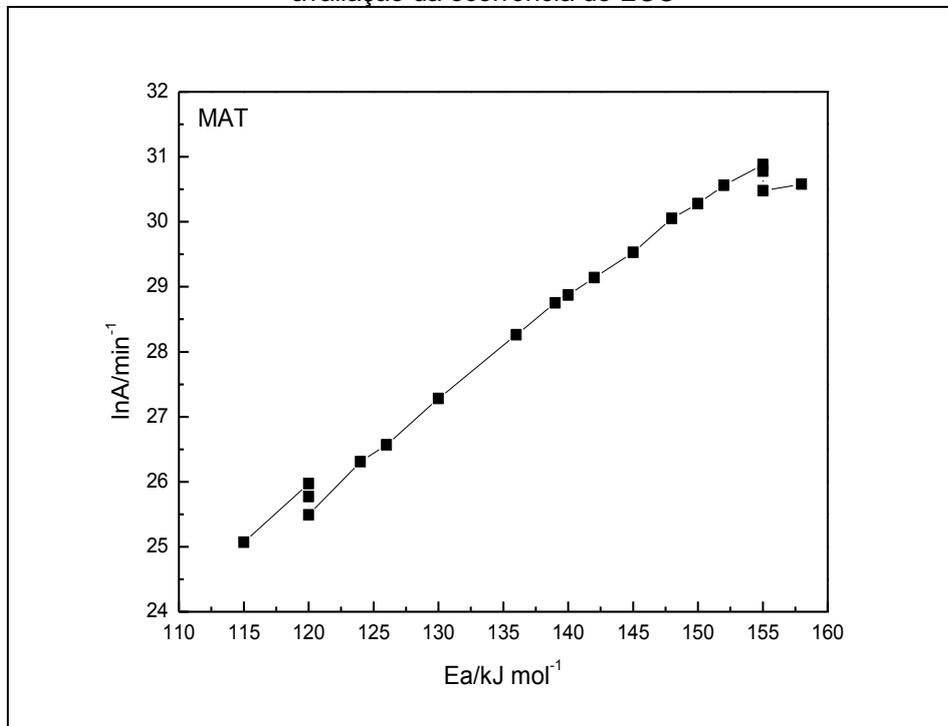
Fonte: Autor

Figura 41 - Comparação dos parâmetros cinéticos $\ln A$ com relação a E_a para a amostra MAP para avaliação da ocorrência de ECC



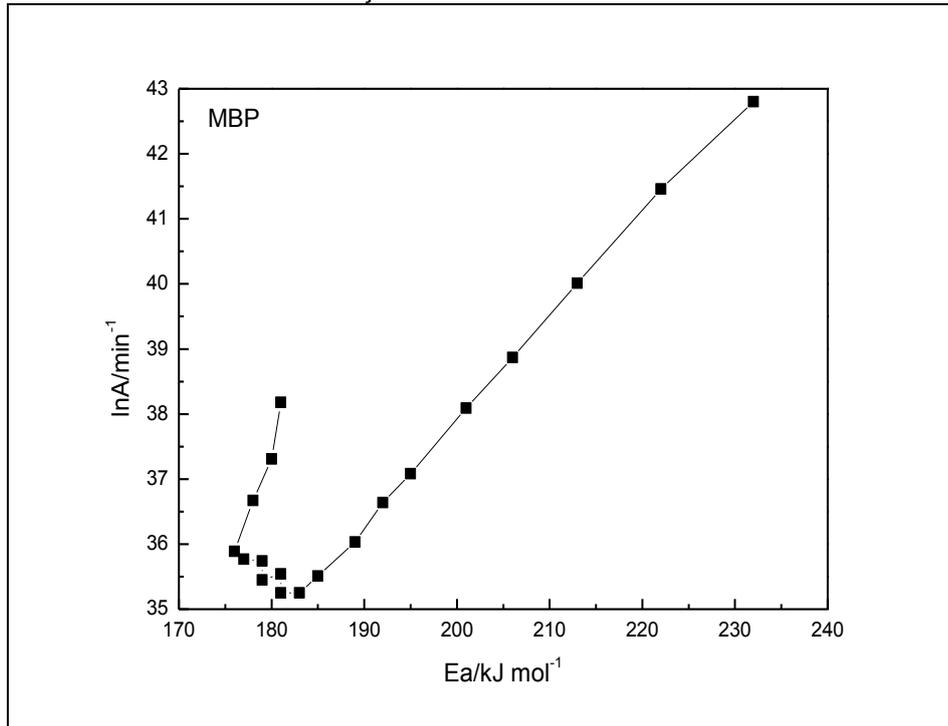
Fonte: Autor

Figura 42 - Comparação dos parâmetros cinéticos $\ln A$ com relação a E_a para a amostra MAT para avaliação da ocorrência de ECC



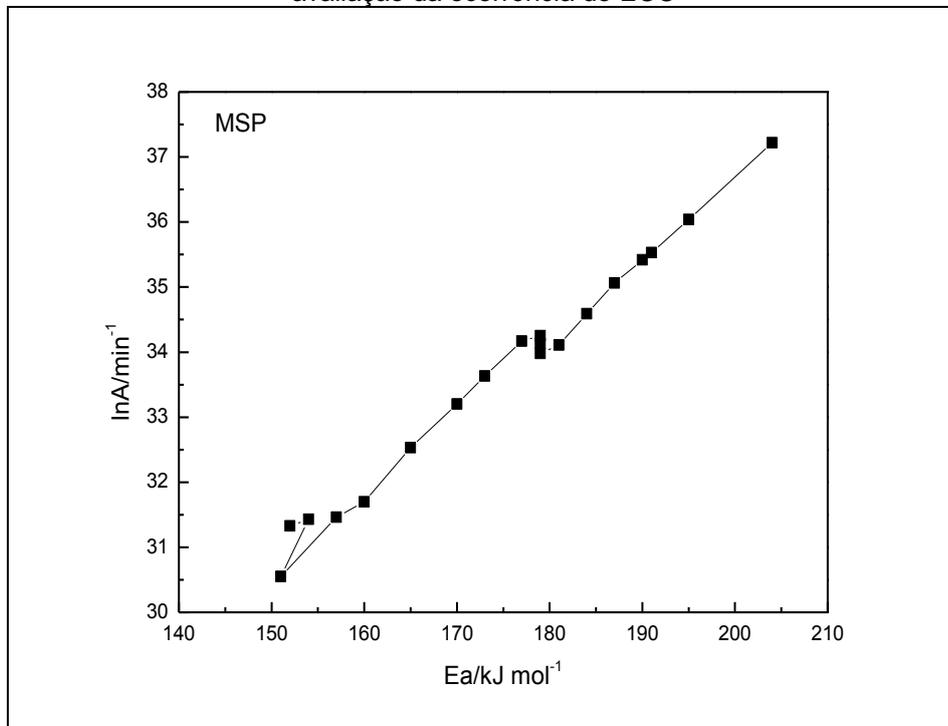
Fonte: Autor

Figura 43 - Comparação dos parâmetros cinéticos $\ln A$ com relação a E_a para a amostra MBP para avaliação da ocorrência de ECC



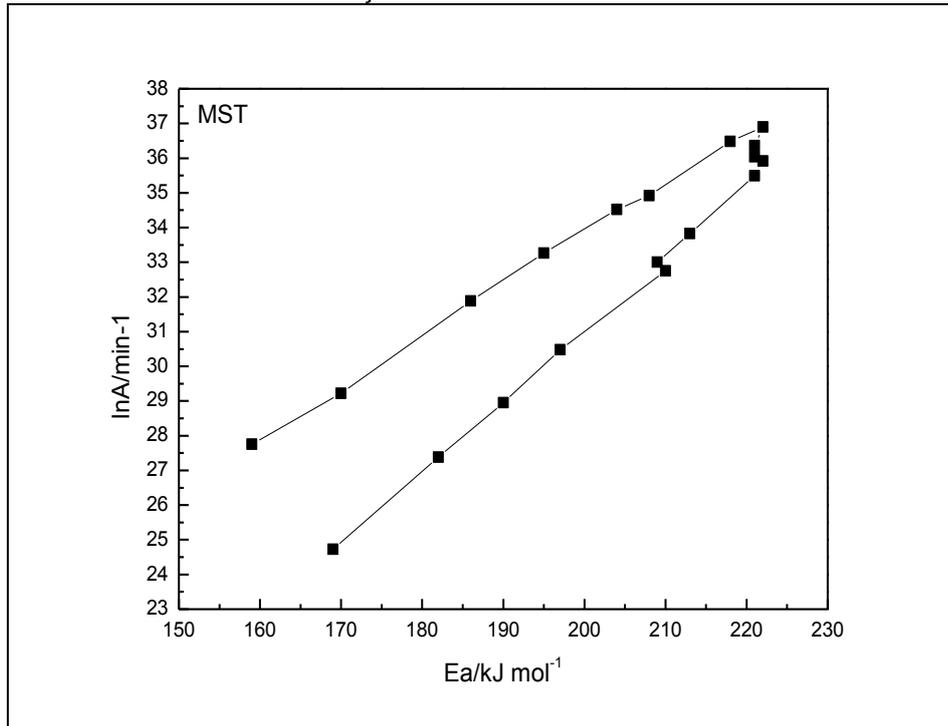
Fonte: Autor

Figura 44 - Comparação dos parâmetros cinéticos $\ln A$ com relação a E_a para a amostra MSP para avaliação da ocorrência de ECC



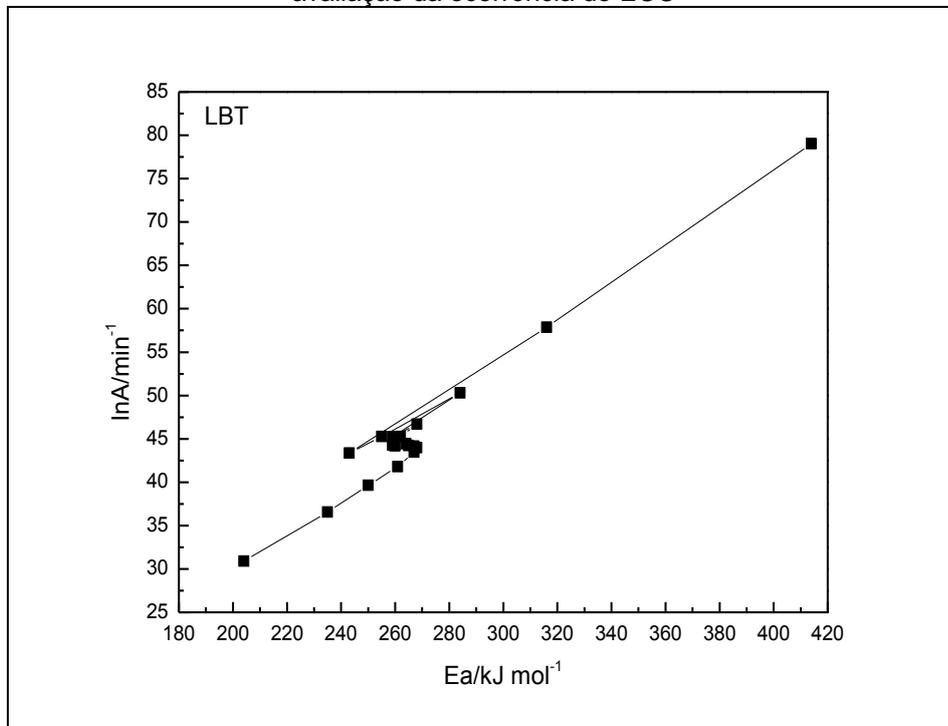
Fonte: Autor

Figura 45 - Comparação dos parâmetros cinéticos $\ln A$ com relação a E_a para a amostra MST para avaliação da ocorrência de ECC



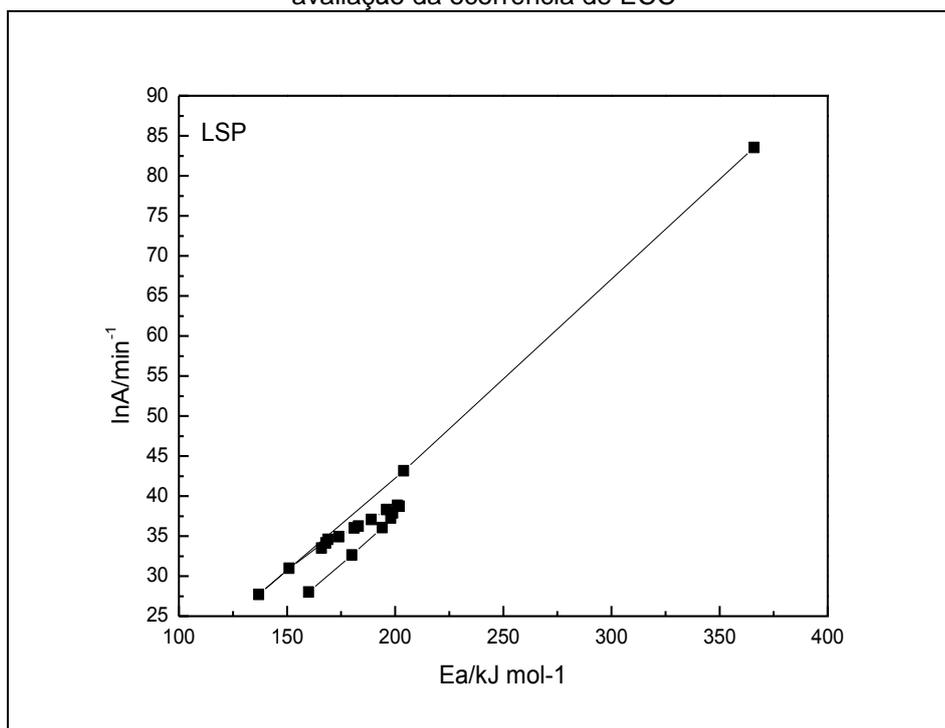
Fonte: Autor

Figura 46 - Comparação dos parâmetros cinéticos $\ln A$ com relação a E_a para a amostra LBT para avaliação da ocorrência de ECC



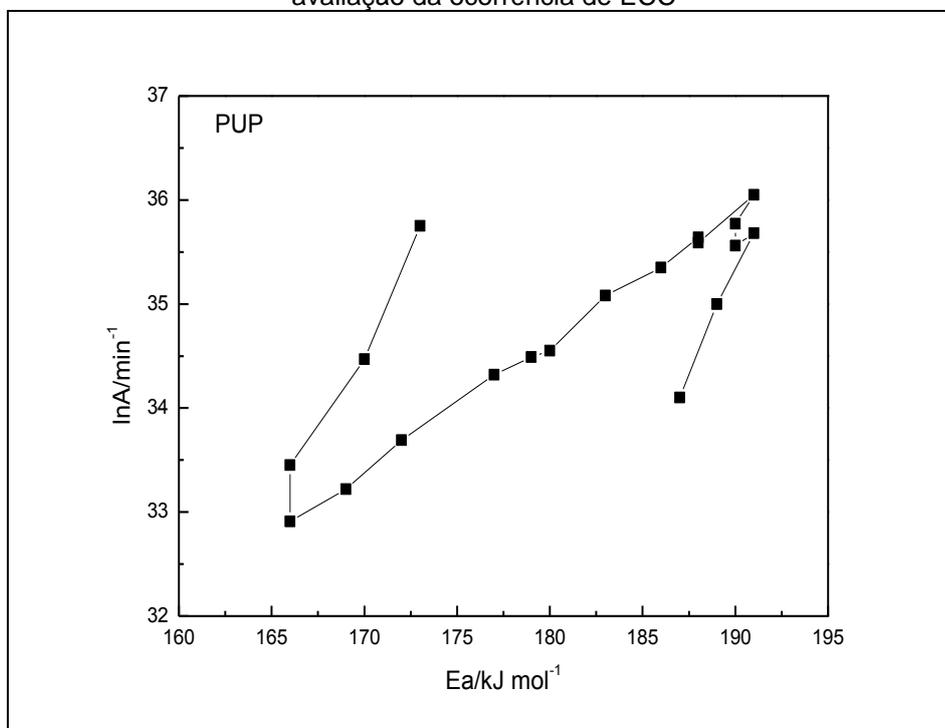
Fonte: Autor

Figura 47 - Comparação dos parâmetros cinéticos $\ln A$ com relação a E_a para a amostra LSP para avaliação da ocorrência de ECC



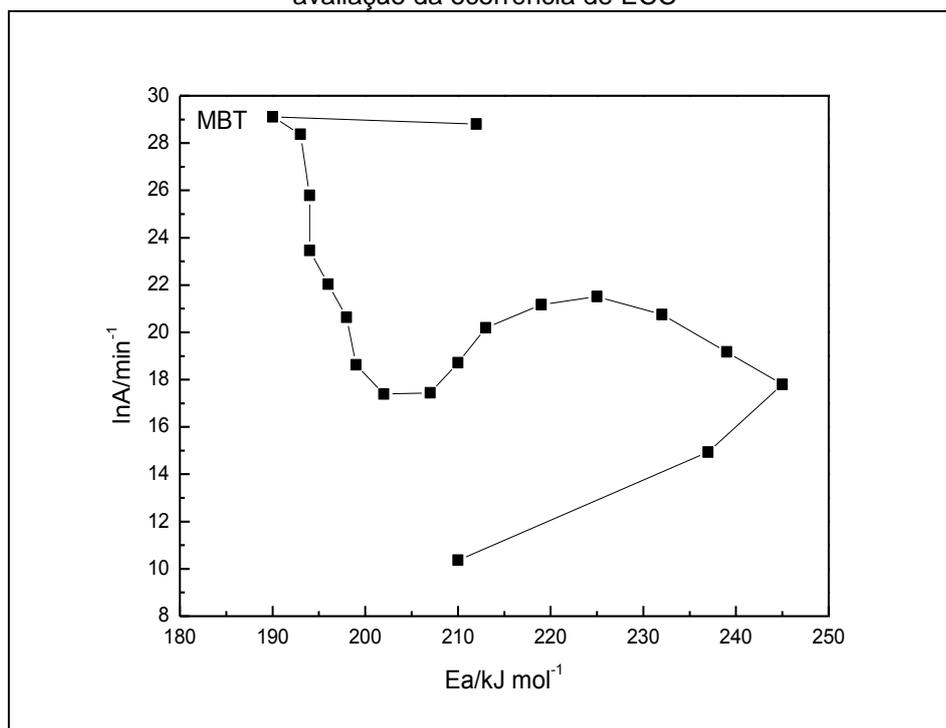
Fonte: Autor

Figura 48 - Comparação dos parâmetros cinéticos $\ln A$ com relação a E_a para a amostra PUP para avaliação da ocorrência de ECC



Fonte: Autor

Figura 49 - Comparação dos parâmetros cinéticos $\ln A$ com relação a E_a para a amostra MBT para avaliação da ocorrência de ECC



Fonte: Autor

4.8 Temperatura de ignição

Foram avaliadas a temperatura de ignição das amostras peletizadas e torrefadas. Pelos dados da Tabela 18 verifica-se que a peletização preservou o conteúdo de teor de material volátil, o que favoreceu a decomposição térmica com a redução da temperatura de ignição, devido à presença de materiais voláteis combustíveis como o metano (PRINS et al., 2006; TUMULURU et al., 2012). Após atingir a temperatura de ignição a reação se autossustenta. Os gráficos complementares referentes à temperatura de ignição e que deram origem a Tabela 18 estão apresentados no Apêndice B.

O aumento na temperatura de ignição para as amostras torrefadas está relacionado com o processo de torrefação a 260 °C onde há eliminação parcial de material volátil. Esta eliminação parcial de voláteis é composta basicamente por CO, CO₂ e pequenas quantidades de metano (PRINS et al., 2006; TUMULURU et al., 2012).

Os valores de temperatura de ignição para as biomassas na forma peletizada e torrefadas apresentados na Tabela 18 variaram entre 240 e 268 °C e são compatíveis com valores obtidos para combustíveis sólidos comuns como é o caso

da palha de trigo (220 °C), madeira de álamo (235 °C) e para eucalipto (285 °C) (BASU, 2010).

Tabela 18 - Temperaturas de ignição das amostras peletizadas e torrefadas, obtidas por Termogravimetria

Amostra	Temperatura de ignição/°C
LAP	235
LAT	240
LBP	231
LBT	268
LSP	230
LST	251
MAP	222
MAT	233
MBP	245
MBT	249
MSP	245
MST	245
PUP	255
PUT	247

Fonte: Autor

A amostra PUT apresentou temperatura de ignição menor que PUP possivelmente devido a liberação de material volátil não combustível no processo de torrefação, como H₂O, CO e CO₂ presentes na composição de PUP e ausentes em PUT, de modo que a composição de material volátil de PUT seja majoritariamente formada por material volátil combustível.

Os consórcios MST e MSP apresentaram as mesmas temperaturas de ignição (245 °C) e PUP (255 °C) e PUT (247 °C). As demais temperaturas de ignição para as amostras torrefadas foram maiores que as peletizadas devido à saída de material volátil durante a torrefação.

Os consórcios peletizados e torrefados apresentaram temperaturas de ignição intermediárias entre às amostras originárias de lodo e poda, exceto os consórcios MAP e MAT que apresentaram temperaturas de ignição menores que as amostras originárias, 222 °C e 233 °C, respectivamente. Este fato pode estar relacionado com o efeito de sinergismo observado para ambos os consórcios no estudo cinético.

Li et al. (2014) encontraram para amostra de lodo de esgoto temperatura de ignição de 232 °C, compatível com as amostras de lodo peletizadas deste trabalho. Também encontraram para biomassas como espiga de milho e palha de trigo, respectivamente, 259 e 252 °C, coadunável à biomassa peletizada apresentada neste estudo. Já para consórcios em 50% de lodo de esgoto com espiga de milho e palha de trigo, os autores encontraram temperatura de ignição de 244 °C para ambos os consórcios, comparável aos consórcios peletizados deste trabalho. Torquato et al. (2015) encontraram temperatura de ignição para o lodo de esgoto de 240 °C e para um consórcio 1:1 com bagaço de cana o valor encontrado foi de 250 °C.

Este parâmetro não permite a escolha adequada do combustível. Ainda, há necessidade de várias outras informações relevantes a serem usadas, como o poder calorífico e a cinética de degradação térmica, porém, pode-se inferir que a peletização das amostras fornece produtos com menor temperatura de ignição.

4.9 Indicação para aplicação de cada amostra

Tendo em vista a proposta de elaboração de um prognóstico de aplicação energética a partir do co-processamento, utilizando-se de técnicas de peletização e torrefação com diferentes matrizes ambientais em consórcio ou in natura, como o lodo de esgoto e a poda urbana para obtenção de um combustível sólido, alternativo e renovável e considerando que cada gerador de resíduo (Município ou Indústrias) possui características próprias e diferentes entre si, a Tabela 19 apresenta indicação de aplicação.

O uso local indica aplicação da amostra na própria unidade geradora ou próxima a ela. A aplicação comercial é indicada para venda do produto formado. Foi considerada uma comparação somente entre amostras de mesma origem. Cada análise apontou a indicação baseado em alguns critérios, foram estes: menor de ganho de massa relativo à absorção de umidade foi o padrão utilizado para Higroscopia, maior teor de carbono e menores teores de hidrogênio e oxigênio foram os parâmetros utilizados para análise elementar, menor temperatura de ignição, menor teor de umidade e maior teor de carbono fixo para análise imediata, maior poder calorífico superior e autossuficiência energética no estudo cinético.

Tabela 19 - Prognóstico de aplicação de cada amostra de acordo com as técnicas analíticas desenvolvidas neste trabalho

Amostra	Higroscopia	Análise Imediata	Temperatura de ignição	Poder Calorífico	Estudo Cinético
LAP	Local	Local	Comercial	Local	Local
LAT	Comercial	Comercial	Local	Comercial	Comercial
LBP	Local	Local	Comercial	Local	Comercial
LBT	Comercial	Comercial	Local	Comercial	Local
LSP	Local	Local	Comercial	Local	Local
LST	Comercial	Comercial	Local	Comercial	Comercial
PUP	Local	Local	Local	Local	Comercial
PUT	Comercial	Comercial	Comercial	Comercial	Local
MAP	Local	Local	Comercial	Local	Local
MAT	Comercial	Comercial	Local	Comercial	Comercial
MBP	Local	Local	Comercial	Local	Comercial
MBT	Comercial	Comercial	Local	Comercial	Local
MSP	Local	Local	Comercial	Local	Local
MST	Comercial	Comercial	Local	Comercial	Comercial

Fonte: Autor

De acordo com a Tabela 19, de uma forma geral a torrefação das amostras é mais indicada para aplicação comercial, porém, o pequeno gerador pode utilizar o produto somente com a forma peletizada, por conta do custo para produção do produto torrefado. O produto torrefado torna-se vantajoso devido a vários fatores, como resistência em absorção de umidade, baixa teor de umidade, alto teor de carbono fixo, elevado poder calorífico e possibilidade de autocatálise na reação com a baixa energia envolvida. Os consórcios tornam-se vantajosos, pois o produto formado apresenta valor agregado, uma vez que a disposição inadequada dos resíduos individuais pode contribuir para a degradação ambiental, principalmente pela queimada desse rejeito, podendo reduzir a dependência de combustíveis proveniente de fontes não renováveis.

A partir das informações obtidas na Tabela 19 foi elaborado um prognóstico de acordo com as análises e os processos de peletização e torrefação e está exposto na Tabela 20.

Tabela 20 - Prognóstico de aplicação de acordo com as análises e os processos de peletização e torrefação

Análise	Peletização	Torrefação
Higroscopia	Local	Comercial
Análise Imediata	Local	Comercial
Temperatura de ignição	Comercial	Local
Análise Elementar	Local	Comercial
Poder Calorífico	Local	Comercial
Estudo Cinético	Local	Comercial

Fonte: Autor

A peletização é indicada para uso local, ou seja, na unidade geradora e a torrefação para uso comercial.

5. CONCLUSÃO

Os resíduos apresentaram características compatíveis com combustíveis sólidos já utilizados para este fim, como o bagaço de cana e a palha do milho. Além disso, alguns fatores como disponibilidade financeira e logística para o armazenamento e transporte do produto gerado também tem fundamental importância na aplicação, uma vez que o gerador pode optar pela peletização ou torrefação para uso local ou comercial.

A peletização reduziu o volume das amostras e preservou o teor de material volátil, confirmado pelos espectros de infravermelho, e por este motivo as temperaturas de ignição foram menores.

Já a torrefação reduziu a massa das amostras e garantiu uma melhor qualidade como combustível quando expostas a condições atmosféricas adversas, e por esse motivo a torrefação das amostras se mostrou favorável podendo o produto formado ser transportado e armazenado com boa margem de segurança mesmo em períodos chuvosos. Adicionalmente, a torrefação reduziu os teores de umidade, aumentou o teor de carbono fixo e o poder calorífico superior.

A torrefação também apresentou uma autossuficiência energética durante a degradação térmica da matéria orgânica, uma vez que a energia de ativação foi decrescente durante a reação, principalmente nas amostras de lodo torrefadas, indicando que não há necessidade de fornecimento de energia.

Em adição a forma de utilização do produto formado, também se pode inferir que o consórcio de resíduos apresenta um valor agregado, uma vez que a disposição inadequada dos resíduos (lodo e poda de árvore urbana) pode contribuir para a degradação ambiental, principalmente quando ocorre a queimada desse rejeito. Por conseguinte, a utilização de consórcios como combustível sólido é uma forma alternativa de reduzir custos com o consumo de outros combustíveis a partir de fontes não renováveis. O resíduo de poda pode ser retirado da própria estação de tratamento de esgotos ou de bairros próximos a ela. Ademais é uma forma inteligente de apresentar um final adequado aos resíduos.

SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Ao findar-se este ciclo de atividades e tendo em vista os resultados obtidos nesta pesquisa, sugere-se:

- Avaliar a possibilidade de estimar o poder calorífico superior a partir de cálculos matemáticos utilizando dados experimentais obtidos pela curva DTA, onde é possível determinar a entalpia das amostras e correlacionar com o poder calorífico.
- Investigar a emissão de produtos voláteis na decomposição da matéria orgânica por pirólise por meio de TG-MS.
- Investigar a porosidade e a resistência mecânica dos produtos formados.
- Verificar outras formas de combustíveis a partir das amostras de trabalho: líquido ou gasoso.
- Avaliar outras proporções dos consórcios e outras biomassas.
- Aplicar em planta este trabalho.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Atlas de energia elétrica do Brasil**. Brasília, 2008. Disponível em: <http://www2.aneel.gov.br/arquivos/PDF/atlas3ed.pdf>. Acesso em: 26 fev. 2018.

ALMEIDA, S.; LIMA, E. M.; CRESPI, M. S.; RIBEIRO, C. A.; SCHALCH, V. Kinetic studies of urban solid residues and leachate from sanitary landfill. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, n. 2, p. 529-533, Sep. 2009.

ANDREOLI, C. V. **Alternativas de uso de resíduos do saneamento**. Rio de Janeiro: ABES, 2006. 417 p.

ARIAS, B.; PEVIDA, C.; FERMOSO, J.; PLAZA, M. G.; RUBIERA, F.; PIS, J. J. Influence of torrefaction on the grindability and reactivity of woody biomass. **Fuel Processing Technology**, v. 89, n. 2, p. 169-175, Feb. 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS. **Estimativa dos custos para viabilizar a universalização da destinação adequada de resíduos sólidos no Brasil**. São Paulo, 2018. Disponível em: http://www.abrelpe.org.br/estudo_apresentacao.cfm. Acesso em: 21 fev. 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.004**: resíduos sólidos - classificação. Rio de Janeiro, 2004. 71 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12.209**: projeto de estações de tratamento de esgoto sanitário. Rio de Janeiro, 1992. 12 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9.648**: Estudo de concepção de sistemas de esgoto sanitário. Rio de Janeiro, 1986. 5 p.

ATKINS, P; JONES, L. Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. Porto Alegre: Bookman, 2001. 914 p.

BASU, P. **Biomass gasification and pyrolysis**: practical design and theory. Burlington: Academic Press, 2010. 365 p.

BASU, P.; KAUSHAL, P. Modeling of pyrolysis and gasification of biomass in fluidized beds: a review. **Chemical Product and Process Modeling**, v. 4, n. 1, May 2009. doi: 10.2202/1934-2659.1338.

BAXTER, L. Biomass-coal co-combustion: opportunity for affordable renewable energy. **Fuel**, v. 84, n. 10, p. 1295-1302, Jul. 2005.

BENITES, V. M.; MENDONÇA, E. S.; SCHAEFER, C. E. R.; MARTIN NETO, L. Caracterização dos ácidos húmicos extraídos de um latossolo vermelho-amarelo e de um podzol por análise termodiferencial e pela espectroscopia de absorção no infravermelho. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 23, n. 3, p. 543-551, Abr. 1999.

BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. A disposição de lodo de esgoto em solo agrícola. Em: _____. **Lodo de esgoto: impactos ambientais na agricultura**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2006. cap. 2, p. 25-36.

BIAGINI, E.; LIPPI, F.; PETARCA, L.; TOGNOTTI, L. Devolatilization rate of biomasses and coal-biomass blends: an experimental investigation. **Fuel**, v. 81, n. 8, p. 1041-1050, May 2002.

BLEY JR, C.; LIBANIO, J. C.; GALINKIN, M.; OLIVEIRA, M. M. **Agroenergia da biomassa residual: perspectivas energéticas, ambientais e socioeconômicas**. 2. ed. Foz do Iguaçu/Brasília: TechnoPolitik Editora, 2009. 140 p.

BORGES, F.; SELLIN, N.; MEDEIROS, S. H. W. Caracterização e Avaliação de lodos de efluentes sanitários e industrial como biomassa na geração de energia. **Ciência e Engenharia**, v. 17, n. 1-2, p. 27-32, Jan. -Dez. 2008.

BOROWSKI, H. C.; SILVEIRA, J. L.; EBINUMA, C. D., FERREIRA, E. D. Análise de um modelo de co-geração a partir de resíduos sólidos urbanos. **Revista Tecnologia**, v. 23, n. 1, p. 26-27, Dez. 2002.

BOTÃO, S. G.; LACAVA, P. M. Uso do bagaço de cana-de-açúcar para co-geração de energia elétrica no Estado de São Paulo e a comercialização do excedente da energia gerada. **Revista Biosciências**, v. 9, n. 3, p. 17-37, Jul. -Set. 2003.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução Nº 357**, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da União. Brasília, DF, 18 mar. 2005. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em: 25 jul. 2016.

BRASIL. Presidência da República. Casa Civil. **Lei nº 12.305**, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 02 ago. 2010. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm. Acesso em: 25 nov. 2018.

BROCK, T. D.; MADIGAN, M. T.; MARTINKO, J. M.; PARKER, J. **Biology of microorganisms**. 7th ed. London: Prentice Hall, 1994. 909 p.

BROIDO, A.; NELSON, M. A. Char yield on pyrolysis of cellulose. **Combustion and Flame**, v. 24, p. 263-268, Feb. -Jun. 1975.

BUTTELBRUN, V. **Avaliação do potencial de uso agrícola de lodo de esgoto na ETE - Rio Negro**. Orientador: Anelise Destafani e Sandra. 2004. 87 f. Monografia (Bacharelado em Engenharia de Processos) - Universidade da Região de Joinville, Joinville, 2004.

CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A.; RUMJANEK, F. M.; MORAES, A. A.; GURIDI, F. Distribuição da matéria orgânica e características de ácidos húmicos em solos com adição de resíduos de origem urbana. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 36, n. 12, p. 1529-1538, Dez. 2001.

CAPELA, J. M. V.; CAPELA, M. V.; RIBEIRO, C. A. Um método isoconversional local para determinar parâmetros cinéticos não-isotérmico. *In*: Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, 9, 2014, Serra Negra/SP, Brasil.

CARDONA, B. T.; FLUENTE, I. G. Obtención de fases del cemento utilizando desechos agrícolas e industriales. **Ciencia UANL**, v. 5, n. 2, p. 190-196, Abr.-Jun.2002.

CASTELLS, X. E. **Tratamiento y valorización energética de residuos**. Barcelona: Fundación Universitaria Iberoamericana, 2005. 1256 p.

CHEN, G.; ANDRIES, J.; SPLIETHOFF, H. Catalytic pyrolysis of biomass for hydrogen rich fuel gas production. **Energy Conversion and Management**, v. 44, n. 14, p. 2289-2296, Aug. 2003.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores anaeróbios**. 2. ed. Belo Horizonte: UFMG, 2016. 379p.

CHIANG, K. Y.; CHIEN, K. L.; LU, C. H. Characterization and comparison of biomass produced from various sources: suggestions for selection of pretreatment technologies in biomass-to-energy. **Applied Energy**, v. 100, p. 164-171, Dec. 2012.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. **Biomassa para energia**. Campinas: Editora da Unicamp, 2008. 736p.

COSTA, D. F.; FERLING, F. F.; NOGUEIRA, F. G. **Produção de energia elétrica a partir de resíduos sólidos urbanos**. Orientador: Silvia Maria Stortini González Velázquez. 2001. Trabalho de Graduação Interdisciplinar para Conclusão de Curso (Engenharia Química) - Fundação Armando Alvares Penteado. São Paulo, 2001.

CRUZ, G.; CRNKOVIC, P. M. Investigation into the kinetic behavior of biomass combustion under N₂/O₂ and CO₂/O₂ atmospheres. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 123, n. 2, p. 1003-1011, Feb. 2016.

CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. **Energy and Fuels**, v. 18, n. 2, p. 590-598, Feb. 2004.

DE SENA, R. F. **Avaliação da biomassa obtida pela otimização da flotação de efluentes da indústria de carnes para geração de energia**. Orientador: Humberto Jorge José. 2005. 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

DEMIRBAS, A. Calculation of higher heating values of biomass fuels. **Fuel**, v. 76, n. 5, p. 431-434, Apr. 1997.

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, n. 2, p. 171-192, Apr. 2005.

DEMIRBAS, A. Pyrolysis Mechanisms of Biomass Materials. **Energy Sources, Part A**, v. 31, n. 13, p. 1186–1193, May 2009.

DI BLASI, C.; LANZETTA, M. Intrinsic kinetics of isothermal xylan degradation in inert atmosphere. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 40-41, p. 287-303, May 1997.

DIAS, B. O.; SILVA, C. A.; SOARES, E. M. B.; BETTIOL, W.; GERREIRO, M. C.; BELIZARIO, M. H. Infravermelho na caracterização de ácidos húmicos de latossolo sob efeito de uso contínuo de lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 33, n. 4, p. 885-894, May 2009.

DIAS, D. S.; CRESPI, M. S.; TORQUATO, L. D. M.; KOBELNIK, M.; RIBEIRO, C. A. Torrefied banana tree fiber peletes having embedded urea for agricultural use. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 131, n. 1, p. 705-712, Jan. 2018.

DICK, D. P.; SANTOS, J. H. Z.; FERRANTI, E. M. Chemical characterization and infrared spectroscopy of soil organic matter from two Southern Brazilian soils. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 27, n. 1, p. 29-39, Jan. -Fev. 2003.

DOYLE, C. D. Estimating isothermal life from thermogravimetric data. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 6, n. 24, p. 639-642, Nov. -Dec.1962.

DUAN, F.; ZHANG, L.; SUN, X.; HUANG, Y. Comparison of thermal behavior for modified calcium magnesium acetate blended separately with peanut shell and sewage sludge at different atmospheres. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 127, n. 3, p. 2417-2425, Mar. 2017.

EBRAHIMI-KAHRIZSANGI, R.; ABBASI, M. H. Evaluation of reliability of Coats-Redfern method for kinetic analysis of non-isothermal TGA. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 18, p. 217-221, 2008.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Balanco Energético Nacional 2017**: Ano base 2016. Rio de Janeiro, 2017. Disponível em: https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2017.pdf. Acesso em: 26 fev. 2018.

FARROW, T. S. **A Fundamental study of biomass oxy-fuel combustion and co-combustion**. Supervisor: Colin E. Snape. 2013. 289 p. Phd Thesis - University of Nottingham, Nottingham, 2013.

FAUSTINO, A. S.; NARIMOTO, K. M.; SILVA, W. T. L.; NOGUEIRA, A. R. A.; SIMOES, M. L.; NOVAES, A. P.; MARTINS NETO, L. Caracterização da matéria orgânica de efluente produzido por fossa séptica biodigestora utilizando espectroscopia de infravermelho. Em: REUNIAO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUIMICA, 29., 2006, Aguas de Lindoia. **Livro de resumos**. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2006.

FERRO, D. T.; VIGOUROUX, V.; GRIMM, A.; ZANZI, Z. **Torrefaction of agricultural and forest residues**. Guantánamo, 2004. (Cubasolar). Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/Rolando_Vigouroux/publication/237780310_Torrefaction_of_agricultural_and_forest_residues/links/5458ac430cf26d5090abdf34.pdf. Acesso em: 31 mar. 2018.

FONTS, I.; AZUARA, M.; GEA, G.; MURILLO, M. B. Study of the pyrolysis liquids obtained from different sewage sludge. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 85, n. 1-2, p. 184-191, May 2009.

GAO, N.; LI, J.; QI, B.; LI, A.; DUAN, Y.; WANG, Z. Thermal analysis and products distribution of dried sewage sludge pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 105, p. 43-48, Jan. 2014.

GARCIA, D. P.; CARASCHI, J. C.; VENTORIM, G. Decomposição térmica de peletes de madeira por TGA. **Holos**. v. 1, p. 327-339, Fev. 2016.

GARCIA, R.; PIZARRO, C.; LAVÍN, A. G.; BUENO, J. L. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. **Bioresource Technology**, v. 103, n. 1, p. 249-258, Jan. 2012.

GIL, M. V.; OULEGO, P.; CASAL, M. D.; PEVIDA, C.; PIS, J. J.; RUBIERA, F. Mechanical durability and combustion characteristics of peletes from biomass blends. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 22, p. 8859-8867, Nov. 2010.

GOMES, B. L.; MARTELLI, F. H.; SILVA, W. T. L. Caracterização físico-química e morfológica de biomassa de capim elefante, capim-mombaça, brachiaria, sorgo-embrapa e bagaço de cana-de-açúcar. São Pedro, 2013. (Symposium on Agricultural and Agroindustrial Waste Management, 3.). Disponível em: http://www.sbera.org.br/3sigera/obras/ag_pro_01_BiancaGomes.PDF. Acesso em: 25 nov. 2018.

GOMIDE, R. Estequiometria Industrial. 2. ed. São Paulo, 1984. 413p.

GOYAL, H. B.; SAXENA, C.; SEAL, D. Thermochemical conversion of biomass to liquids and gaseous fuels. In: PANDEY, A. (Ed.). **Handbook of plant-based biofuels**. Boca Raton: CRC Press, 2009. chap. 3, p. 29-44.

GOYAL, H. B.; SEAL, D.; SAXENA, R. C. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, n. 2, p. 504-517, Feb. 2008.

- GREENMAN, J.; GÁLVEZ, A.; GIUSTI, L.; IEROPOULOS, I. Electricity from landfill leachate using microbial fuel cells: comparison with a biological aerated filter. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 44, n. 2, p. 112-119, Feb. 2009.
- HAN, R.; LIU, J. W.; ZHANG, Y. C.; FAN, X. Q.; LU, W. J.; WANG, H. T. Dewatering and granulation of sewage sludge by biophysical drying and thermo-degradation performance of prepared sludge particles during succedent fast pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 107, p. 429-436, Mar. 2012.
- HAYKIRI-ACMA, H.; YAMAN, S.; KUCUKBAYRAK, S. Co-combustion of low rank coal/waste biomass blends using dry air or oxygen. **Applied Thermal Engineering**, v. 50, n. 1, p. 251-259, Jan. 2013.
- HESCHEL, W.; RWEYEMAMU, L.; SCHEIBNER, T.; MEYER, B. Abatement of emissions in small-scale combustors through utilisation of blended pelete fuels. **Fuel Processing Technology**, v. 61, n. 3, p. 223-242, Nov. 1999.
- HILSDORF, J. W.; BARROS, N. D.; TASSINARI, C. A.; COSTA, I. **Química tecnológica**. São Paulo: Cengage Learning, 2003. 348p.
- HOOGWIIJK, M.; FAAIJ, A.; EICKHOUT, B.; VRIES, B.; TURKENBURG, W. Potential of biomass energy out to 2100, for four IPCC SRES land-use scenarios. **Biomass and Energy**, v. 29, n. 4, p. 225-257, Oct. 2005.
- HUMBERTO, J. J. **Combustão e combustíveis**: Apostila Química Tecnológica Geral. Florianópolis: UFSC. 2004. 45p.
- HUN, T. Compact solids-to-oil process cuts costs. **Water Environment and Technology**, v. 10, n. 3, p. 22-24, Mar. 1998.
- INGUANZO, M.; DOMINGUEZ, A.; MENENDEZ, J. A.; BLANCO, C. G.; PIS, J. J. On the pyrolysis of sewage sludge: the influence of pyrolysis conditions on solid, liquid and gas fractions. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 63, n. 1, p. 209-222, Mar. 2002.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Panorama**. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/sp/araraquara/panorama>. Acesso em: 04 mai. 2018a.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Panorama**. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/sp/sao-carlos/panorama>. Acesso em: 04 mai. 2018b.
- INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **International energy outlook 2018**. Washington, 2018. Disponível em: <http://www.eia.gov/forecasts/ieo/>. Acesso em: 24 nov. 2018.
- JAYARAMAN, K.; GOKALP, I. Pyrolysis, combustion and gasification characteristics of miscanthus and sewage sludge. **Energy Conversion and Management**, v. 89, p. 83-91, Jan. 2015.

JENKINS, B. M.; BAXTER, L. L.; MILES JR, T. R.; MILES, T. R. Combustion properties of biomass. **Fuel Processing Technology**, v. 54, n. 1-3, p. 17-46, Mar. 1998.

KAMBO, H. S.; DUTTA, A. Strength, storage, and combustion characteristics of densified lignocellulosic biomass produced via torrefaction and hydrothermal carbonization. **Applied Energy**, v. 135, p. 182-191, Dec. 2014.

KARAMPINIS, E.; VAMVUKA, D.; SFAKIOTAKIS, S.; GRAMMELIS, P.; ITSKOS, G.; KAKARAS, E. Comparative Study of Combustion Properties of Five Energy Crops and Greek Lignite. **Energy and Fuels**, v. 26, n. 2, p. 869-878, Dec. 2012.

KOK, M. V.; OZGUR, E. Thermal analysis and kinetics of biomass samples. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 739-743, Feb. 2013.

KOL, M. P.; HOI, W. K. Sustainable biomass production for energy in Malaysia. **Biomass and Bioenergy**, v. 25, n. 5, p. 517-529, Nov. 2003.

KOUFOPANOS, C. A.; LUCCHESI, A.; MASCHIO, G. Kinetic modelling of the pyrolysis of biomass and biomass components. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 67, n. 1, p. 75-84, Feb. 1989.

KUMAR, A.; WANG, L.; DZENIS, Y. A.; JONES, D. D.; HANNA, M. A. Thermogravimetric characterization of corn stover as gasification and pyrolysis feedstock, **Biomass and Bioenergy**, v. 32, n. 5, p. 460-467, May 2008.

LAJILI, M.; LIMOUSY, L.; JEGUIRIM, M. Physico-chemical properties and thermal degradation characteristics of agropeletes from olive mill by-products/sawdust blends. **Fuel Process Technol**, v. 126, p. 215-221, Oct. 2014.

LARSSON, S. H.; THYREL, M.; GELADI, P.; LESTANDER, T.A. High quality biofuel pelete production from pre-compacted low density raw materials. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 15, p. 7176-7182, Oct. 2008.

LI, H.; LIU, X.; LEGROS, R.; BI, X. T.; LIM, J.; SOKHANSANJ, S. Peleteization of torrefied sawdust and properties of torrefied peletes. **Applied Energy**, v. 93, p. 680-685, May 2012.

LI, L.; REN, Q.; WANG, X.; LI, S.; LU, Q. TG-MS analysis of thermal behavior and gaseous emissions during co-combustion of straw with municipal sewage sludge. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 118, n. 1, p. 449-460, Oct. 2014.

LUCAS JÚNIOR, J. **Algumas considerações sobre o uso do estrume de suínos como substratos para três sistemas de biodigestores anaeróbios**. 1994. 137 p. Tese (Livre-Docência) - Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 1994.

LUDUVICE, M. Processos de estabilização de lodos. Em: ANDREOLI, C. V.; VON SPERLING, M.; FERNANDES, F. (Ed.). **Lodo de esgotos: tratamento e disposição final**. Belo Horizonte: UFMG, 2001. v. 6, cap. 4, p. 123-157.

MACHADO, M. F. S. **A situação brasileira dos biossólidos**. 2001. 282 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade de Campinas, Campinas, 2001.

MAGDZIARZ, A.; WILK, M. Thermal characteristics of the combustion process of biomass and sewage sludge. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 114, n. 2, p. 519-529, Nov. 2013.

McKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technology**, v. 83, n. 1, p. 37-46, May 2002.

MEDIC, D.; DARR, M.; SHAH, A.; POTTER, B.; ZIMMERMAN, J. Effects of torrefaction process parameters on biomass feedstock upgrading. **Fuel**, v. 91, n. 1, p. 147-154, Jan. 2012.

MELO, W. J.; MARQUES, M. O. Potencial do lodo de esgoto como fonte de nutrientes para as plantas. Em: BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. (Ed.). **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2000. p. 109-141.

MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 6, n. 2, p. 303-313, 2002.

MICHEL, R.; RAPAGNA, S.; BURG, P.; CELSO, G. M.; COURSON, C.; ZIMNY, T.; GRUBER, R. Steam gasification of Miscanthus X Giganteus with olivine as catalyst production of syngas and analysis of tars (IR, NMR and GC/MS). **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 7, p. 2650-2658, Jul. 2011.

MILLOT, N., HUYARD, A., FAUP, G. M., MICHEL, J. P. Sludge liquefaction by conversion to fuels. **Water Pollution Research and Control Brighton**, v. 21, p. 917-923, Jul. 1988.

MIMMO, T.; PANZACCHI, P.; BARATIERI, M.; TONON, G. Effect of pyrolysis temperature on miscanthus (*Miscanthus x giganteus*) biochar physical, chemical and functional properties. **Biomass and Bioenergy**, v. 62, p. 149-157, Mar. 2014.

MOCELIN, C. **Pirolise de lodo de esgoto sanitário**: produção de adsorvente e óleos combustíveis. Orientador: Livia Mari Assis. 2007. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. **Energy and Fuels**, v. 20, n. 3, p. 848-889, Mar. 2006.

MOLLOY, R.; MCLAUGHLIN, M.; WARNE, M.; HAMON, R.; KOOKANA, R.; SAISON, C. **Background and scope for establishing a list of prohibited substances and guideline limits for levels of contaminants in fertilizers**. CSIRO Land and Water, Centre for Environmental Contaminants Reserch, Final Scoping Report, 2005. Disponível em: <http://www.clw.csiro.au/publications/consultancy/2005/contaminants-in-fertilizers/CECR.pdf>. Acesso em: 23 fev. 2018.

NARIMOTO, K. M. **Técnicas espectroscópicas aplicadas a análise da matéria orgânica do solo em pomares de citros sob adição de lodo de esgoto**. Orientador: Débora Marcondes Bastos Pereira Milori. 2006. 124 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

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

NHUCHHEN, D.; BASU, P.; ACHARYA, B. A comprehensive review on biomass torrefaction. **International Journal of Renewable Energy and Biofuels**. v. 2014, 2014. doi: 10.5171/2014.506376.

NOGUEIRA, L. A. H. **Biodigestão: a alternativa energética**. São Paulo: Nobel, 1986. p. 1-93.

NOWICKI, L.; ANTECKA, A.; BEDYK, T.; STOLAREK, P.; LEDAKOWICZ, S. The kinetics of gasification of char derived from sewage sludge. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 104, n. 2, p. 693-700, May 2011.

NUCCI, N. L. R.; SILVA, R. J. C.; ARAÚJO, J. L. B. **Tratamento de esgotos municipais por disposição no solo e sua aplicabilidade no estado de São Paulo**. São Paulo: Fundação Prefeito Faria Lima - Centro de Estudos e Pesquisas de Administração Municipal, 1978. 68p.

OLIVEIRA FILHO, K.; SARAIVA, M. F. O. **Astronomia e astrofísica**. 3. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2013. 780 p.

OZGUR, E.; MILLER, B. G.; MILLER, S. F.; KOK, M. V. Thermal analysis of co-firing of oil shale and biomass fuels. **Oil Shale**, v. 29, n. 2, p. 190-201, Jan. 2012.

OZVEREN, U.; OZDOGAN, S. Z. Investigation of the slow pyrolysis kinetics of olive oil pomace using thermogravimetric analysis coupled with mass spectrometry. **Biomass and Bioenergy**, v. 58, p. 168-179, Nov. 2013.

PACH, M.; ZANZI, R.; BJORNBO, E. **Torrefied Biomass a Substitute for Wood and Charcoal**. Kuala Lumpur, 2002. (6th Asia-Pacific International Symposium on Combustion and Energy Utilization). Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/235704606_Torrefied_Biomass_a_Substitute_for_Wood_and_Charcoal. Acesso em: 30 mar. 2018.

PAES, J. B.; LIMA, C. R.; OLIVEIRA, E.; SANTOS, H. C. M. Rendimentos e caracterização do carvão vegetal de três espécies de ocorrência no semiárido brasileiro. **Ciência da Madeira**, v. 3, n. 1, p. 1-10, Mai. 2012.

PECORA, V. **Implantação de uma unidade demonstrativa de geração de energia elétrica a partir do biogás de tratamento do esgoto residencial da USP** - estudo de caso. Orientador: José Roberto Moreira. 2006. 152 f. Dissertação (Mestrado em Energia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

PEDROZA, M. M. **Bio-óleo e biogás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo**. Orientador: João Fernandes de Souza. 2011. 236 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

PEDROZA, M. M.; VIEIRA, G. E. G.; SOUSA, J. F.; PICKLER, A. C.; LEAL, E. R. M.; MILHOMEM, C. C. Produção e tratamento de lodo de esgoto - uma revisão. **Revista Liberato**. v. 11, n. 16, p. 89-XX, Jul. -Dez. 2010.

PEKSA-BLAUCHARD, M.; DOLZAN, P.; GRASSI, A.; HEINIMO, J.; JUNGINGER, M.; RANTA, T.; WALTER, A. **Global Wood Peletes Markets and Industry: policy drivers, market status and raw material potential**. Utrecht, 2007. (IEA Bioenergy Task 40). Disponível em: file:///C:/Users/user-11/Downloads/nws-e-2007-121.pdf. Acesso em: 30 mar. 2018.

PELANDA, K. A.; POTULSKI, D. C.; SILVA, D. A.; FERRAZ, F. A. Avaliação das possíveis implicações do uso de diferentes biomassas florestais como biocombustível em geradores de vapor. **Ciência da Madeira**, v. 6, n. 2, p. 112-121, 2015.

PEREIRA FILHO, A. J. Análise da escassez hídrica brasileira em 2014. **Revista USP**, v. 104, p. 125-132, Jan. -Mar. 2015.

PHANPHANICH, M.; MANI, S. Impact of torrefaction on the grindability and fuel characteristics of forest biomass. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 2, p. 1246-1253, Jan. 2011.

PRASAD, T. P.; KANUNGO, S. B.; RAY, H. Non isothermal kinetics: some merits and limitations. **Thermochimica Acta**, v. 203, p. 503-514, Jul. 1992.

PRINS, M. J.; PTASINSKI, K. J.; JANSSEN, F. J. J. G. Torrefaction of wood part 2. analysis of products. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 77, n. 1, p. 35-40, Aug. 2006.

PROVENZANO, M. R.; SENESI, N.; MIIKKI, V. Characterization of composts and humic acids from pulp and paper mill biosludges by DSC in association with FT-IR spectroscopy. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 52, n. 3, p. 1037-1046, Jun. 1998.

QUIRINO, W. F.; VALE, A. T.; ANDRADE, A. P. A.; ABREU, V. L. S.; AZEVEDO, A. C. S. Poder calorífico da madeira e de materiais lignocelulósicos. **Biomassa e Energia**, v. 1, n. 2, p. 173-182, 2004.

REGUEIRA, L. N.; CASTIÑEIRAS, J. P.; AÑÓN, J. A. Design of an experimental procedure for energy evaluation from biomass. **Thermochimica Acta**, v. 420, n. 1-2, p. 29-31, Oct. 2004.

RIBEIRO, A. P. R. A. **Influência da qualidade do carvão e das condições operacionais no processo de combustão de uma usina termelétrica**. Orientador: Humberto Jorge José. 2002. 81 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

ROSS, C. C.; DRAKE, T. J.; WALSH, J. L. **Handbook of biogas utilization**. 2nd ed. Atlanta: U.S. Department of Energy, 1996. 230p.

ROYA, B.; FREITAS, E.; BARROS, E.; ANDRADE, F.; PRAGANA, M.; SILVA, D. J. A. Biogás: uma energia limpa. **Revista Eletrônica Novo Enfoque**, v. 13, n. 13, p. 142-149, 2011.

SALDIVA, P.; ANDRÉ, P. A.; SANTOS, U. P. **Meio ambiente: o desafio das metrópoles**. São Paulo: Ex-Libris Comunicação Integrada, 2010. 200p.

SAMOLADA, M. C.; ZABANIOTOU, A. A. Comparative assessment of municipal sewage sludge incineration gasification and pyrolysis for a sustainable sludge-to energy management in Greece. **Waste Management**, v. 34, n. 2, p. 411-420, Feb. 2014.

SANGER, M.; WERTHER, J.; OGADA, J. NO_x and N₂O emission characteristics from fluidized bed combustion of semi-dried municipal sewage sludge. **Fuel**, v. 80, n. 2, p. 167-177, Jan. 2001.

SANTOS, L. M. **Dinâmica da matéria orgânica e destino de metais pesados em dois solos submetidos à adição de lodo de esgoto**. Orientador: Ladislau Martin Neto. 2006. 142 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

SERVIÇO AUTÔNOMO DE ÁGUA E ESGOTO. **Estação de Tratamento de Esgoto (ETE)**. São Carlos, 2018. Disponível em: <https://www.saaesaocarlos.com.br/joomla4/index.php/estogomenutop/etesmenud>. Acesso em: 29 dez. 2018.

SHEN, L.; ZHANG, D. H. An experimental study of oil recovery from sewage sludge by low temperature pyrolysis in a fluidised bed. **Fuel**, v. 82, n. 4, p. 465-472, Mar. 2003.

SHIZAS, I.; BAGLEY, D. M. Experimental determination of energy content of unknown organics in municipal wastewater streams. **Journal of Energy Engineering**. v. 130, n. 2, p. 45, Aug. 2004.

SILVA, D. R.; CRESPI, M. S.; CRNKOVIC, P. C. G. M.; RIBEIRO, C. A. Pyrolysis, combustion and oxy-combustion studies of sugarcane industry wastes and its blends. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 121, n. 1, p. 309-318, Jul. 2015.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2000. 460p.

SMIDT, E.; BÖHM, K.; SCHWANNINGER, M. The application of FT-IR spectroscopy in waste management. In: NIKOLIC, G.S. (Ed.). **Fourier Transforms – New Analytical Approaches and FTIR Strategies**. Rijeka: InTech, 2011. chap. 19, p. 405-430.

SMIDT, E.; MEISSL, K. The applicability of Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy in waste management. **Waste Management**, v. 27, n. 2, p. 268-276, 2007.

SULE, I. O. **Torrefaction behavior of agricultural biomass**. 2012. 114 p. M.Sc Thesis (Master of Applied Science in Engineering) - University of Guelph, Ontario, 2012.

TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F. L.; STENSEL, H. D. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. 4th ed. New York: Ed. McGraw-Hill, 2002. 1848p.

TOGNOTTI, L.; MALOTTI, A.; PETARCA, L.; ZANELLI, S. Measurement of ignition temperature of coal particles using a thermogravimetric technique. **Combustion Science and Technology**, v. 44, n. 1-2, p. 15-28, 1985.

TORQUATO, L. D. M.; BRAZ, C. E. M.; RIBEIRO, C. A.; CAPELA, J. M. V.; CRESPI, M. S. Kinetic study of the co-firing of bagasse-sludge blends. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v. 121, n. 1, p. 499-507, Jul. 2015.

TORQUATO, L. D. M.; CRNKOVIC, P. M.; RIBEIRO, C. A.; CRESPI, M. S. New approach for proximate analysis by thermogravimetry using CO₂ atmosphere: validation and application to different biomasses. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v. 128, n. 1, p. 1-14, Apr. 2017a.

TORQUATO, L. D. M.; PACHIEGA, R.; CRESPI, M. S.; NESPECA, M. G.; OLIVEIRA, J. E.; MAINTINGUER, S.I. Potential of biohydrogen production from effluents of citrus processing industry using anaerobic bacteria from sewage sludge. **Waste Management**. v. 59, p. 181-193, Jan. 2017b.

TORQUATO, L. D. M.; ALMEIDA, S.; OLIVEIRA, J. E.; CRESPI, M. S.; MAINTINGUER, S. I. Thermal characterization of anaerobic sludges from wastewater treatment applied to biological generation of H₂. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 127, n. 2, p. 1267-1275, Feb. 2017c.

TUMULURU, J. S.; SOKHANSANJ, S.; HESS, J. R.; WRIGHT, C. T.; BOARDMAN, R. D. A review on biomass torrefaction process and product properties for energy applications. **Industrial Biotechnology**, v. 7, n. 5, p. 384-401, Oct. 2011.

UNITED NATIONS FRAMEWORK CONVENTION ON CLIMATE CHANGE. **EB 20 Report, Annex 8**. Clarifications of definition of biomass and consideration of changes in carbon pools due to a CDM project activity. Bonn, 2005. Disponível em: <https://cdm.unfccc.int/EB/020/eb20repan08.pdf>. Acesso em: 23 fev. 2018.

UNITED NATIONS UNIVERSITY. **Fatbergs faeces and other waste we flush could be a fuel**. Tokyo, 2017. Disponível em: [https://unu.edu/media relations/media-coverage/fatbergs-faeces-and-other-waste-we-flush-could-be-a fuel.html](https://unu.edu/media%20relations/media-coverage/fatbergs-faeces-and-other-waste-we-flush-could-be-a-fuel.html). Acesso em: 22 mar. 2018.

VAN DER STELT, M. J. C.; GERHAUSER, H.; KIEL, J. H. A.; PTASINSKI, K. J. Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: a review. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 9, p. 3748-3462, Oct. 2011.

VICHI, F. M.; MANSOR, M. T. C. Energia, meio ambiente e economia: o Brasil no contexto mundial. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 757-767, 2009.

VON SPERLING, M. **Lodos ativados**. 4. ed. Belo Horizonte: UFMG, 2016. 461p.

VON SPERLING, M.; ANDREOLI, C. V. Introdução. Em: ANDREOLI, C. V.; SPERLING, M. V.; FERNDANDES, F. (Ed.). **Lodo de esgoto: tratamento e disposição final**. Princípio do tratamento biológico de águas residuárias. Belo Horizonte: UFMG, 2001. v. 6, cap. 1, p. 13-16.

VYAZOVKIN, S.; BUMHAM, A. K.; CRIADO, J. M.; PERES-MAQUEDA, L. A.; POPESCU, C.; SBIRRAZZUOLI, N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. **Thermochimica Acta**, v. 520, n. 1-2, p. 1-19, Jun. 2011.

WANG, C.; WANG, F.; YANG, Q.; LIANG, R. Thermogravimetric studies of the behavior of wheat straw with added coal during combustion. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, n. 1, p. 50–56, Jan. 2009.

WANJUN, T.; DONGHUA, C. An integral method to determine variation in activation energy with extent of conversion. **Thermochimica Acta**, v. 433, n. 1-2, p. 72-76, Aug. 2005.

WEREKO-BROBBY, C. Y.; HAGEN, E. B. **Biomass conversion and technology**. New York: Editora John Wiley & Sons. 2000. 203p.

WHITE, J. E.; CATALLO, W. J.; LEGENDRE, B. L. Biomass pyrolysis kinetics: a comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 91, n. 1, p. 1-33, May 2011.

WILDERER, P. A.; IRVINE, R. L.; GORONSZY M. C. Sequencing Batch Reactor Technology. London: IWA Publishing, 2001. 100p.

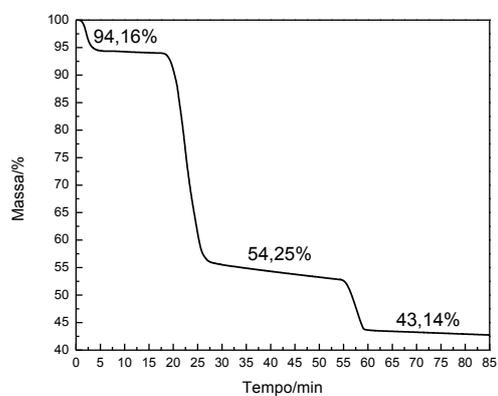
WORASUWANNARAK, N.; SONOBE, T.; TANTHAPANICHAKOON, W. Pyrolysis behaviors of rice straw, rice husk, and corncob by TG-MS technique. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 78, n. 2, p. 265-271, Mar. 2007.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**. v. 86, n. 12-13, p. 1781-1788, Aug. 2007.

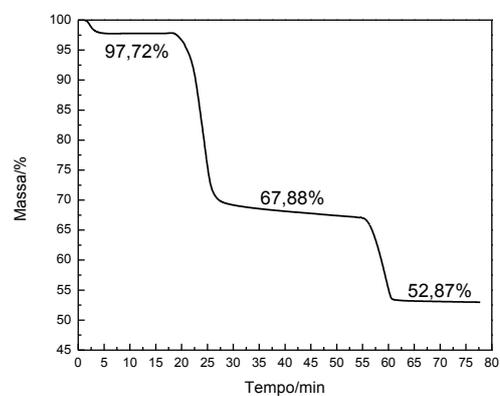
ZHANG, L.; XU, C.; CHAMPAGNE, P. Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. **Energy Conversion and Management**, v. 51, n. 5, p. 969-982, May 2010.

APÊNDICE A - Complementação Análise Imediata

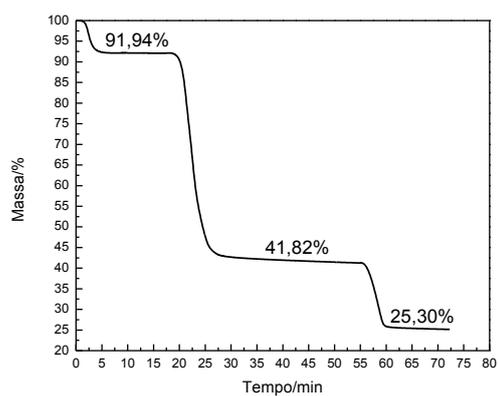
Figura A1 - Curva utilizada para determinação dos teores, de umidade, material volátil, carbono fixo e cinzas para a amostra (a) LAP, (b) LAT, (c) LBP, (d) LBT, (e) LSP e (f) LST em função do tempo



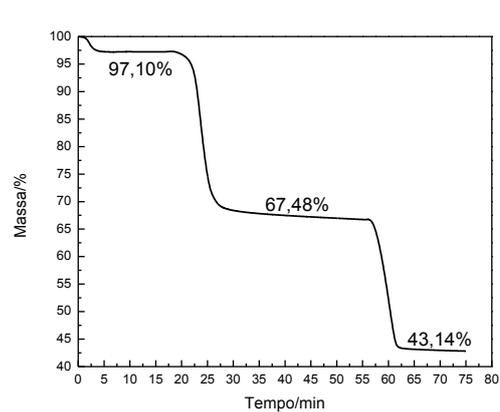
(a)



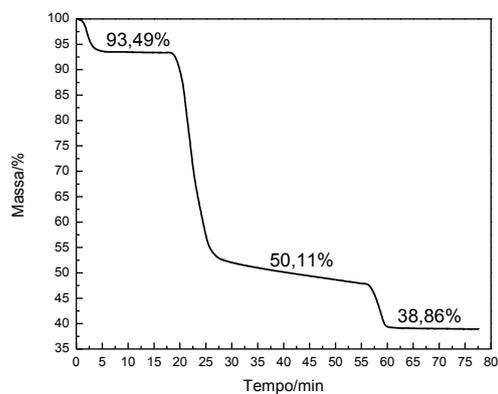
(b)



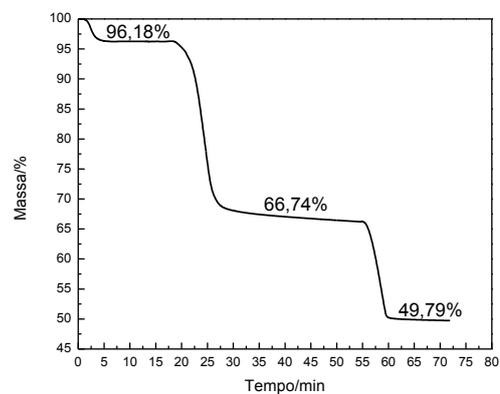
(c)



(d)



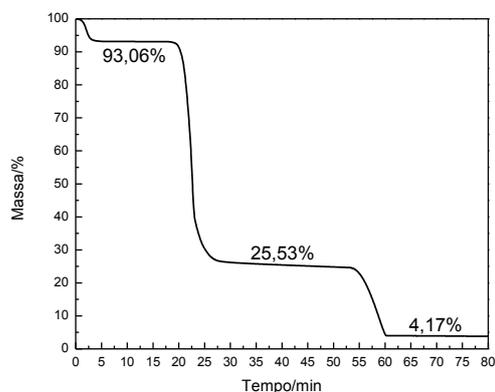
(e)



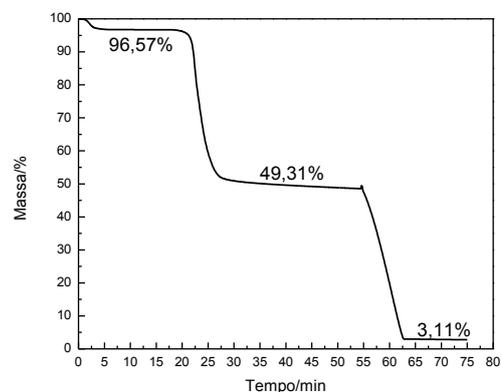
(f)

Fonte: Autor

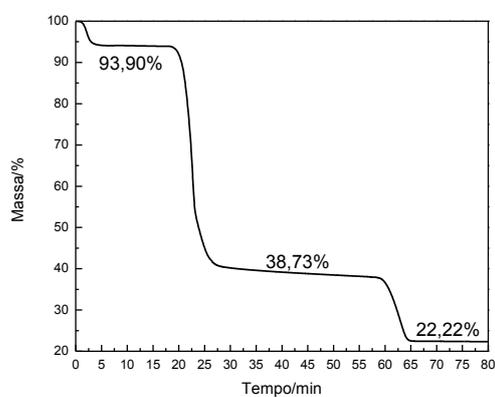
Figura A2 - Curva utilizada para determinação dos teores, de umidade, material volátil, carbono fixo e cinzas para a amostra (a) PUP, (b) PUT, (c) MAP, (d) MAT, (e) MBP e (f) MBT em função do tempo



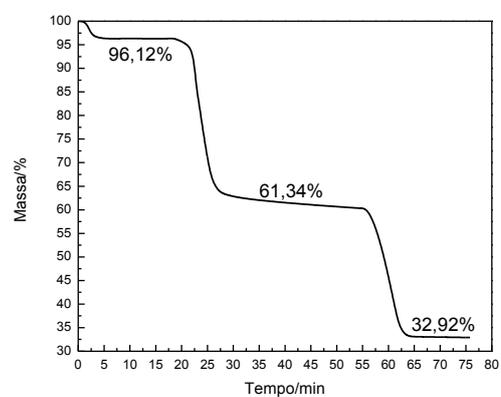
(a)



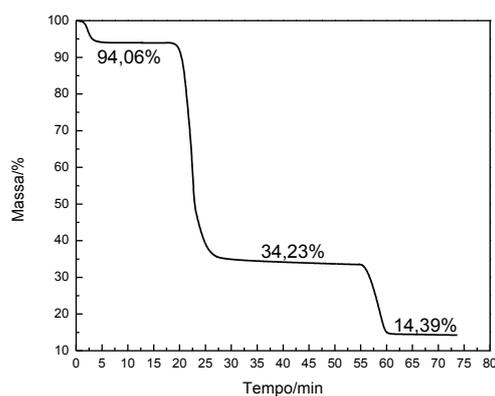
(b)



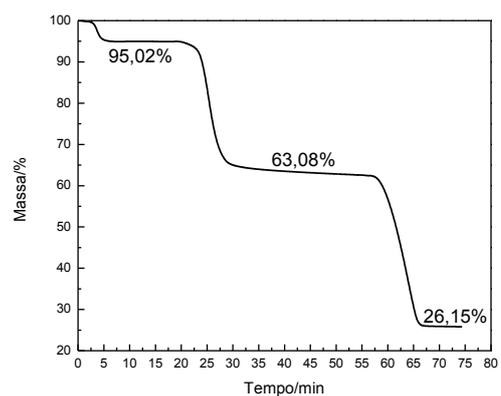
(c)



(d)



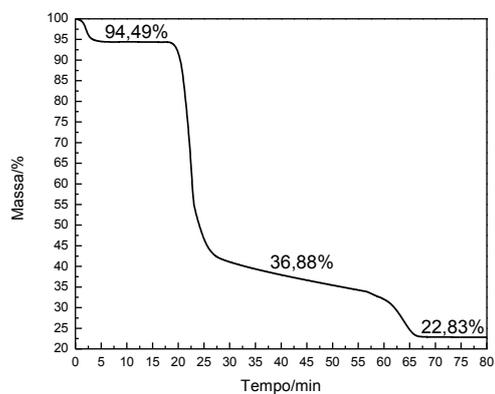
(e)



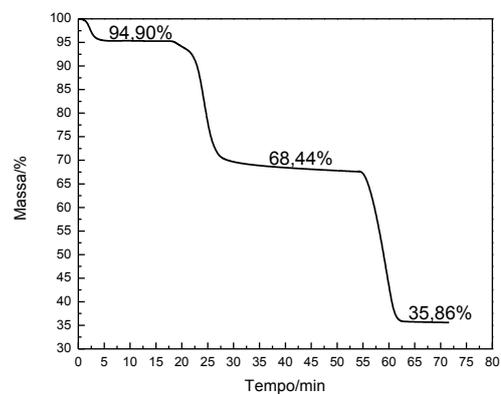
(f)

Fonte: Autor

Figura A13 - Curva utilizada para determinação dos teores, de umidade, material volátil, carbono fixo e cinzas para a amostra (a) MSP e (b) MST em função do tempo



(a)

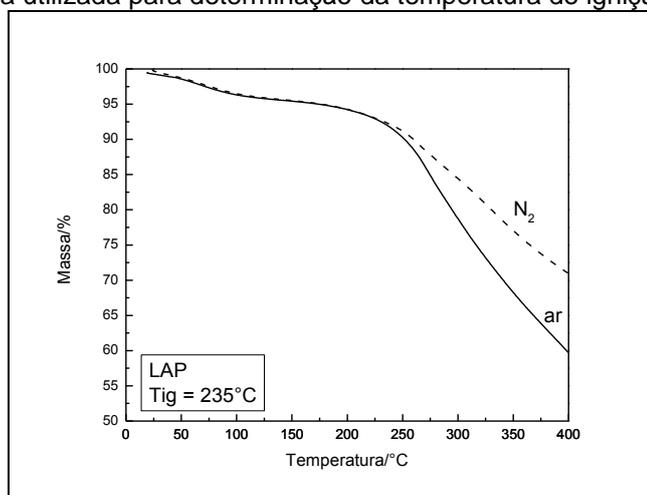


(b)

Fonte: Autor

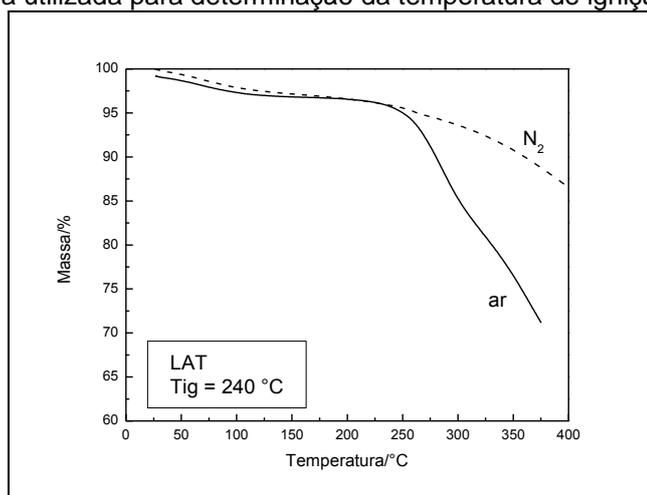
APÊNDICE B - Complementação Temperatura de ignição

Figura B1 - Curva utilizada para determinação da temperatura de ignição da amostra LAP



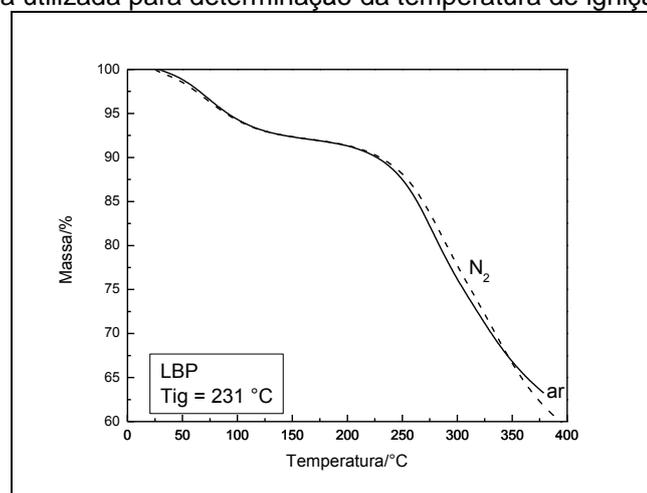
Fonte: Autor

Figura B2 - Curva utilizada para determinação da temperatura de ignição da amostra LAT

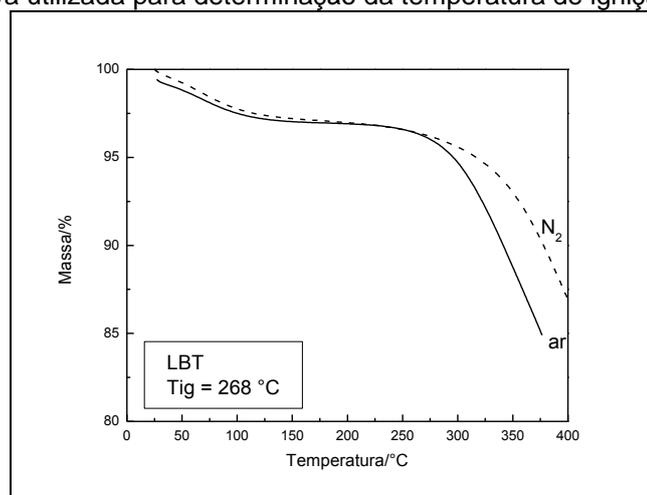


Fonte: Autor

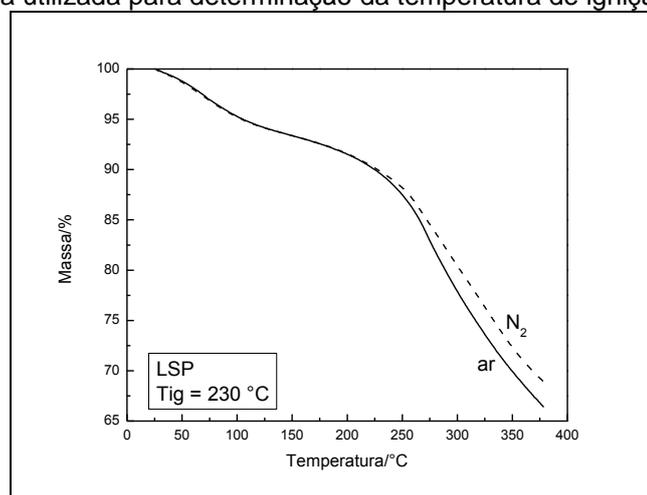
Figura B3 - Curva utilizada para determinação da temperatura de ignição da amostra LBP



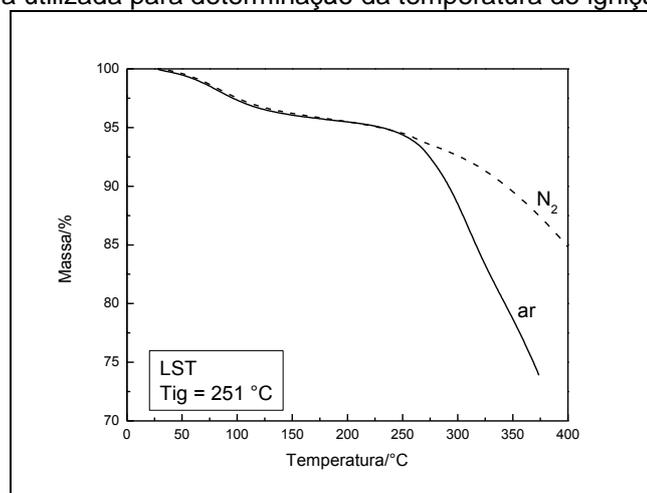
Fonte: Autor

Figura B4 – Curva utilizada para determinação da temperatura de ignição da amostra LBT

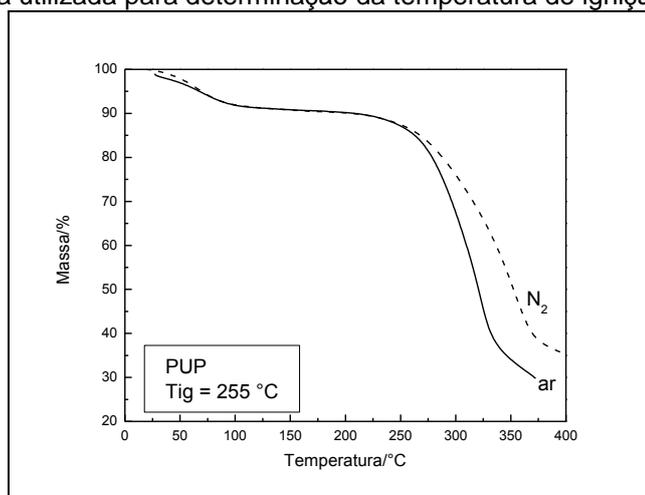
Fonte: Autor

Figura B5 - Curva utilizada para determinação da temperatura de ignição da amostra LSP

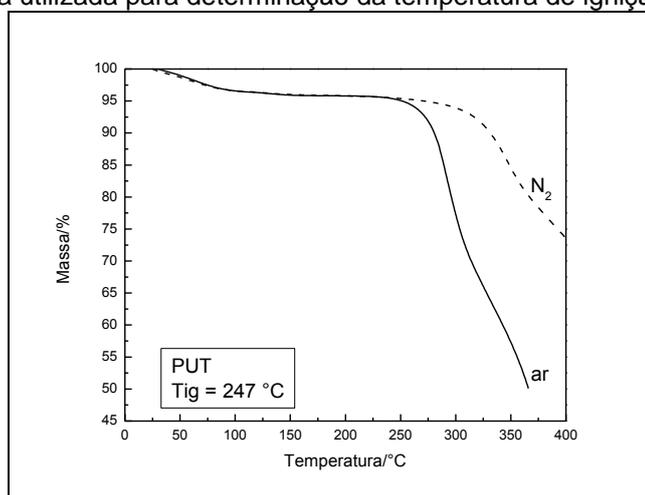
Fonte: Autor

Figura B6 - Curva utilizada para determinação da temperatura de ignição da amostra LST

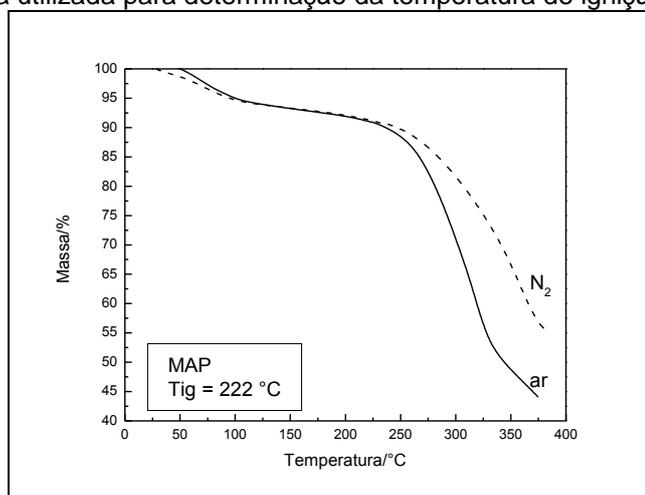
Fonte: Autor

Figura B7 - Curva utilizada para determinação da temperatura de ignição da amostra PUP

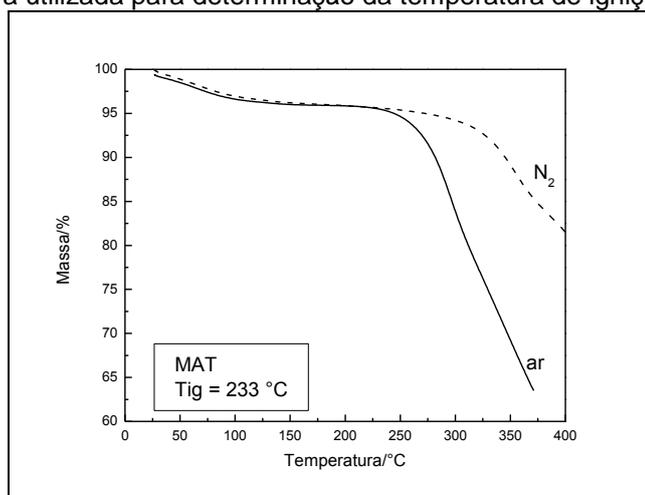
Fonte: Autor

Figura B8 - Curva utilizada para determinação da temperatura de ignição da amostra PUT

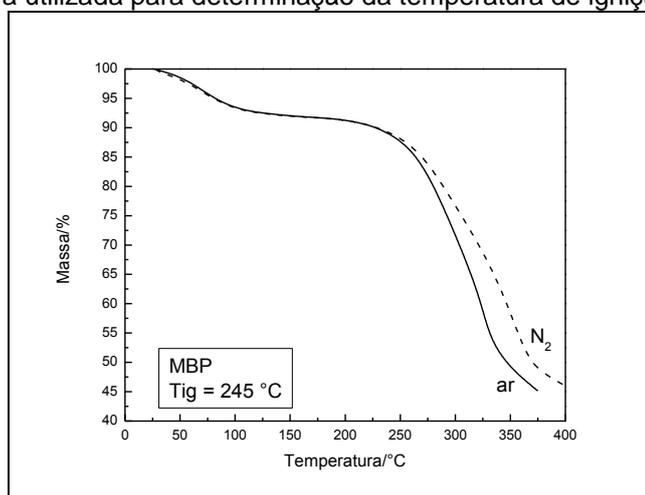
Fonte: Autor

Figura B9 - Curva utilizada para determinação da temperatura de ignição da amostra MAP

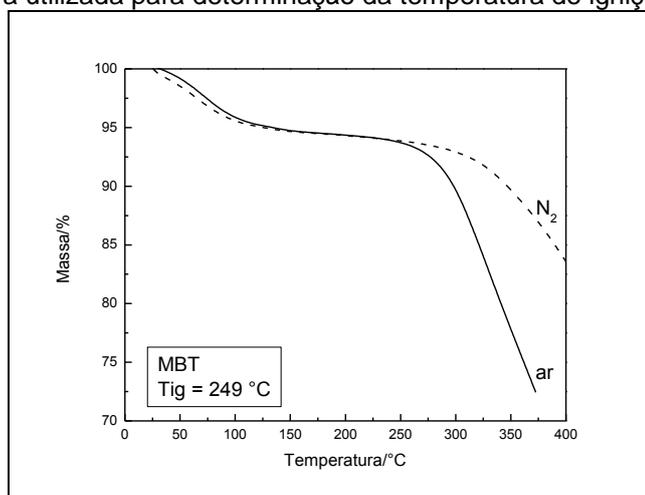
Fonte: Autor

Figura B10 - Curva utilizada para determinação da temperatura de ignição da amostra MAT

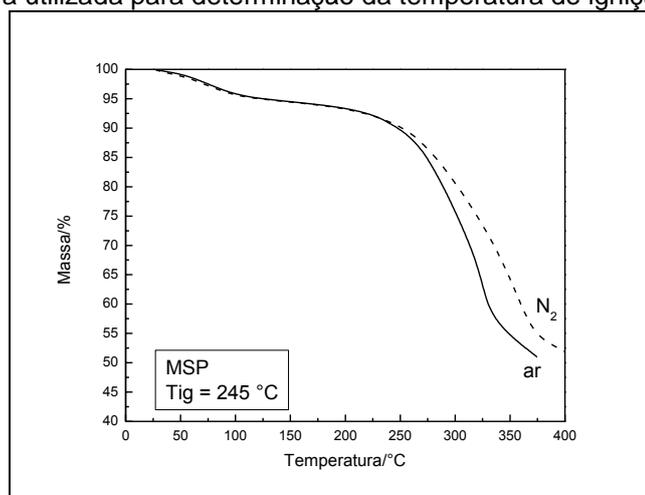
Fonte: Autor

Figura B11 - Curva utilizada para determinação da temperatura de ignição da amostra MBP

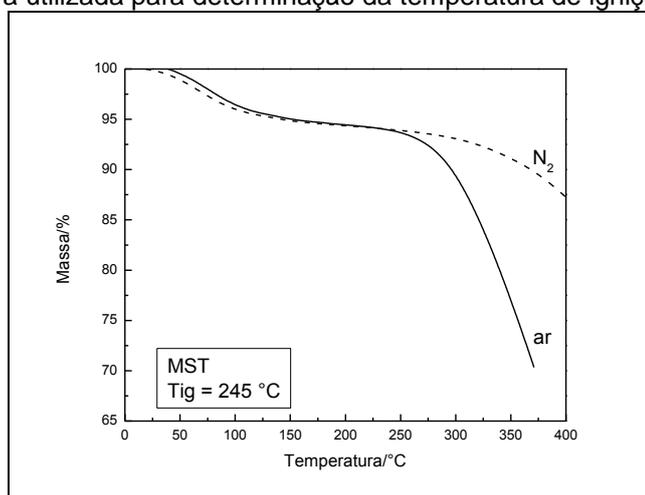
Fonte: Autor

Figura B12 - Curva utilizada para determinação da temperatura de ignição da amostra MBT

Fonte: Autor

Figura B13 - Curva utilizada para determinação da temperatura de ignição da amostra MSP

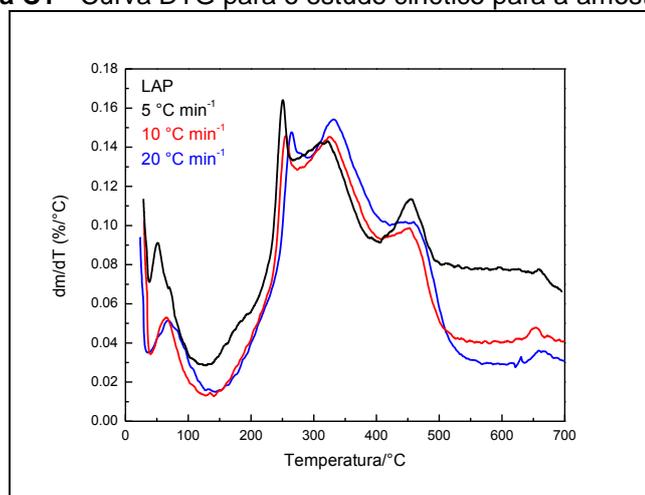
Fonte: Autor

Figura B14 - Curva utilizada para determinação da temperatura de ignição da amostra MST

Fonte: Autor

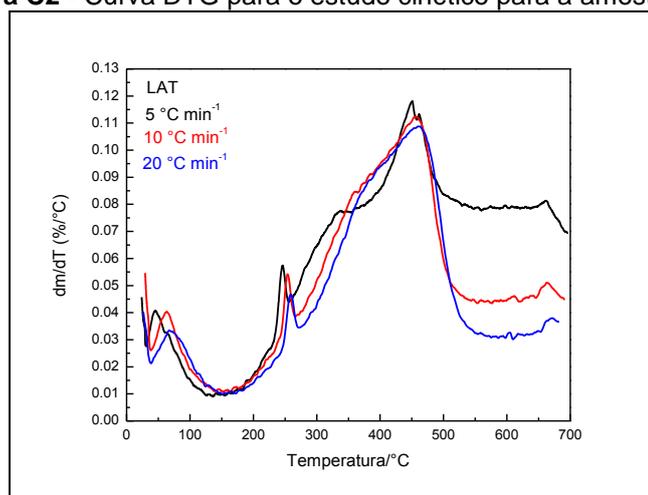
APÊNDICE C - Complementação Estudo Cinético

Figura C1 - Curva DTG para o estudo cinético para a amostra LAP



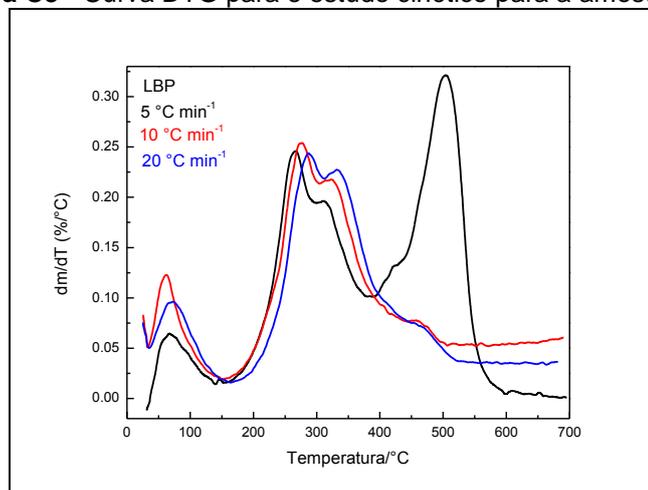
Fonte: Autor

Figura C2 - Curva DTG para o estudo cinético para a amostra LAT

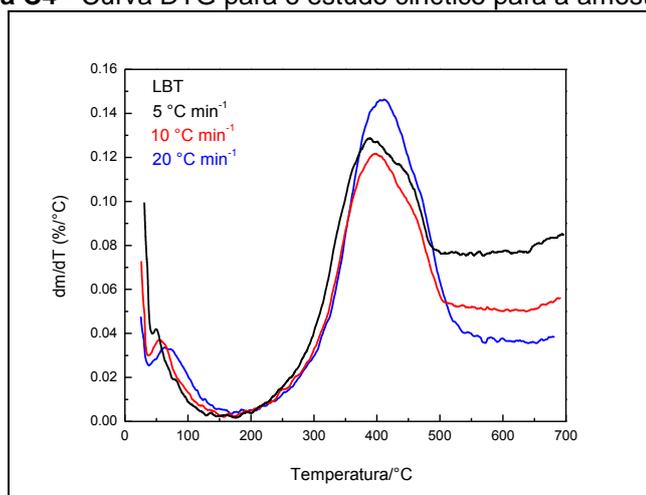


Fonte: Autor

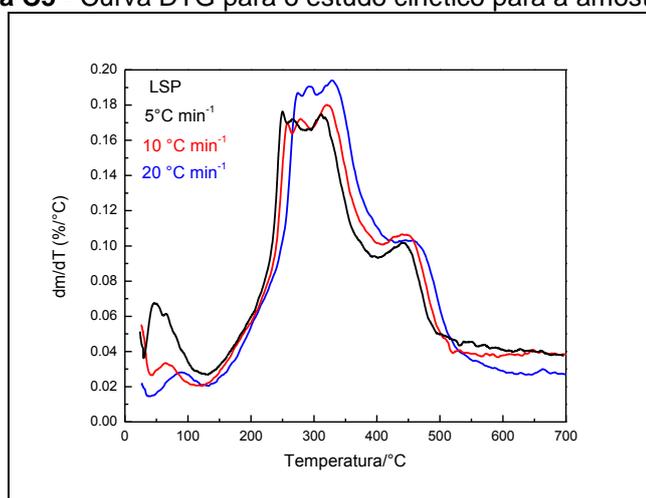
Figura C3 - Curva DTG para o estudo cinético para a amostra LBP



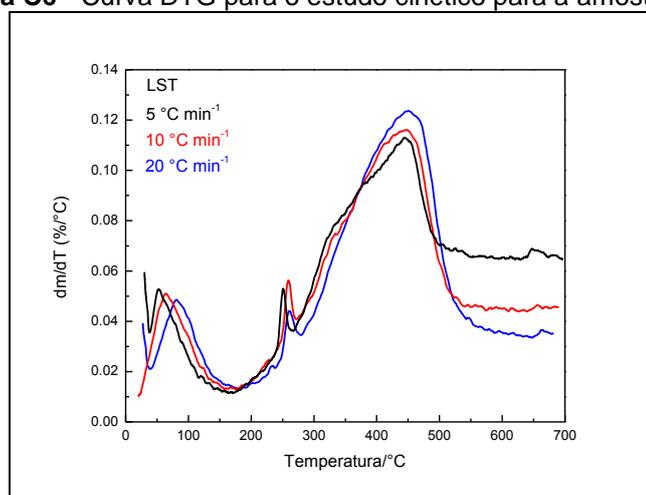
Fonte: Autor

Figura C4 - Curva DTG para o estudo cinético para a amostra LBT

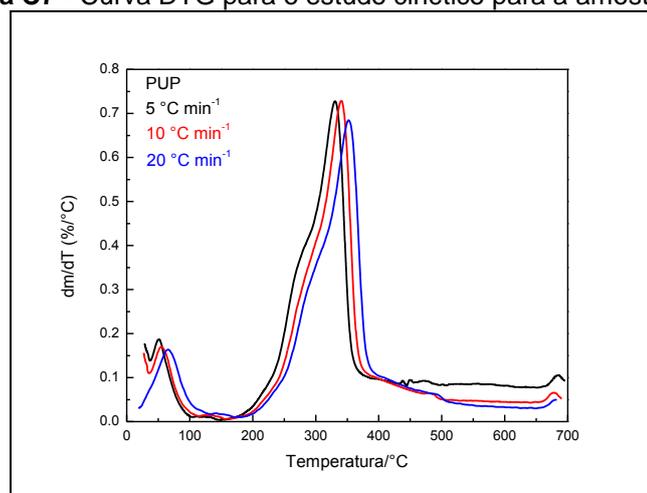
Fonte: Autor

Figura C5 - Curva DTG para o estudo cinético para a amostra LSP

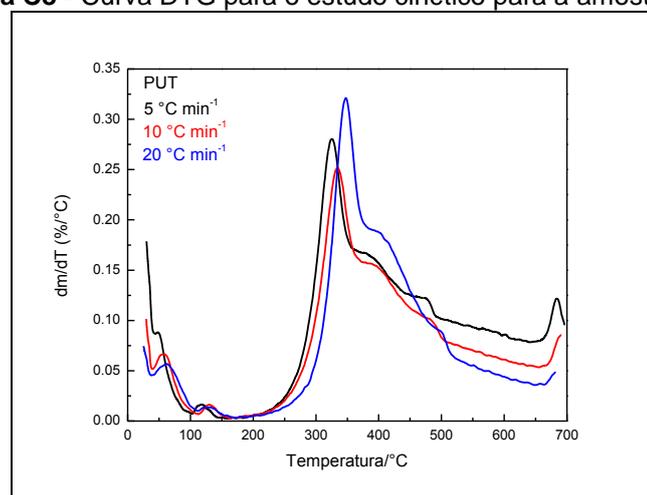
Fonte: Autor

Figura C6 - Curva DTG para o estudo cinético para a amostra LST

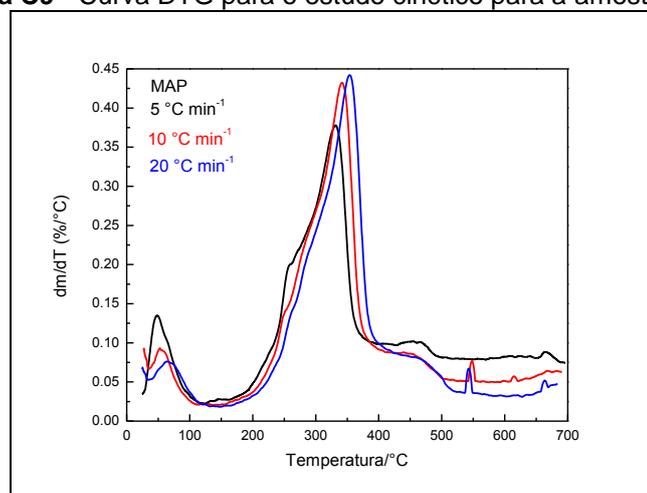
Fonte: Autor

Figura C7 - Curva DTG para o estudo cinético para a amostra PUP

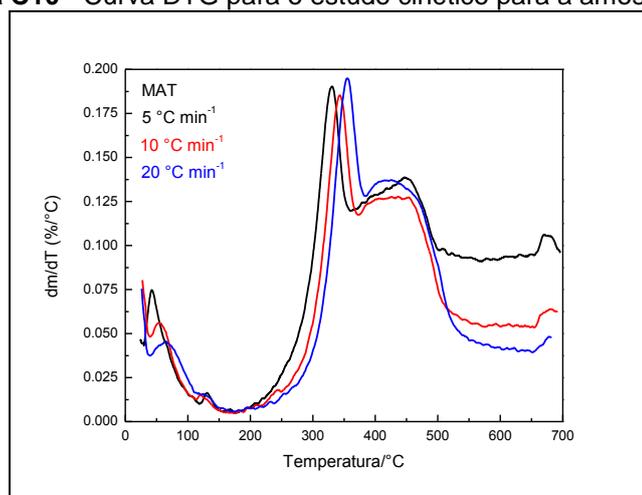
Fonte: Autor

Figura C8 - Curva DTG para o estudo cinético para a amostra PUT

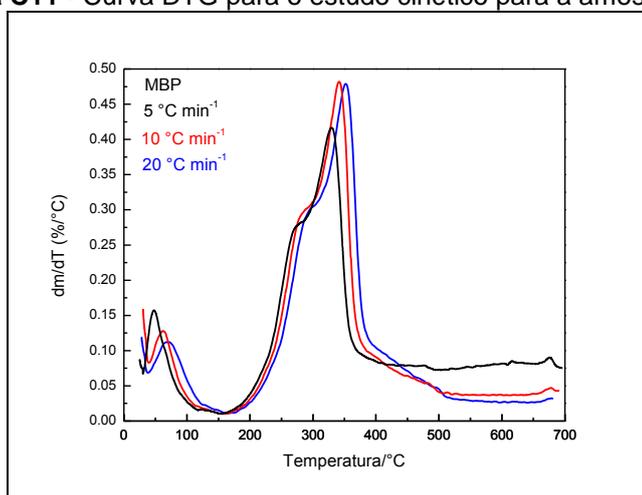
Fonte: Autor

Figura C9 - Curva DTG para o estudo cinético para a amostra MAP

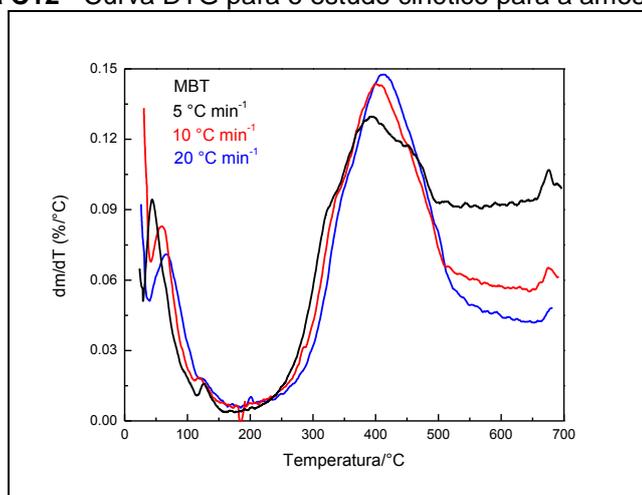
Fonte: Autor

Figura C10 - Curva DTG para o estudo cinético para a amostra MAT

Fonte: Autor

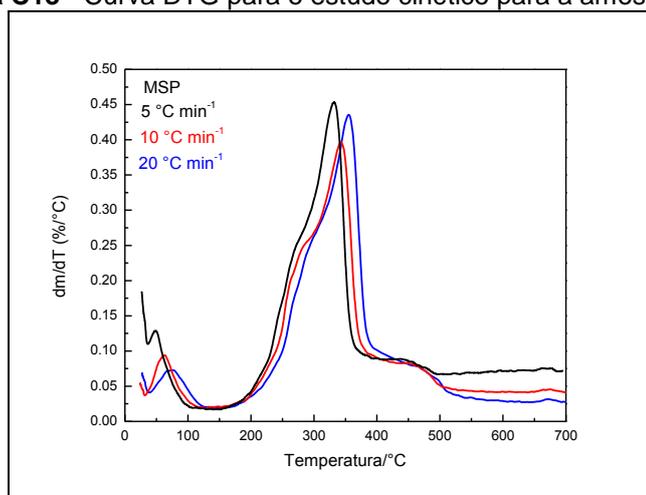
Figura C11 - Curva DTG para o estudo cinético para a amostra MBP

Fonte: Autor

Figura C12 - Curva DTG para o estudo cinético para a amostra MBT

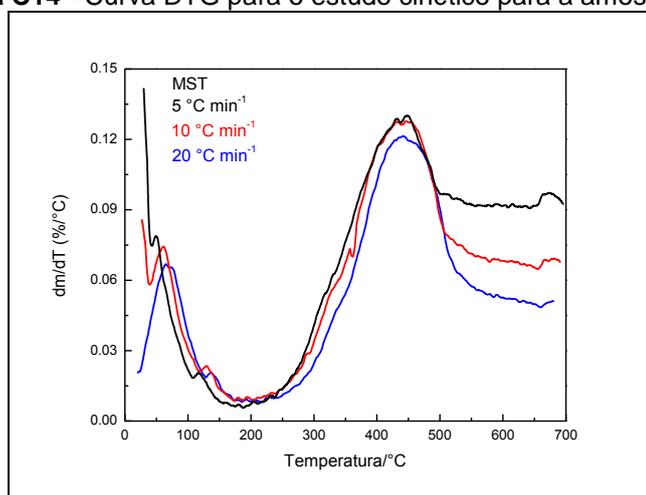
Fonte: Autor

Figura C13 - Curva DTG para o estudo cinético para a amostra MSP



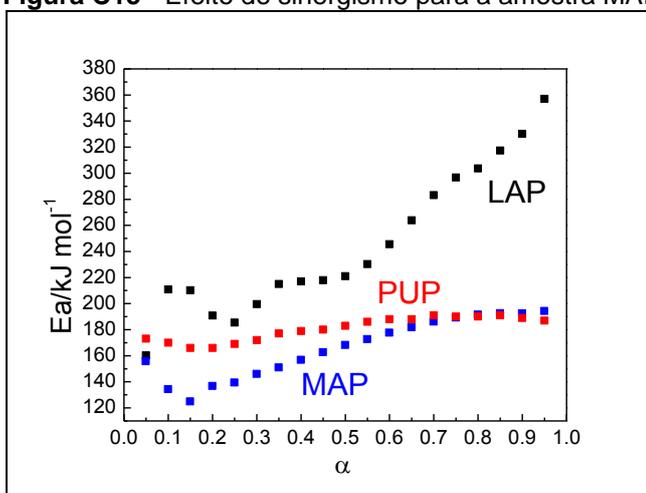
Fonte: Autor

Figura C14 - Curva DTG para o estudo cinético para a amostra MST

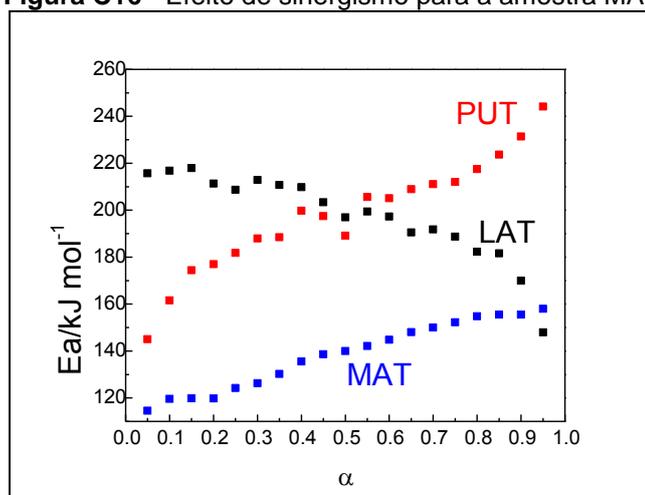


Fonte: Autor

Figura C15 - Efeito de sinergismo para a amostra MAP



Fonte: Autor

Figura C16 - Efeito de sinergismo para a amostra MAT

Fonte: Autor

Tabela C1 - Parâmetros cinéticos, E_a e $\ln A$, obtidos experimentalmente para as amostras de trabalho

α	LAP		LAT		LBP		LBT		LSP		LST		PUP		PUT		MAP		MAT		MBP		MBT		MSP		MST	
	E_a	$\ln A$																										
0,05	160	34,81	216	49,42	135	28,95	414	79,04	366	83,55	232	52,82	173	35,75	145	27,99	156	32,52	115	25,07	181	38,18	212	28,81	152	31,33	159	27,75
0,10	211	46,12	217	49,77	148	31,51	316	57,86	204	43,16	239	54,59	170	34,47	162	31,39	134	27,11	120	25,97	180	37,31	190	29,11	154	31,43	170	29,22
0,15	210	45,89	218	50,16	150	31,88	243	43,36	137	27,69	238	54,35	166	33,45	174	34,04	125	24,76	120	25,77	178	36,67	193	28,37	151	30,55	186	31,88
0,20	191	41,26	211	48,67	142	29,85	255	45,27	151	30,98	230	52,50	166	32,91	177	34,54	137	27,03	120	25,49	176	35,89	194	25,79	157	31,46	195	33,26
0,25	185	39,66	209	48,08	134	27,84	284	50,29	169	34,60	223	50,94	169	33,22	182	35,50	139	27,28	124	26,31	177	35,77	194	23,46	160	31,70	204	34,52
0,30	200	42,30	213	49,05	131	26,96	259	45,24	168	34,15	215	49,20	172	33,69	188	36,69	146	28,41	126	26,57	179	35,74	196	22,03	165	32,53	208	34,92
0,35	215	45,20	211	48,56	128	26,09	268	46,68	166	33,49	215	49,22	177	34,32	188	36,79	151	29,18	130	27,28	179	35,45	198	20,63	170	33,20	218	36,48
0,40	217	45,12	210	48,32	122	24,71	262	45,26	174	34,93	207	47,22	179	34,49	200	38,85	157	30,15	136	28,26	181	35,54	199	18,63	173	33,63	222	36,90
0,45	218	44,80	203	46,81	118	23,54	259	44,27	181	36,03	193	43,97	180	34,55	197	38,44	163	31,13	139	28,75	181	35,25	202	17,39	177	34,17	221	36,36
0,50	221	45,03	197	45,33	118	23,32	260	44,18	183	36,24	190	43,39	183	35,08	189	36,92	168	32,09	140	28,87	183	35,25	207	17,44	179	34,25	221	36,04
0,55	230	46,52	199	45,85	123	24,06	264	44,43	189	37,07	188	42,92	186	35,35	206	39,89	173	32,85	142	29,14	185	35,51	210	18,71	179	34,13	222	35,92
0,60	246	49,27	197	45,30	131	25,55	265	44,22	196	38,32	179	40,82	188	35,64	205	39,76	178	33,68	145	29,53	189	36,03	213	20,19	179	33,98	221	35,49
0,65	264	52,61	190	43,70	140	27,07	267	44,17	201	38,85	175	39,71	188	35,59	209	40,40	182	34,38	148	30,05	192	36,64	219	21,17	181	34,11	213	33,83
0,70	283	56,07	192	43,94	147	28,36	268	43,98	202	38,74	170	38,61	191	36,05	211	40,72	186	35,11	150	30,28	195	37,08	225	21,51	184	34,59	209	33,00
0,75	297	58,28	189	43,15	151	28,90	267	43,45	199	37,89	160	36,10	190	35,77	212	40,77	189	35,56	152	30,56	201	38,09	232	20,75	187	35,06	210	32,75
0,80	304	59,12	182	41,56	150	28,53	261	41,81	198	37,25	151	33,97	190	35,56	217	41,66	192	35,84	155	30,88	206	38,87	239	19,17	190	35,42	197	30,48
0,85	317	61,15	182	41,27	153	28,81	250	39,64	194	36,06	141	31,62	191	35,68	224	42,65	193	35,84	155	30,78	213	40,01	245	17,80	191	35,53	190	28,95
0,90	330	62,76	170	38,38	160	29,58	235	36,54	180	32,63	126	28,13	189	35,00	231	43,80	193	35,48	155	30,48	222	41,46	237	14,94	195	36,04	182	27,38
0,95	357	66,64	148	33,07	166	30,18	204	30,91	160	28,02	112	24,52	187	34,10	244	45,79	194	35,32	158	30,58	232	42,80	210	10,37	204	37,22	169	24,73
Média	245	49,61	198	45,28	139	27,67	268	45,82	190	37,88	189	42,87	181	34,77	198	38,24	166	31,77	138	28,45	191	37,24	211	20,86	175	33,70	201	32,62

Fonte: Autor

APÊNDICE D - Artigos completos publicados em periódico

O artigo intitulado “Mixture of biomass to energy reuse” publicado no Journal of Thermal Analysis and Calorimetry no ano de 2017 encontra-se a seguir. Esse trabalho foi apresentado em forma de painel no X Congresso Brasileiro (CBRATEC) e IV Congresso Pan Americano (CPANATEC) de Análise Térmica e Calorimetria, realizado em abril de 2016 em São Paulo/SP, Brasil.

MIXTURE OF BIOMASS TO ENERGY REUSE

Nozela, W. C.¹; Braz, C. E. M.²; Almeida, S.¹; Ribeiro, C. A.¹; Crespi, M. S.¹

¹Institute of Chemistry, Department of Analytical Chemistry - Unesp - Araraquara - SP - Brazil

²Institute of Chemistry, Department of Chemistry - Ufscar - São Carlos - SP - Brazil

wnozela@yahoo.com.br

ABSTRACT

Focusing on the reuse of the energy and aiming at the thermal and kinetic characterization of sewage sludge and its mixture, with pruning residues (50 wt%), it was used the Thermogravimetry. The kinetic study was elaborated from the local Isoconversional Integral Method in heating rates 10.0, 20.0 and 30.0 °C min⁻¹ at a temperature ranging from 219 °C to 386 °C at nitrogen atmosphere, in a flow of 100 ml min⁻¹. The average activation energy of sewage sludge sample revealed the value of 219 kJ mol⁻¹ and the mixture 161 kJ mol⁻¹, then supporting the incorporation of pruning residues in the sewage sludge. It was noticed during the degradation process, a remarkable increasing in activation energy that ranged from 20% to 70% conversion in the sewage sludge sample, and regarding the mixture, an almost linear behavior was observed during the decomposition reaction. There was no evidence of kinetic compensation effect in the performed studies. The evaluation of the thermal characteristics, as well as the kinetic study of the degradation of sewage sludge and its mixture with pruning residues, can lead to important insights and contribute to a better use of energy regarding the environmental issues.

Keywords: sanitary waste, pruning residues, mixture, kinetic

INTRODUCTION

The various types of waste generated daily in large centers are solid urban, agricultural, industrial, among others. They are constant objects of studies, as it was discussed a few years ago regarding their proper disposal and/or reuse. In this issue urban and industrial solid stand out for offering suitable conditions options for generating employment and income [1], as well as being excellent in energy recovering, avoiding environmental impacts due to pollution that they can cause to the environment.

Some solid wastes have been already used widely in power generation, such as agricultural waste, different types of wood and plant waste such as sugarcane [2]. These residues are also commonly

called biomass, which can replace fossil fuels in three forms, solid (briquettes, peletes, and char), liquid (ethanol and biodiesel) and gas (production of gas and biogas) [3]. The application of industrial and sanitary wastes as an alternative fuel in power cogeneration has been studied by several authors [4, 5].

The process of combining biomass with other wastes aimed at power generation has been studied for a long time as an alternative to prevent that the residues be disposed of in landfills. The combination of biomasses as pine, chestnut and eucalyptus sawdust, pulp waste, coffee husks and grape waste was studied by Gil et al. [6], indicating good results in obtaining energy.

The reactivity of the mixture between the pine sawdust and olive residue, via pyrolysis and combustion, became better due to the higher volatile content present in the olive residue, this thermal behavior was studied by Lajiji et al. [7]. A study on the thermal behavior of residues from sugarcane industry, such as bagasse, filter cake, and vinasse, in individual form and combinations of mixtures among themselves using Thermogravimetry under the N_2 , CO_2 , N_2/O_2 , and CO_2/O_2 atmosphere aiming energy reuse was also developed by Silva et al. [8]. They found higher levels of ash in the filter cake and vinasse (47 and 40%, respectively) compared to bagasse (5%). The vinasse, in turn, started to decompose at a lower temperature (160 °C versus 250 °C bagasse and filter cake) in atmospheres of synthetic air and CO_2/O_2 due to the absence of fibers in their structure. Since the mass loss events observed in steps at the following temperatures up to 150 °C, 310 °C and 500 °C relating to moisture, decomposition of hemicellulose and cellulose and lignin degradation, respectively. In the CO_2 atmosphere, the events occurred at higher temperatures for all samples.

The Knowledge of the physicochemical and biological characteristics, beyond the origin of different types of waste, guides us as the classification of the same and guides us as to its use. In this sense the study behavior during the process of degradation, combustion, and pyrolysis [9], it is necessary for a better reuse. Thermogravimetry (TG) is crucial for providing information in a simple, fast and reliable thermal and kinetic behavior of biomass for the energy recovery and the utilization of sewage sludge, reducing the possible environmental impact.

OBJECTIVE

The aim of this study was to determine the activation energy of the sewage sludge and their mixing samples with pruning residue regarding energy reuse using the local linear Integral Isoconversional Method based on interactive theorem for integral average value, analogous to the method of Wanjun-Donghua [10-11].

MATERIALS AND METHODS

The samples used in this study were selected from sewage sludge (SS) from the Sewage Treatment Station after thermal drying process at 300 °C, and urban waste prunings (UWP), both from the city of Araraquara/SP. The SS samples were collected at different points of a reservatory at the end of the process, and so, a representative sample of them was obtained after the mixture and dividing into quarters, according to the Techniques Law Brazilian Association (NBR 10007, 2004) [12]. The UWP sample was ground in a knife mill and dried in an oven at 60 °C for one week. The SS and

UWP samples were ground in a cryogenic mill SPEX 6800 to decrease in particle size in accordance with the operation program described in Table 1.

Table 1 - Operating Program used for cryogenic grinding of the samples

Milling cycles	2
Pre-freeze	2.0 min
Milling	1.0 min
Freezing between cycles	1.0 min

The SS sample was analyzed individually, and a mixture (1:1) of SS and UWP was prepared to result in the M sample.

For the kinetic study were used approximately 7 mg of the SS, UWP and M samples, using heating rates of 10.0, 20.0 and 30.0 °C min⁻¹, α-alumina crucible and temperature of 30 to 700 °C in a nitrogen atmosphere at a flow rate of 100ml min⁻¹.

The kinetic parameters, activation energy (E_a) and pre-exponential factor ($\ln A$), were obtained through the local linear Integral Isoconversional Method. This method is based on interactive theorem for integral average value, analogous to the method of Wanjun-Donghua, where the kinetics of the reactions of decomposition can be initially described by the differential Eq. 1, given by:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} f(\alpha) \quad (1)$$

Assuming that the parameters E_α , A_α , and the local heating rate β_α are constants in $[\alpha - \Delta\alpha, \alpha + \Delta\alpha]$, from Eq. 1, we can obtain that:

$$\Delta g(\alpha) = \int_{\alpha-\Delta\alpha}^{\alpha+\Delta\alpha} \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = \frac{A}{\beta} \int_{T_{\alpha-\Delta\alpha}}^{T_{\alpha+\Delta\alpha}} e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad (2)$$

where $\Delta g(\alpha) = g(\alpha + \Delta\alpha) - g(\alpha - \Delta\alpha)$ e $g'(\alpha) = 1/f(\alpha)$. The function g is known as an integral form of the kinetic model.

By applying the mean value theorem to the integral in Eq. 2,

$$\Delta g(\alpha) = \frac{A_\alpha}{\beta_\alpha} (T_{\alpha+\Delta\alpha} - T_{\alpha-\Delta\alpha}) e^{-\frac{E_\alpha}{R\tau_\alpha}} \quad (3)$$

For some τ_α in $[T_{\alpha-\Delta\alpha}, T_{\alpha+\Delta\alpha}]$. Rearranging Eq. 3 and applying logarithm lead to

$$\ln \left[\frac{\beta_\alpha}{\Delta T_\alpha (1+\gamma)} \right] = B_\alpha e^{-\frac{E_\alpha}{RT_\alpha}} \quad (4)$$

were $B_\alpha = \left[\frac{A_\alpha}{\Delta g(\alpha)} \right]$; since $\Delta g(\alpha)g'(\alpha)$ and $g'(\alpha) = 1/f(\alpha)$ we can obtain that:

$$A_{\alpha} \approx \frac{2\Delta\alpha e^{B\alpha}}{f(\alpha)} \quad (5)$$

For a given conversion and a series of $n \geq 3$ non-isothermal experiments carried out at different heating rates $\beta_{\alpha,i}, i = 1, 2, \dots, n$, the Eq. 4 can be used to develop a local linear integral isoconversional method.

For the Proximate Analysis (moisture, organics, fixed carbon and ash contents) it was used approximately 10 mg of the SS, UWP and M samples at a heating rate of $50 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ to $110 \text{ }^{\circ}\text{C}$, the CO_2 atmosphere at a flow rate of 130 ml min^{-1} . It was followed by an isotherm of 15 min and new heating at $50 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ to $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Then another 30 minutes isotherm was applied, and there was an exchange of atmosphere to synthetic air during this isotherm, ending with heating [13].

The equipment used for both analyses, the kinetic study, and Proximate Analysis was the TG-DTA simultaneously, SDT-2960 from TA Instruments.

The determination of the High Heat Value (HHV) of the SS, UWP and M samples was performed in a calorimetric bomb from Parr Instrument Company, Model 1341 Plain Jacket, using approximately 400 mg of each sample mixed with 400mg of benzoic acid.

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows DTG curves for the SS sample in the heating rates $10.0, 20.0$ and $30.0 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ in a nitrogen atmosphere. The interval of the temperature for the kinetic study of the SS sample was selected between 210 and 390°C .

Fig. 1 - DTG curves of sample SS in nitrogen atmosphere, heating rate $10.0, 20.0$ and $30.0^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$

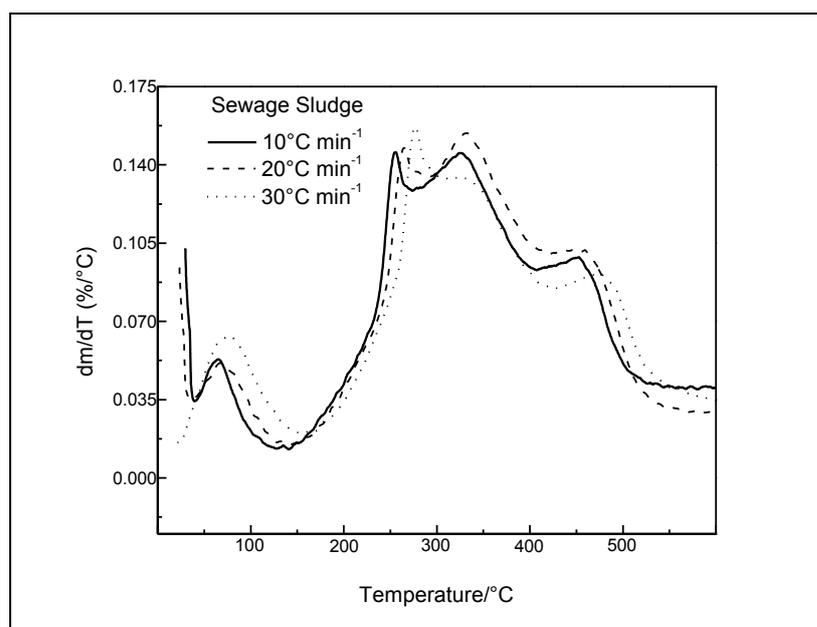


Figure 2 presents the DTG curves for Sample M in the heating rates 10.0, 20.0 and 30.0 °C min⁻¹ in a nitrogen atmosphere. The temperature interval for the kinetic study of the M sample was selected between 240 and 390°C.

Fig. 2 - DTG curves of sample M in nitrogen atmosphere, heating rate 10.0, 20.0 and 30.0 °C min⁻¹

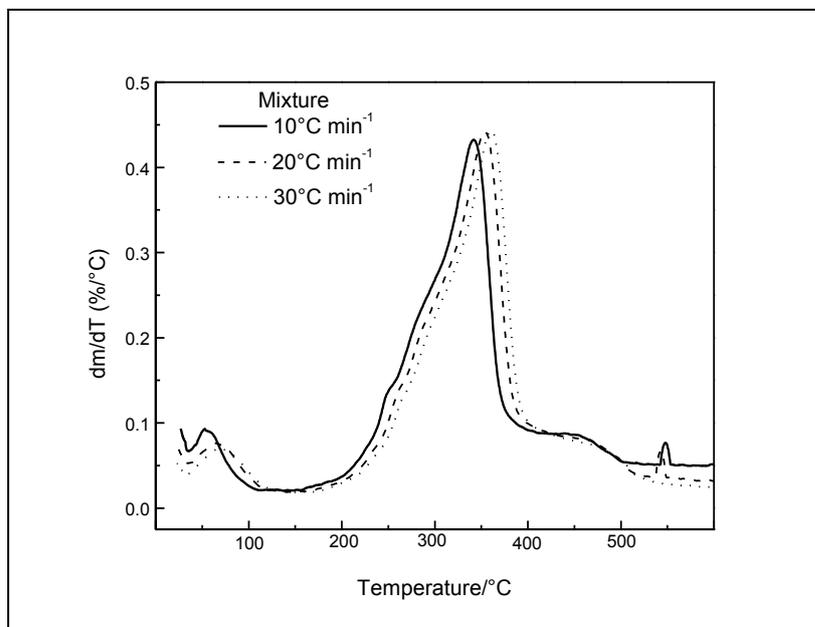
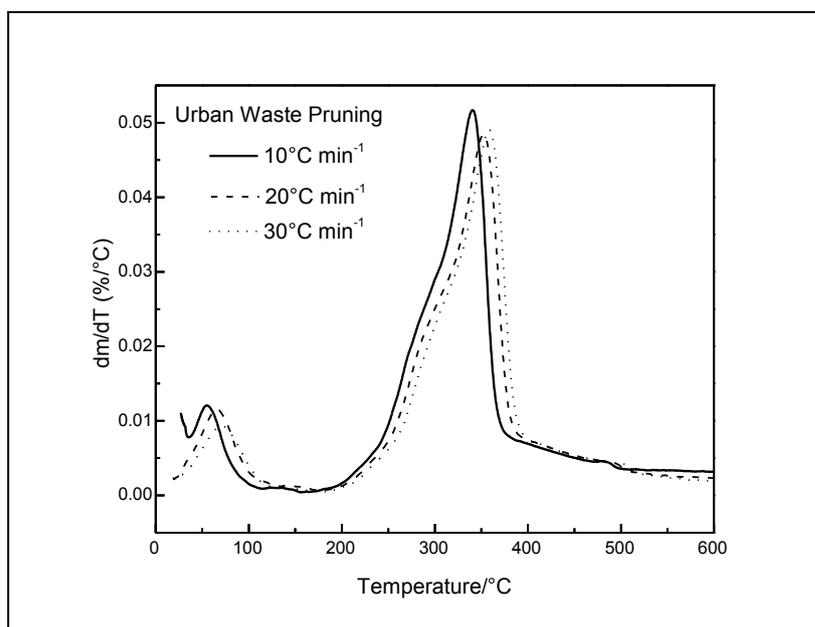


Figure 3 presents the DTG curves for the UWP sample in the heating rates 10.0, 20.0 and 30.0°C min⁻¹ in a nitrogen atmosphere. The temperature interval for the kinetic study of the UWP sample was selected between 250 and 360 °C.

Fig. 3 - DTG curves of sample UWP in nitrogen atmosphere, heating rate 10.0, 20.0 and 30.0°Cmin⁻¹



These intervals were correlated with the (α) degree conversion, which values were comprised between 5% and 95% of the reaction occurrence. Then they were determined for the kinetic parameters E_a and $\ln A$ according to the local linear Integral Isoconversional Method.

The average values referent to the E_a of the SS, UWP, and M samples are, respectively, 219, 184 and 161 kJ mol⁻¹. The smaller E_a value of M can be attributed to the presence of pruning residues in the sample, favoring the thermal reactivity, as this material has a high content of volatile organic [14] and that the released heat during the reaction contributes for the decreasing of the activation energy.

The obtained variation for the E_a for the SS sample was 138 to 261 kJ mol⁻¹ whereas for the M sample was 107 to 175 kJ mol⁻¹. A kinetic study in the non-steady state for the calculation of E_a by TG evaluating the thermochemical and thermocatalytic processes of sewage sludge, using the mathematical model "Model-free kinetics" applying isoconversional techniques, found the values from 58 to 109 kJ mol⁻¹ in the conversion interval of 40 to 80% [15]. Values between 30 and 161 kJ mol⁻¹ were determined by a conversion interval from 10 to 80% applying the Kissinger-Akahira-Sunose method [16].

A mixture of 50% of the mass of sewage sludge and sugar cane bagasse showed the E_a average of 155 kJ mol⁻¹. However, only the sludge presented 137 kJ mol⁻¹, probably due to the digestion process underwent by this residue during sewage treatment, once that this process is anaerobic [13] and the treatment of sewage sample of this study originates from the aerobic system formed by aeration ponds then settling pond.

Table 2 shows the data for immediate analysis for SS, UWP and M samples. A content of 54.96% of volatile carbon in M sample and 40.1% in the SS sample were determined. The sewage sludge from the city of Lodz in Poland and São Bento do Sul, Santa Catarina/Brazil showed volatile carbon contents slightly higher, 44.6%, [17] and 43.3% [18]. For similar samples were found to UWP volatile carbon content of 74.9% [19] and 78.7% [20] straw of corn, suggesting compatibility between them.

Table 2 - Properties of the samples of Sewage Sludge, Urban Waste Pruning and Mixture

	SS	UWP	M
Moisture	5.74%	6.86%	5.93%
Volatile Carbon	40.1%	67.69%	54.96%
Fixed Carbon	11.01%	21.55%	16.75%
Ash	43.15%	3.90%	22.36%

Figure 4 shows the correlation between E_a and degree of conversion for the SS, UWP and M sample. A significant growth of E_a which can be observed from 20% to 70% degree of conversion, in the SS sample, showing that there is a complexity in the reaction constituents because of the sample type, multiple reactions may occur. While the UWP and M sample showed no major changes to E_a , remaining constant around 184 and 161 kJ mol⁻¹, respectively. This behavior is probably due to the simplest reactions because of the higher amount of volatile material present in the waste pruning, and so there is no evidence of kinetic compensation effect throughout this sample decomposition reaction because for the simple reactions that occurred in the process.

Fig. 4 - Relationship between E_a and for the samples SS, M and UWP

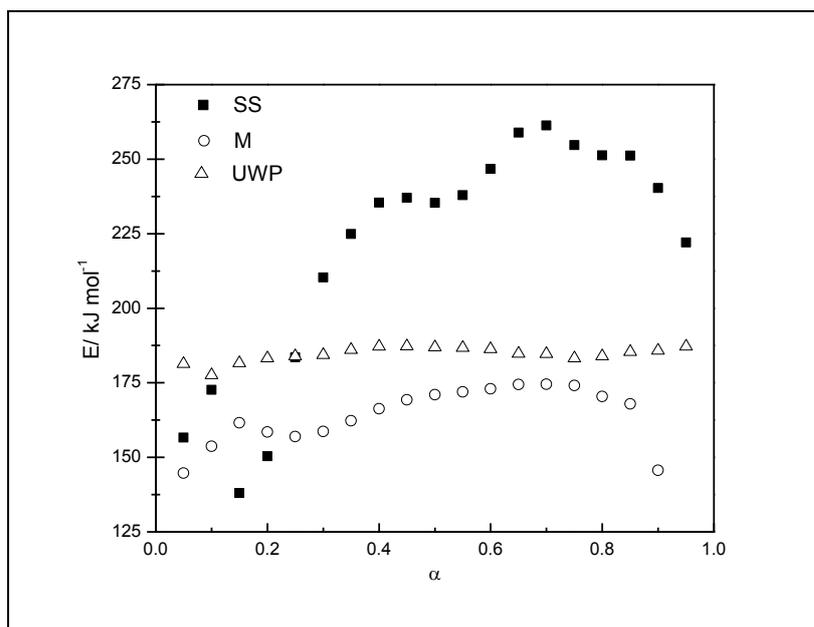
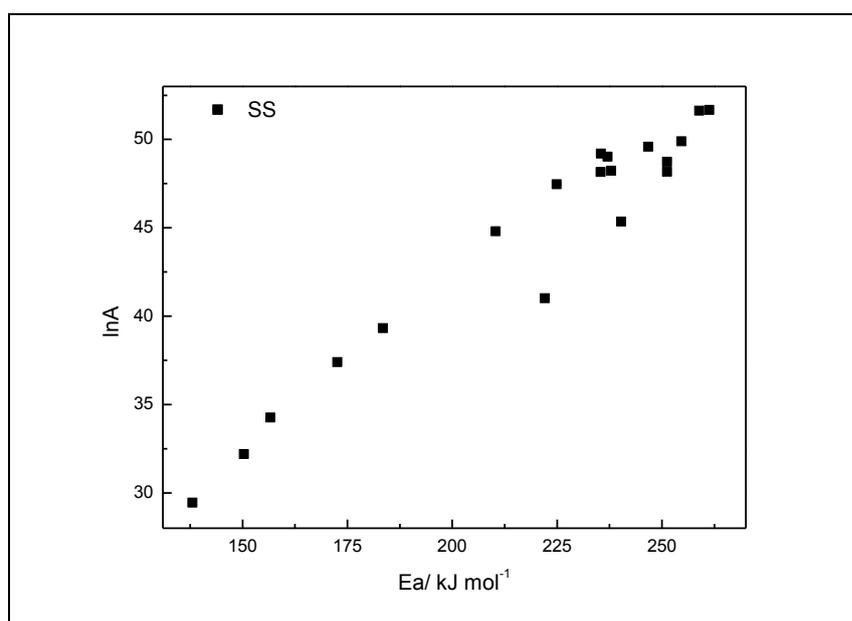


Figure 5 shows the correlation between $\ln A$ and E_a for the SS sample. A kinetic compensation effect can be partially evidenced in the interval of E_a between 135 and 237 kJ mol⁻¹, equivalent from 20 to 70% of conversion grade of the SS sample by the linearity between E_a and $\ln A$. Similar behavior with manure samples from landfill in São Carlos/SP - Brazil was also observed by Almeida et al. [21] In this decomposition interval was observed simple and posterior reactions to this interval, by the complexity of the sample is observed the existence of parallel reactions with different mechanisms [22].

Fig. 5 - Relationship between $\ln A$ and E_a for the samples SS



The HHV given to the SS, UWP and M samples are shown in Table 3. The high calorific power of the mixture, 20.36 kJ g⁻¹, in comparison with pure samples, can be explained by the synergism occurred between the SS and UWP samples. It may confirm the data referent to activation energy, the incorporation of pruning waste in sewage sludge favored thermal behavior of the mixture, with a low activation energy and high calorific power, which makes this an interesting mix in the reuse process.

Table 3 - HHV determined for samples SS, UWP and M

	SS	UWP	M
HHV/kJ g ⁻¹	15.63	13.72	20.36

CONCLUSION

The kinetic parameters applied from the TG showed that the sludge samples sewage and urban pruning residue have a high activation energy, showing be more interesting the incorporation of pruning residues for the energetic point of view. The calorific value of this mixture also showed this fact due to the heat released during the decomposition process, showing a synergism between the samples of sewage sludge and urban waste pruning.

The organic carbon contents found in the mixture contributed to confirm the kinetic energy data and calorific power.

The adopted isoconversional method proved to be an effective strategy for providing concrete benefits of sample degradation kinetics and contributed to the implementation of these waste in the energy recovery, minimizing the environmental impacts of improper disposal of them.

ACKNOWLEDGMENT

Department Water and Sewage Autonomous Araraquara
Chemistry Institute - Unesp Araraquara

REFERENCES

1. Borowski HC, Silveira JL, Ebinuma CD, Ferreira ED. Análise de um modelo de co-geração a partir de resíduos sólidos urbanos. Rev Tec. 2002; 23: 26-27.
2. Botão SG; Lacava PM. Uso do bagaço de cana-de-açúcar para co-geração de energia elétrica no Estado de São Paulo e a comercialização do excedente da energia gerada. Rev Biosci. 2003; 9: 17-37.
3. Kol MP, Hoi WK. Sustainable biomass production for energy in Malaysia. Biomass and Bioenergy. 2003; 25: 517-529.
4. De Sena RF. Avaliação da biomassa obtida pela otimização da flotação de efluentes da industria de carnes para geração de energia. 2005. 94 f. Dissertação de Mestrado. Universidade federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2005.

5. Sanger M, Werther J, Ogada J. NO_x and N₂O emission characteristics from fluidized bed combustion of semi-dried municipal sewage sludge. *Fuel*. 2001; 80: 167-177.
6. Gil MV, Oulego P, Casal MD, Pevida C, Pis JJ, Rubiera F. Mechanical durability and combustion characteristics of peletes from biomass blends. *Bioresour Technology*. 2010; 101: 8859-8867.
7. Lajiji M, Limousy L, Jeguirim M. Physico-chemical properties and thermal degradation characteristics of agropelletes from olive mill by-products/sawdust blends. *Fuel Process Technol*. 2014; 1126: 215-221.
8. Silva DR, Crespi MS, Crnkovic PCGM, Ribeiro CA. Pyrolysis, combustion and oxy-combustion studies of sugarcane industry wastes and its blends. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2015; 121: 309-318.
9. Zheng G, Kozinski JA. Thermal events occurring during the combustion of biomass residue. *Fuel*. 2000; 79: 181-192.
10. Wanjun T, Donghua C. An integral method to determine variation in activation energy with the extent of conversion. *Thermochim Acta*. 2005; 433(1-2):72-6.
11. Torquato LDM, Braz CEM, Ribeiro CA, Capela JMV, Crespi MS. Kinetic study of the co-firing of bagasse-sludge blends. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2015; 121: 499-507.
12. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10.007 - amostragem de resíduos sólidos. Rio de Janeiro. 2004.
13. Torquato LDM, Crnkovic PM, Crespi MS, Ribeiro, C.A. New approach for proximate analysis by thermogravimetry using CO₂ atmosphere. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2017; 128: 1-14.
14. Chiang KY, Chien KL, Lu CH. Characterization and comparison of biomass produced from various sources: suggestions for selection of pretreatment technologies in biomass-to-energy. *Appl. Energy*. 2012; 100: 164-171.
15. Pedroza MM. Bio-óleo e biogás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo. 2011. 236f. Tese doutorado em engenharia química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 2011.

16. Magdziarz A, Wilk M. Thermal characteristics of the combustion process of biomass and sewage sludge. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2013; 114: 519-529.
17. Nowicki L, Anteck A, Bedyk T, Stolarek P, Ledakowicz S. The Kinetics of gasification of char derived from sewage sludge. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2011; 104: 693-700.
18. Borges F, Sellin N, Medeiros SHW. Caracterização e avaliação de lodos de efluentes sanitário e industrial como biomassa na geração de energia. *Ciência e Engenharia*. 2008; 17: 27-32.
19. Kumar A, Wang L, Dzenis YA, Jones DD, Hanna MA. Thermogravimetric characterization of corn stover as gasification and pyrolysis feedstock, *Biomass and Bioenergy*. 2008; 32: 460-467.
20. Demirbas A. Calculation of higher heating values of biomass fuels. *Fuel*. 1997; 76: 431-434.
21. Almeida S, Lima EM, Crespi MS, Ribeiro CA, Schalch V. Kinetic studies of urban solid residues and leachate from sanitary landfill. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2009; 97: 529-533.
22. Vyazovkin S, Burnham AK, Criado JM, Peres-Maqueda LA, Popescu C, Sbirrazzuoli N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochimica Acta*. 2011; 520: 1-19.

O artigo intitulado “Kinetic study of the energetic reuse from torrefied sewage sludge and urban pruning blends” publicado no Journal of Thermal Analysis and Calorimetry no ano de 2018 encontra-se a seguir. Esse trabalho foi apresentado em forma oral no Mediterranean Conference on Calorimetry and Thermal Analysis (MEDICTA), realizado em setembro de 2017 em Loano/SV, Itália.

Kinetic study of the energetic reuse from torrefied sewage sludge and urban pruning blends

Nozela, W. C.^{a,*}, Nozela, C. F. V.^a, Silva, F. R.^a, Dias, D. S.^a, Almeida, S.^a, Ribeiro, C. A.^a, Crespi, M. S.^a

^aDepartment of Analytical Chemistry, Chemistry Institute, Sao Paulo State University

Rua Prof. Francisco Degni 55, 14800-060 Araraquara/SP, Brasil

*wnozela@yahoo.com.br, +55 16 99725-6964

0000-0003-4043-9758

Abstract

Disposal of solid waste demand a high cost and cause significant environmental impacts. However, this waste can be converted in fuels by thermochemical processes due to the high content of the volatile material and be reuse to energy production. This study evaluated the obtaining of renewable energy from solid waste such sewage sludge, urban pruning and a blend composed of 50% urban pruning and 50% sewage sludge, after subjecting the samples to a torrefaction at 260°C. The experiments were carried out using approximately 7 mg of each sample, nitrogen atmosphere, different heating rates (5, 10 and 20 °C min⁻¹) and the temperature ranged from room temperature to 700 °C in simultaneous TG-DTA. For the determination of kinetic parameters, a Local Linear Integral Isoconversional Method analogous to the Wanjun-Donghua Method was used. From approximate and ultimate analysis, the Higher Heating Values of the samples were determinate. The results indicated that the blend presented a reduction in the moisture content (5.93% to 3.68%), 50% in volume and 31.8% in mass. Moreover, the sample became more hydrophobic because it incorporated 33.8% less humidity after torrefaction. The Higher Heating Value increased from 20.36 to 32.15 MJ kg⁻¹. The kinetic study showed that the average activation energy of the blend (138 kJ mol⁻¹) was lower than the individual samples due to the synergism effect between them. The blend showed to be renewable fuel, besides minimizes environmental impacts and giving a noble destiny to the waste.

Keywords: Renewable energy, Energetic reuse, Waste, Torrefaction

Introduction

Energy sources from fossil fuels cause significant environmental impacts, such as air pollution and the greenhouse effect. These sources tend to run out and need to be replaced. Renewable energy sources are on the rise because they reduce our dependence on fossil fuel consumption and still protect the environment [1]. Previous studies indicate that some types of plants and residues for the

generation of energy, such as sugarcane, corn husk, rice husk, miscanthus or sewage sludge [2, 3] have been used to replace the non-renewable sources.

The Brazilian Standard of the Brazilian Association of Technical Standards ABNT NBR 10.004 of 2004 classifies solid wastes as Hazardous (class I) and Non-Hazardous (class II), which the latter was being subdivided into Non-Inert (class IIA) and Inert (class IIB) [4]. The daily generation of various types of waste requires correct disposal and destination and demands a high cost for its solution. An alternative approach to waste disposal is the landfill. However, according to Federal Law No. 12,305 / 2010 [5] from Brazil, waste must be reused and recovered in order to generate employment and income in the country [6]. The energetic reuse of waste is an option supported by the law.

Biomass is one of the sources of energy generation, with the greatest potential for growth in the coming years and is gaining prominence in the world scenario. Currently, biomass is part of the fourth largest source of energy in the world, which represents an approximately 15% of the energy matrix. However, this percentage rises to 38% in developing countries [7]. Interestingly, it is possible to obtain electric energy and biofuel from the biomass [8]. According to the United Nations Framework Convention on Climate Change [9], biomass is the non-fossilized organic matter from plants, animals and microorganisms; thus also includes sewage sludge. For this reason the numbers of jobs using biomass grow considerably every year. In addition to the energy potential as biomass, sewage sludge of origin anaerobic, both sanitary and industrial as well as citrus industry, presents a viable alternative for biological production of hydrogen gas [10, 11], mainly because it is considered a fuel derived from energy clean, renewable and energetically better than the fossil fuels usually used. Besides the generation of hydrogen gas, the anaerobic digestion also generates methane gas, and it is possible to be carried out with all organic compounds, including with sewage sludge, however, it is essential to elucidate that the production of biogas depends on the use of easily readily biodegradable inputs, because it is a very delicate process, it needs operational control in the biodigester with specific conditions of detention time, temperature, pH, toxicity, which can compromise the equilibrium of complex metabolic reactions of at least three groups of microorganisms: acidogenic, acetogenetic and methanogenic, and when this equilibrium is affected there may be an increase in the production of volatile acids, decrease in the pH of the medium, inhibition of methanogenic bacteria and consequently the end of methane gas production [12, 13]. Regarding sewage sludge, part of the organic matter is absorbed and converted in part of the microbial biomass, which is composed mainly of biological solids [14].

Australia has a production of sewage sludge in dry mass of about 250 thousand tons per year whereas Brazil and China produce 220 and 3700 thousand tons, respectively [15, 16]. In general, this waste is disposed of in a landfill, agriculture, incineration or the ocean [17].

Pyrolysis is a thermochemical conversion process applied to the energy reuse of biomass or waste. This process can be presented in three forms of fuel: 1) solid (briquette, peletes, and char), 2) liquid (ethanol and biodiesel), and 3) gaseous (gas and biogas production) [18]. These fuels can replace the demand for fossil fuels, minimizing some of the environmental impacts caused by inadequate disposal of waste from human activities, such as sewage sludge and urban pruning.

In the past years, the application of industrial and sanitary waste as alternative fuel in the co-generation of energy has been studied by several authors. A study on the behavior of sewage sludge pyrolysis by thermogravimetry-infrared (TG-FTIR) spectroscopy and differential scanning calorimetry (DSC) using a tubular pyrolyzer to evaluate the product distribution was performed by Gao *et al* [15]. In these studies, the activation energy (E_a) were ranged from 48 to 82 kJ mol⁻¹ and the main gases identified were CH₄, CO₂, CO and volatile organic compounds such as aldehydes, acids, alcohols, and phenols. In fast pyrolysis of sewage sludge, the liquid fraction content (tar) of the fuel generated in the pyrolysis process at 500 °C was 46.14%.

The studies of biomass mixture for energy reuse have shown to be promising. Gil *et al* [19] carried out studies of the production of biofuels from peletes of mixtures of biomass from plants, such as pine tree, chestnut and eucalyptus sawdust, cellulose residues, coffee husks, and residues of grapes using thermogravimetry analysis. In this study, the peletes of chestnut and pine trees presented greater durability, and the combustion profiles of the peletes of the mixtures presented similarities with the individual samples.

A kinetic study with sewage sludge, sugarcane bagasse and its mixture in two proportions (25-75% and 50-50%) during the co-combustion process for power generation was carried out by Torquato *et al* [20]. This study demonstrated that the kinetic combustion process of all the matrices tested did not show significant variations in E_a during the beginning of organic matter degradation up to 70% of the degree of conversion. After this point, an increase in energy was observed for the bagasse and the two blends, however, a decay of energy was observed in the sludge. At low heating ratios with this same behavior was observed, but with higher E_a values.

A study on the energy reuse of waste from sewage sludge to urban pruning waste, as well as its mixture, was carried out by Nozela *et al* [21]. This group shows that the sewage sludge presented an E_a of 219 kJ mol⁻¹, whereas the mixture at 50% by mass of sludge and pruning results in an E_a of 161 kJ mol⁻¹. In addition, the mixture presented a higher heating value than sludge, 20.36 kJ g⁻¹ and 15.63 kJ g⁻¹, respectively. This best feature presented for the mixture was attributed to the synergism effect, where this sample presented its characteristics with independent behavior to the individual samples.

The torrefaction is partial pyrolysis carried out at a low temperature, generally between 200 and 300 °C, in an inert atmosphere [22]. Within a low heating ratio, the torrefaction aims to increase the yield of the solid product [23]. During this process, the biomass loses moisture and volatile materials, reducing the mass of the sample and preserving the energy content mainly in the solid fraction [24]. Moreover, after the torrefaction the product generated has a hydrophobic character, which facilitates the storage and transport of the product [25, 26], characteristics indicated for the production of a solid fuel, moreover, the product itself can generate the energy expended in the process, which makes torrefaction more advantageous in the face of anaerobic digestion.

The knowledge of the energy properties of the different types of waste is necessary for better reuse of the same. In this sense, the objective of this study was to evaluate the energetic properties, such as Higher Heating Value (HHV), ignition temperature besides E_a , as well as other important parameters,

from waste such urban pruning, sewage sludge and a blend composed of 50% of each waste, after torrefaction at 260°C in order to obtain renewable energy.

Materials and methods

One sample used in the present work was selected from the sewage sludge from the Wastewater Treatment Plant (Araraquara/SP, Brazil), after a thermal drying process at 300 °C, and it was called DS. Another sample was the urban pruning residue from the same city, and it was called UP. This sample was ground in a knife mill and oven dried at 60 °C for one week. The samples DS and UP were pre-homogenized, they were arranged on a table forming a circle, and they were quartered as follows: they were divided into four equal parts, and two opposite parts were selected to constitute a new sample and discarded the parts remaining. The selected parts were homogenized and quartered again until the desired volume was obtained according to the Brazilian Standard of ABNT NBR 10,007/2004 [27]. The DS and UP samples were ground in a cryogenic mill SPEX 6800, to reduce the granulometry. After the cryogenic milling, the third sample with 50% by mass of DS and UP was prepared, and it was called blend (B).

The DS, UP and B samples were peleteized applying a pressure of 3 tons in a hydraulic press. For B, a compaction test was performed, where three aliquots of 1 gram had their volumes measured before and after peleteization. Subsequently, DS, UP and B samples were torrefied in EDG-EDGCON 5P model FV-2 muffle furnace from EDG Equipamentos e Controles Ltda (São Carlos, Brazil) at the heating rate of 10 °C min⁻¹ from room temperature to reach 260 °C followed by an isotherm of 60 minutes in a static air atmosphere [28].

The Proximate Analysis was used to determine moisture content, volatile material, fixed carbon, and ash. Approximately 10 mg of each sample was used as heating rate of 50 °C min⁻¹ at room temperature to reach the temperature of 110 °C and CO₂ atmosphere, gas flow of 130 ml min⁻¹, followed by a 15 minutes isotherm and new heating at 50 °C min⁻¹ to reach the temperature of 600 °C, and 30 minutes of isotherm was applied, and the atmosphere was changed to synthetic air during this isotherm, ending with heating [29].

Ultimate Analysis was used to determine the carbon, hydrogen, nitrogen, sulfur and oxygen contents, and the H/C and O/C ratios were obtained from these contents. The levels of carbon, hydrogen, nitrogen, and sulfur were determined by combustion and oxygen by pyrolysis. Approximately 1.5 mg of each sample was used in a CHNS/O 2400 series II elemental analyzer (Perkin Elmer, Waltham, MA).

The HHV of the samples was obtained using approximately 800 mg from the complete combustion according to standards ASTM E7 and NBR 8633 in a 2901EB calorimeter pump (Parr Instrument Company, Moline, IL).

In order to determine the ignition temperature, approximately 7 mg of each sample were subjected to a heating rate of 20 °C min⁻¹ from room temperature to 400 °C and flow of 100 ml min⁻¹ in two distinct atmospheres: synthetic air and nitrogen. The ignition temperature is the temperature at which the exothermic reactions begin, and the process becomes self-sustaining [30]. This parameter can be obtained using thermogravimetry and infers an estimate of the flammability of fuel in a thermal

process, the higher the amount of volatile organic compounds present in this, the lower its ignition temperature [31].

For the kinetic study, approximately 7 mg of each sample was used, using heating ratios of 5, 10 and 20 °C min⁻¹, from 25 to 700 °C, α -alumina crucible under a nitrogen atmosphere at a flow rate of 100 ml min⁻¹. The acquisition of the kinetic parameters, E_a and $\ln A$, was obtained by the Integral Isoconversional Local Method analogous to the Wanjun-Donghua Method [20, 32]. This method is based on interactive theorem for integral average value, analogous to the method of Wanjun-Donghua, where the kinetics of the reactions of decomposition can be initially described by the differential Eq. (1), given by:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} f(\alpha) \quad (1)$$

Assuming that the parameters E_α , A_α , and the local heating rate β_α are constants in $[\alpha - \Delta\alpha, \alpha + \Delta\alpha]$, from Eq. 1, we can obtain that:

$$\Delta g(\alpha) = \int_{\alpha-\Delta\alpha}^{\alpha+\Delta\alpha} \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = \frac{A}{\beta} \int_{T_{\alpha-\Delta\alpha}}^{T_{\alpha+\Delta\alpha}} e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad (2)$$

where $\Delta g(\alpha) = g(\alpha + \Delta\alpha) - g(\alpha - \Delta\alpha)$ e $g'(\alpha) = 1/f(\alpha)$. The function g is known as an integral form of the kinetic model.

By applying the mean value theorem to the integral in Eq. 2,

$$\Delta g(\alpha) = \frac{A_\alpha}{\beta_\alpha} (T_{\alpha+\Delta\alpha} - T_{\alpha-\Delta\alpha}) e^{-\frac{E_\alpha}{R\tau_\alpha}} \quad (3)$$

For some τ_α in $[T_{\alpha-\Delta\alpha}, T_{\alpha+\Delta\alpha}]$. Rearranging Eq. 3 and applying logarithm lead to

$$\ln \left[\frac{\beta_\alpha}{\Delta g(\alpha)} \right] = B_\alpha e^{-\frac{E_\alpha}{R\tau_\alpha}} \quad (4)$$

were $B_\alpha = \left[\frac{A_\alpha}{\Delta g(\alpha)} \right]$; since $\Delta g(\alpha)g'(\alpha)$ and $g'(\alpha) = 1/f(\alpha)$ we can obtain that:

$$A_\alpha \approx \frac{2\Delta\alpha e^{B_\alpha}}{f(\alpha)} \quad (5)$$

For a given conversion and a series of $n \geq 3$ non-isothermal experiments carried out at different heating rates $\beta_{\alpha,i}$, $i = 1, 2, \dots, n$, the Eq. 4 can be used to develop a local linear integral isoconversional method.

The equipment used for Ultimate Analysis, Ignition Temperature and Kinetic Study was the simultaneous TG-DTA, model SDT-2960 (TA Instruments, New Castle, DE).

Hygroscopicity test was also performed only on B sample in Climatic Chamber model CC 500-UR (Terroni Scientific Equipments, São Carlos, Brazil). For this test, three peletes of 1 gram of the sample, before and after torrefaction, were submitted to a climatic chamber for 1 week at 25 °C and 70% relative humidity. At the end of this period, the masses of the peletes were measured.

Results and discussion

Table 1 shows the values for the ultimate, proximate, HHV and ignition temperature before and after the torrefaction. The values obtained in the ultimate and proximate analyzes for B sample present intermediate values of the individual samples from both the DS and UP.

Table 1 - Data concerning the ultimate, proximate, HHV and ignition temperature analysis, before and after torrefaction, for DS, UP and B samples

	Torrefaction					
	Before			After		
	DS	UP	B	DS	UP	B
Proximate Analysis/%						
Moisture	5.74	6.86	5.93	2.23	3.26	3.68
Volatile Material	40.10	67.69	54.96	29.81	47.14	34.95
Fixed Carbon	11.01	21.55	16.75	14.87	46.70	28.39
Ash	43.15	3.9	22.36	53.09	2.90	32.98
Ultimate Analysis/%						
C	28.46	44.58	37.46	28.26	62.01	40.88
H	4.57	5.78	5.35	3.41	5.09	3.94
S	-	-	-	3.81	1.79	2.82
N	1.69	<0	0.79	2.51	0.77	1.58
Cl	-	-	-	-	-	-
O	16.39	38.88	28.11	18.36	26.08	23.00
H/C	0.161	0.130	0.143	0.121	0.082	0.096
H/C ^a	1.314	1.732	1.560	1.412	1.095	1.296
O/C	0.576	0.872	0.750	0.650	0.421	0.563
HHV/MJ kg ⁻¹	15.63	13.72	20.36	26.62	22.98	32.15
Ignition Temperature/°C	250	260	235	252	241	249

$$\frac{a^H}{c} = 1.4125x \frac{O}{c} + 0.5004 \text{ [33]}$$

The torrefaction at 260 °C showed improvement in some parameters that directly influence the energetic conditions of the samples, especially in the blend 50% m/m, where there were reduction in the moisture content from 5.93% to 3.68% and oxygen from 28.11% to 23.00%, which also led to a reduction in the H/C and O/C ratios of 1.560 to 1.296 and 0.750 to 0.563, respectively.

Torquato *et al* [20] found for a mixture of 50% by mass of sludge and bagasse, moisture content was 6.9%, volatile materials 62.7%, fixed carbon 14.5%, ash 15.9% %, carbon of 41.72%, hydrogen of 5.76%, and oxygen of 34.24%, these parameters are critical elements involved in ignition initiation, in addition, the lower oxygen content indicates lower thermal reactivity. The authors also found a value of ignition temperature of sugarcane bagasse of 250 °C; this value was slightly higher than B sample, 249 °C, which suggests that the beginning of the process of volatilization of B sample is smaller when compared to other biomasses already known as fuel. However, this mixture was not submitted to torrefaction.

The HHV for the B sample determined after the torrefaction was 32.15 MJ kg⁻¹, which is an increase of 57.9%. B sample showed a similar behavior before and after torrefaction; this value was higher than the individual samples. This behavior indicates the possibility of a synergistic effect that occurs between the DS and UP samples during the formation of B. Moreover B presented an energy characteristic of HHV more appropriate for energy reuse since it was superior to coal that is approximately 25.00 MJ kg⁻¹. The HHV of 20.43 MJ kg⁻¹ for the sewage sludge was determined by Jayaraman e Gokalp [3].

Figure 1 shows the TG/DTG curves for the DS, UP and B samples torrefied in the heating rates 5, 10 and 20 °C min⁻¹ under a nitrogen atmosphere. The temperature ranges selected for the kinetic study for the DS sample was between 235 and 270 °C, for the UP sample was between 300 and 365°C and for B sample was between 178 and 318°C.

The TG/DTG curves of figure 1a and 1b shows thermal stability at 152 °C for DS and the loss of mass to this temperature relative to moisture of 3.04%, a loss of mass 26.50% between 152 and 552 °C was observed, this degradation occurred in three successive events and is referring to organic matter. There was degradation between 552 and 700 °C, due to the presence of carbonates in the sample [34]. And this was confirmed after a bench test in which hydrochloric acid was added to a portion of the sample obtained after it was heated to 550 °C and then the presence of carbonate was proved by the release of air from this sample.

Figures 1b-c show that the UP and B samples presented thermal stability at 173 and 176 °C, respectively, and the relative moisture loss was 4.45 and 4.06%, relative to the degradation of organic matter was 39.03 and 33.94% until to reach temperatures of 525 and 541 °C, these mass losses occur in three and two successive events.

Loss of mass due to degradation of organic matter from 54.5% to 520 °C and ash of 38% with sewage sludge also from the city of Araraquara were found by Capana *et al.* [34]. However, data regarding this experiment were performed in an oxidizing atmosphere. Ischiam *et al.* [35] determined loss of mass in a sludge sample up to 600 °C of 51.8% and remaining ash after 1000 °C of 38.6%.

From the temperature intervals selected, the correlation of these with the degree of conversion (α) between 5% and 95% of the occurrence of the reaction was established. Then, the kinetic parameters E_a and $\ln A$ were determined according to the Integral Isoconversional Local Method.

The integral isoconversional local method applied in the kinetic study showed that the average value for E_a of DS, UP and B samples were 198, 198 and 138 kJ mol⁻¹. The experimental value determined from E_a for B was lower than DS and UP, also due to the synergism effect, which favored

the thermal reactivity of the sample and the heat released during the decomposition reaction of the organic matter, which contributed to a decrease in E_a . It indicates that B sample needs less energy to initiate and maintain the organic matter degradation reaction. Torquato *et al* [20] was found that in the case of sewage sludge, sugarcane bagasse, and a mixture of 50% of these samples, an E_a of $136.98 \text{ kJ mol}^{-1}$, $116.7 \text{ kJ mol}^{-1}$, and $155.02 \text{ kJ mol}^{-1}$. In this case, there was no synergism because the value obtained for E_a was higher than the individual samples.

Fig. 1 - TG/DTG curves for the (a) DS, (b) UP and (c) B samples torrefied under nitrogen atmosphere at heating ratios 5, 10 and 20 °C min^{-1}

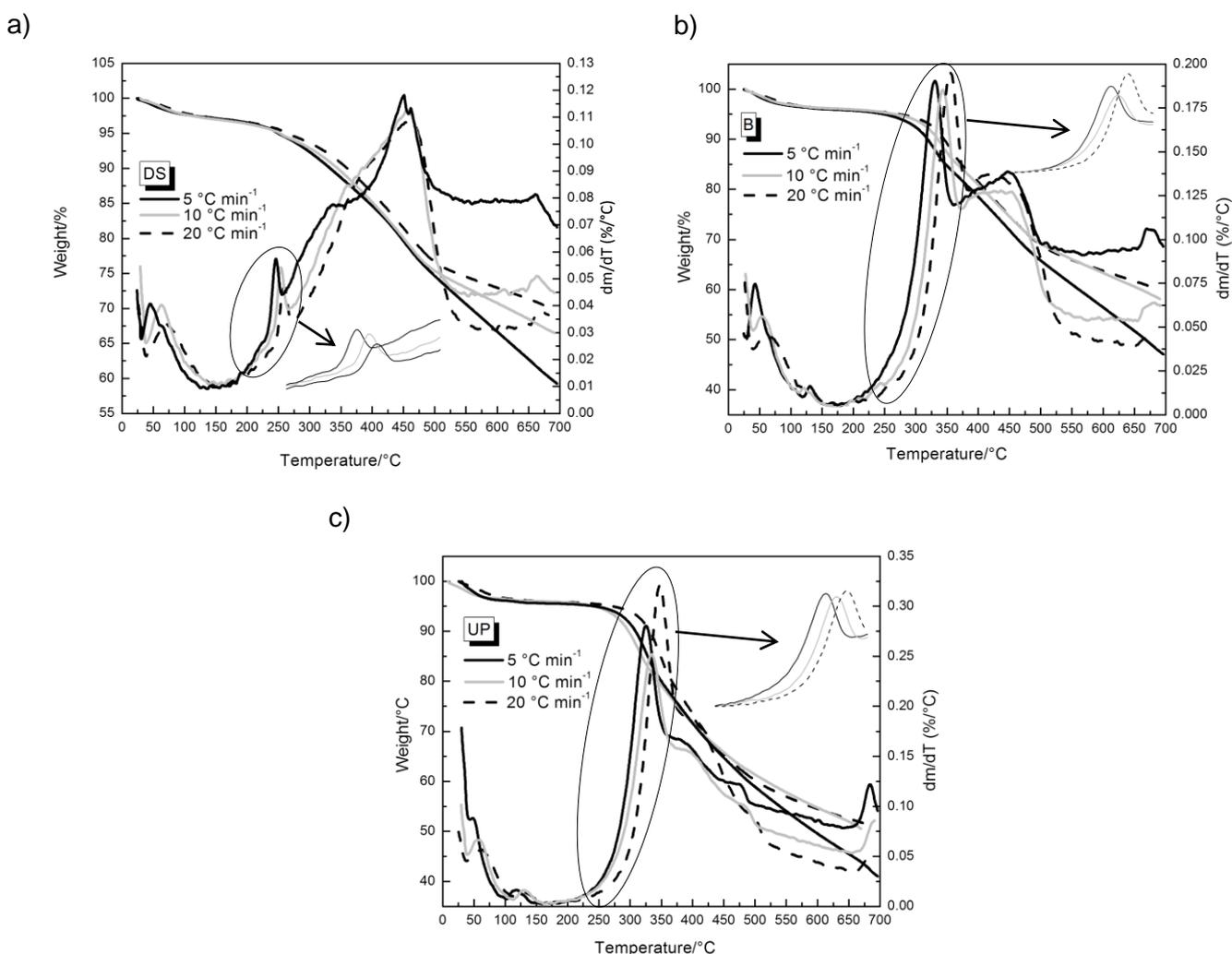


Figure 2 was obtained from the experimental values and establishes the relation between E_a and the degree of conversion for the DS, UP and B samples. The E_a of the DS sample decreases with the reaction, that is, the sample it requires higher energy to initiate the reaction and as the reaction follows requires lower energy to maintain the reaction. It may be due to the possible occurrence of catalytic reaction because of the presence of metallic compounds in the sample, and for the UP sample, a significant increase was observed in E_a with the evolution of the reaction. This growth indicates the occurrence of parallel reactions due to the complexity of the constituents [20]. B sample presented a

slightly increasing behavior. Although its composition was formed by 50% in mass from DS and UP, B did not present an intermediate behavior between the individual samples; this confirms the occurrence of synergism effect.

Fig. 2 - Relationship between E_a and degree of conversion of the DS, UP and B samples torrefied

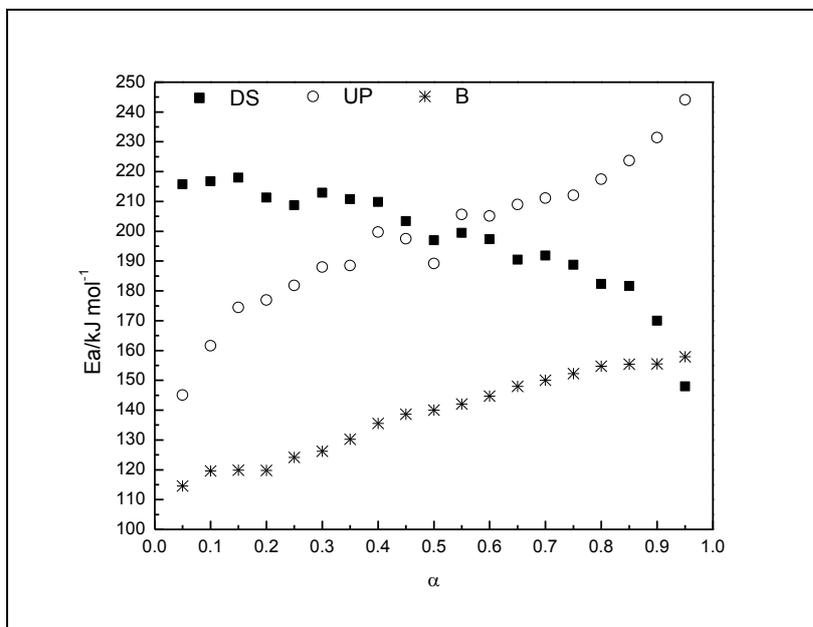
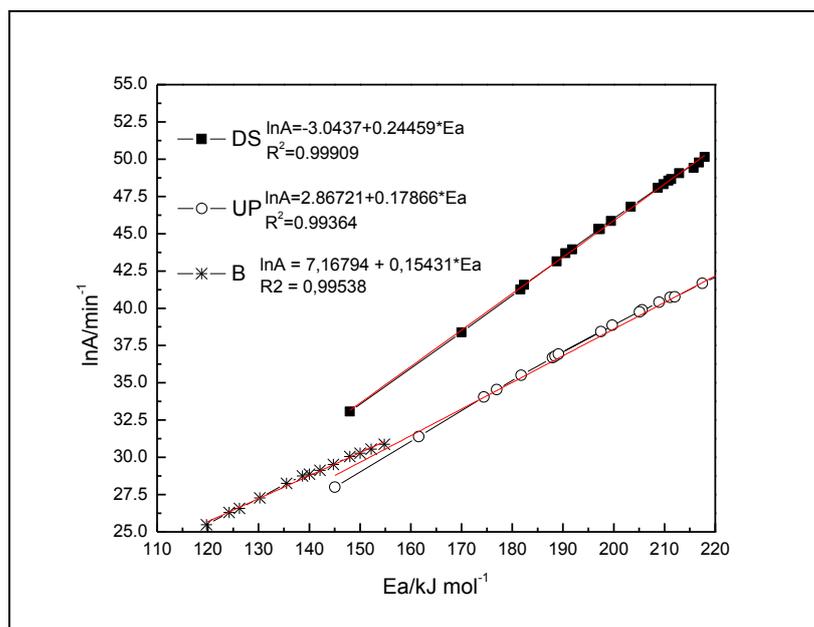


Figure 3 shows the relationship between $\ln A$ and E_a for DS, UP and B samples. In all cases, it is possible to observe a kinetic compensation effect, by the similarity of the composition of the samples during the beginning of the thermal decomposition, since there is a linear relationship between the experimental parameters $\ln A$ and E_a , where a variation in one parameter is compensated for by the corresponding variation in the other. In heterogeneous systems (solid state) depends on factors such as heating rate, particle size, sample distribution, the presence of impurities and the atmosphere [36]. This kinetic compensation effect is consistent with the results presented by Almeida *et al* [37], where kinetic study carried out on samples of solid waste from sanitary landfills in the city of São Carlos/SP, Brazil.

According to the slope of the line in the DS sample, a more significant dependence of $\ln A$ on E_a occurs, and the coefficient of determination is 0.99909. Thus, when E_a increases, also increases. In the UP and B samples, this dependence is lower, and the determination coefficients are 0.99634 and 0.99538.

After peleteized and torrefied, there was a reduction of 50% in volume and 31.8% in mass in the peletes to B sample. It indicated that the compaction left the sample with the most concentrated energy. The hygroscopic test inferred that there was an increase in mass in B sample after one week in the climatic chamber of 7.43% before torrefaction and 4.92% after, thus, it incorporated 33.8% less moisture. It showed that torrefaction left the sample more hydrophobic, that is, the sample became more resistant to moisture absorption, characteristics important to solid fuel.

Fig. 3 - Relationship between $\ln A$ and E_a for the DS, UP and B samples torrefied



Conclusion

The torrefaction at 260 °C in static air improved some of the energetic conditions of the samples, especially in the B sample, where there were reduction in the moisture content from 5.93% to 3.68% and oxygen from 28.11% to 23.00%, which also led to a reduction in the H/C and O/C ratios of 1.560 to 1.296 and 0.750 to 0.563, respectively. Besides that, the HHV increased from 20.36 to 32.15 MJ kg⁻¹. There was a reduction of volume and mass in the B, and it became more hydrophobic, indicating conditions of energy reuse.

The integral isoconversional local method applied in the kinetic study showed that the average activation energy of the B was lower than the DS and UP samples, also due to the effect of synergism, which indicates that to initiate and during the reaction of decomposition of the organic matter the blend needs lower energy.

The B sample is recommended for obtaining a solid, renewable fuel of high added value, since it can substitute fossil fuels and also minimize environmental impacts, by the inadequate destination and disposal of waste, besides giving a noble destiny to them.

Acknowledgment

The author's thanks to the Department of Analytical Chemistry from São Paulo State University and the Autonomous Water and Sewage Department of Araraquara/SP for kindly providing us the facilities to carry out the analyses presented in this work.

References

1. Hirschl B. International renewable energy policy - between marginalization and initial approaches. *Energy Policy*. 2009;37:4407-4436.

2. Cruz G, Crnkovic P. Investigation into the kinetic behavior of biomass combustion under N₂/O₂ and CO₂/O₂ atmospheres. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2016;123:1003-1011.
3. Jayaraman K, Gokalp I. Pyrolysis, combustion and gasification characteristics of miscanthus and sewage sludge. *Energy conversion and management*. 2015;89:83-91.
4. Associação brasileira de normas técnicas. NBR 10.004: resíduos sólidos: classificação. Rio de Janeiro. 2004;71p.
5. Brasil. Política Nacional de Resíduos Sólidos: Lei nº 12.305. In: Diário Oficial da União. 2010. http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm. Accessed 09 Nov. 2017.
6. Borowski HC, Silveira JL, Ebinuma CD, Ferreira ED. Análise de um modelo de co-geração a partir de resíduos sólidos urbanos. *Revista Tecnologia*. 2002;23:26-37.
7. Chen G, Andries J, Spliethoff H. Catalytic pyrolysis of biomass for hydrogen rich fuel gas production. *Energy conversion and management*. 2003;44:2289-2296.
8. Brasil. Atlas de energia elétrica do Brasil. In: Agência Nacional de Energia Elétrica. 2008. www2.aneel.gov.br/arquivos/PDF/atlas3ed.pdf. Accessed 09 Nov. 2017.
9. Unfccc. Clarifications of definition of biomass and consideration of changes in carbon pools due to a CDM project activity, In: EB-20. 2005. <https://cdm.unfccc.int/EB/020/eb20repan08.pdf>. Accessed 17 Nov. 2017.
10. Torquato LDM, Almeida S, Oliveira JE, Crespi MS, Maintinguer SI. Thermal characterization of anaerobic sludges from wastewater treatment applied to biological generation of H₂. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2016;127:1267-1275.
11. Torquato LDM, Pachiega R, Crespi MS, Nespeca MG, Oliveira JE, Maintinguer SI. Potential of biohydrogen production from effluents of citrus processing industry using anaerobic bacteria from sewage sludge. *Waste Management*. 2016;59:181-193.
12. Chernicharo CAL. *Reatores anaeróbios*. Rio de Janeiro: ABES, 1997. 221p.
- 13 Ludovice M. Processos de estabilização de lodos. In: Andreoli CV, Sperling MV, Fernandes F, editores. *Lodo de esgoto: tratamento e disposição final. Princípio do tratamento biológico de águas residuárias*. Belo Horizonte: UFMG. 2001. pp. 123-157.

14. Sperling MV, Andreoli CV. Introdução. In: Andreoli CV, Sperling MV, Fernandes F, editors. Lodo de esgoto: tratamento e disposição final. Princípio do tratamento biológico de águas residuárias. Belo Horizonte: UFMG. 2001. pp. 13-16.
15. Gao N, Li J, Qi B, Li A, Duan Y, Wang Z. Thermal analysis and products distribution of dried sewage sludge pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2014;105:43-8.
16. Pedroza MM, Vieira GEG, Sousa JF, Pickler AC, Leal ERM, Milhomem CC. Produção e tratamento de lodo de esgoto – uma revisão. *Revista Liberato*. 2010;16:89-100.
17. Ionescu G, Rada EC, Ragazzi M, Marculescu C, Badea A, Apostol T. Integrated municipal solid waste scenario model using advanced pretreatment and waste to energy processes. *Energy Conversion and Management*. 2013;76:1083-1092.
18. Kol MP, Hoi WK. Sustainable biomass production for energy in Malaysia. *Biomass and Bioenergy*. 2003;25:517-529.
19. Gil MV, Oulego P, Casal MD, Pevida C, Pis JJ, Rubiera F. Mechanical durability and combustion characteristics of peletes from biomass blends. *Bioresour Technology*. 2010;101:8859-8867.
20. Torquato LD, Braz CE, Ribeiro CA, Capela JM, Crespi MS. Kinetic study of the co-firing of bagasse-sludge blends. *Journal of Thermal analysis and Calorimetry*. 2015;121:499-507.
21. Nozela WC, Braz CEM, Almeida S, Ribeiro CA, Crespi MS. Mixture of biomass to energy reuse. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2017;131:765-769.
22. Clausen LR, Houbak N, Elmegaard B. Techno-economic analysis of low CO₂ emission dimethyl ether (DME) plant based on gasification of torrefied biomass. *Energy*. 2010;35:4831-4842.
23. Deng J, Wang GJ, Kuang JH, Zhang YL, Luo YH. Pretreatment of agriculture residues for co-gasification via torrefaction. *Journal of analytical and applied pyrolysis*. 2009;86:331-337.
24. Van der Stelt MJ, Gerhauser H, Kie JH, Ptasiński KJ. Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review. *Biomass and Bioenergy*. 2011;35:3748-3762.
25. Santos LB, Striebeck MV, Crespi MS, Ribeiro CA. Characterization of biochar of pine pelete. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2015;122:21-32.
26. Saleh SB. Torrefaction of biomass for power production. 2013. (Ph D Thesis) Department of Chemical and Biochemical Engineering. Technical University of Denmark. Lyngby; 2013.

27. Associação brasileira de normas técnicas. NBR 10.007: amostragem de resíduos sólidos. Rio de Janeiro. 2004. 21p.
28. Dias DS, Crespi MS, Torquato LDM, Kobelnik M, Ribeiro CA. Torrefiel banana tree fiber peletes having embedded urea for agricultural use. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2017;13:705-712.
29. Torquato LD, Crnkovic PM, Ribeiro CA, Crespi MS. New approach for proximate analysis by thermogravimetry using CO₂ atmosphere: validation and application to different biomasses. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2017;128:1-14.
30. Ozgur E, Miller SF, Miller BG, Kok MV. Thermal analysis of co-firing of oil shale and biomass fuels. *Oil Shale*. 2012;29:190-201.
31. Chiang KY, Chien KL, Lu CH. Characterization and comparison of biomass produced from various sources: suggestions for selection of pretreatment technologies in biomass-to-energy. *Appl Energy*. 2012;100:164-74.
32. Wanjun T, Donghua C. An integral method to determine variation in activation energy with the extent of conversion. *Thermochim Acta*. 2005;433(1-2):72-6.
33. Basu P. Biomass Characteristics. In: Basu P. *Biomass Gasification and Pyrolysis: practical design*. Burlington: Academic Press; 2010. pp. 27-63.
34. Capana AS, Martins QV, Crespi MS, Ribeiro CA, Barud HS. Thermal behavior of residues (sludge) originated from Araraquara water and sewage treatment station. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2009;97:601-604.
35. Ischiam M, Perazolli C, Maschior DAL, Campostrini R. Pyrolysis study of sewage by TG-MS and TG-GC-MS coupled analyses. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2007;87:567-574.
36. Prasad TP, Kanungo SB, Ray H. Non isothermal kinetics: some merits and limitations. *Thermochimica Acta*. 1992;203:503-514.
37. Almeida S, Lima EM, Crespi MS, Ribeiro CA, Schalch V. Kinetic studies of urban solid residues and leachate from sanitary landfill. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2009;97:529-533.