
LILIAN DANIELLE DE MOURA TORQUATO

**Estudo de viabilidade do emprego de lodo de esgoto e
resíduos agrícolas para a geração de bioenergia**

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
Co-orientadora: Profa. Dra. Paula Cristina Garcia Manoel Crnkovic

Araraquara (SP)

2016

FICHA CATALOGRÁFICA

T687e Torquato, Lilian Danielle de Moura
Estudo de viabilidade do emprego de lodo de esgoto e
resíduos agrícolas para a geração de bioenergia / Lilian
Danielle de Moura Torquato. – Araraquara : [s.n.], 2016
227 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: Marisa Spirandeli Crespi
Coorientador: Paula Cristina Garcia Manoel Crnkovic

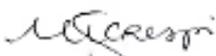
1. Lodo de esgoto. 2. Resíduos agrícolas. 3. Análise
térmica. 4. Biomassa. 5. Hidrogênio. I. Título.

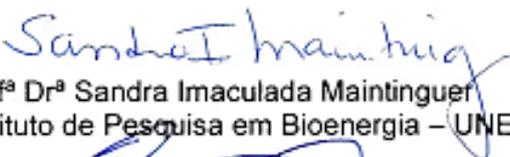
LILIAN DANIELLE DE MOURA TORQUATO

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

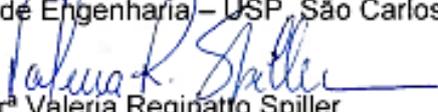
Araraquara, 12 de dezembro de 2016.

BANCA EXAMINADORA


Profª Drª Marisa Spirandeli Crespi (Orientadora)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara


Profª Drª Sandra Imaculada Maintinguer
Instituto de Pesquisa em Bioenergia – UNESP, Rio Claro


Prof. Dr. Valdir Schalch
Escola de Engenharia – USP, São Carlos


Profª Drª Valeria Reginatto Spiller
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras – USP, Ribeirão Preto


Profª Drª Ivonete Ávila
Faculdade de Engenharia – UNESP, Guaratinguetá

DADOS CURRICULARES

► Dados Pessoais

Nome: Lilian Danielle de Moura Torquato

Filiação: José Carlos Torquato e Sueli Rodrigues de Moura Torquato

Nascimento: 10/12/1985

Estado Civil: Solteira

Nacionalidade: Brasileira

Naturalidade: São José do Rio Preto-SP

► Formação Acadêmica

2010 - 2012: Mestrado em Química/Química Analítica (Análise Térmica)

Instituto de Química de Araraquara/UNESP, Araraquara - SP.

2006 - 2009: Graduação - Bacharelado em Química Ambiental

Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas/UNESP, Campus
São José do Rio Preto - SP.

► Atividades acadêmicas relevantes realizadas durante o curso de Doutorado

Participação em eventos – Trabalhos enviados e apresentados

“IV International Symposium on Energy From Biomass and Waste – VENICE 2012”

Local: Veneza - Itália / Período: 12 a 15 de novembro de 2012

Trabalho apresentado (Prof^a Marisa S. Crespi): “Solid waste characterization generated by different technologies of sewage treatment by XRD, FTIR and Thermogravimetry”.

“The 28th International Conference on Solid Waste Technology and Management 2013”

Local: Filadélfia, Pensilvânia – EUA / Período: 10 a 13 de março de 2013

Trabalho apresentado (Prof^a Marisa S. Crespi): “Thermal characterization as a precursor tool for the sewage sludge reuse in power generation”.

“PITTCON Conference & Expo 2013”

Local: Filadélfia, Pensilvânia – EUA / Período: 17 a 21 de março de 2013

Trabalho apresentado (Prof^a Marisa S. Crespi): “Contribution of metal analysis in the study of solid residues (sewage sludge) potentially hazardous to environment”.

“III Simpósio sobre Resíduos Sólidos”

Local: EESC-USP, São Carlos / Período: 02-04 de dezembro de 2013

Trabalho completo apresentado: “Caracterização de resíduos sólidos de diferentes origens para seu co-processamento à geração de bioenergia”.

“1^o Workshop Latino-Americano de Bio-hidrogênio ”

Local: São Carlos-SP / Período: 28-30 de julho de 2014

Trabalho apresentado: “Produção biológica de H₂ em reatores anaeróbios em batelada alimentados com concentrações crescentes de sacarose”.

“11th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry”

Local: Espoo – Finlândia / Período: 17-21 de agosto de 2014

Trabalhos apresentados:

1. “A methodology for proximate analysis determination of biomass using thermogravimetry”.
2. “Kinetic study of the co-firing of bagasse-sludge blends”.

“2nd BBEST-Brazilian BioEnergy Science and Technology Conference”

Local: Campos do Jordão-SP / Período: 20-24 de outubro de 2014

Trabalhos apresentados:

1. “A new approach for proximate analysis determination of biomasses by thermogravimetry”.
2. “Bioenergetics application of sewage sludge to generation of H₂”.

“XI Latin American Symposium of Anaerobic Digestion”

Local: Havana – Cuba / Período: 24-27 de novembro de 2014

Trabalho completo apresentado (Renan Pachiega): “Produção biológica de H₂ a partir de consórcios anaeróbios advindos de sistemas de tratamento de esgotos”.

“14th World Congress on Anaerobic Digestion 2015”

Local: Viña del Mar - Chile / Período: 15-18 de novembro de 2015

Trabalho apresentado: “Hydrogen bioproduction using vinasse from citrus industry as substrate”.

“X Congresso Brasileiro / IV Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria”.

Local: São Paulo / Período: 17-20 de abril de 2016

Trabalhos apresentados:

1. “Avaliação cinética do co-processamento de lodo de esgoto e resíduos urbanos de poda em atmosferas de combustão e oxi-combustão”.
2. “Caracterização térmica de lodos anaeróbios de tratamento de efluentes aplicados à geração biológica de H₂”.

Este último trabalho recebeu o prêmio “**Fundadores da ABRATEC**” como melhor trabalho apresentado na modalidade oral.

“1º Congresso Brasileiro de Microbiologia Agropecuária, Agrícola e Ambiental”

Local: Jaboticabal-SP / Período: 09-12 de maio de 2016

Trabalho apresentado (Caroline Varella Rodrigues): “Produção biológica de hidrogênio a partir de lodo de diferentes sistemas de tratamento de esgotos”.

“International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC)”.

Local: Orlando, Flórida-USA / Período: 14-19 de agosto de 2016

Trabalho apresentado (Profª Marisa S. Crespi): “Co-combustion of sludge-pine sawdust blends and biochars: thermal behavior and kinetic performance”.

Disciplinas ministradas como bolsista didático

Química Analítica Qualitativa (prática)

Curso: Bacharelado em Química - 1º ano (1 turma)

Período: 03/08/2015 - 02/12/2015 (6 horas semanais).

Química Analítica Quantitativa (prática)

Curso: Farmácia Bioquímica (Integral) - 1º ano (2 turmas)

Período: 29/02/2016 – 05/07/2016 (8 horas semanais).

Trabalhos submetidos a periódicos indexados no período:

“Kinetic study of the co-firing of bagasse-sludge blends”

Autores: Lilian M. Torquato, Carlos E. M. Braz, Clóvis A. Ribeiro, Jorge M. V. Capela, Marisa S. Crespi

Periódico: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*

Data da submissão: 18/09/2014

Situação: Publicado (março de 2015)

Identificação: DOI 10.1007/s10973-015-4514-3

"New approach for proximate analysis by thermogravimetry using CO₂ atmosphere: validation and application to different biomasses"

Autores: Lillian D. M. Torquato, Paula. M. Crnkovic, Clóvis Augusto Ribeiro, Marisa S. Crespi

Periódico: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*.

Data da submissão: 29/01/2016

Situação: Aceito em 30/09/2016.

Identificação: DOI 10.1007/s10973-016-5882-z

"Produção biológica de hidrogênio a partir de lodos de diferentes sistemas de tratamento de esgotos"

Autores: Lillian Danielle de Moura Torquato, Renan Pachiega, Caroline Varella Rodrigues, Marisa Spirandeli Crespi, Sandra Imaculada Maintinguer.

Periódico: *Ciência & Tecnologia: FATEC-JB, Jaboticabal (SP) - ISSN 2178-9436*.

Data da submissão: 31/03/2016

Situação: Aceito.

Identificação: volume 8, número especial.

"Thermal characterization of anaerobic sludges from wastewater treatments applied to biological generation of H₂"

Autores: Lillian D. M. Torquato, Sônia de Almeida, José Eduardo de Oliveira, Marisa S. Crespi, Sandra I. Maintinguer

Periódico: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*

Data da submissão: 06/06/2016

Situação: Aceito em 25/10/2016.

Identificação: DOI: 10.1007/s10973-016-5932-6

"Potential of biohydrogen production from effluents of citrus processing industry using anaerobic bacteria from sewage sludge"

Autores: Lilian D. M. Torquato, Renan Pachiega, Maurílio G. Nespeca, Marisa S. Crespi, José Eduardo de Oliveira e Sandra I. Maintinguer

Periódico: *Waste Management*

Data da submissão: 21/07/2016

Situação: Aceito em 28/10/2016.

Identificação: DOI: 10.1016/j.wasman.2016.10.047

"Torrefied banana tree fiber pellets having embedded urea for agricultural use"

Autores: Diogenes Santos Dias, Marisa Spirandeli Crespi, Lilian Danielle M. Torquato, Marcelo Kobelnik, Clóvis Augusto Ribeiro.

Periódico: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*

Data da submissão: 08/07/2016

Situação: Aceito em 09/12/2016. Identificação: DOI: 10.1007/s10973-016-6049-7.

"Proximate analysis using alternative thermogravimetric method of solid waste from the sewage treatment plant in Ribeirão Preto, Brazil"

Autores: Danilo Vitorino dos Santos, Lilian Danielle de Moura Torquato, Sônia de Almeida, Clovis Augusto Ribeiro, M. S. Crespi.

Periódico: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*

Data da submissão: 17/07/2016

Situação: Sob revisão.

"Food waste: thermal decomposition depends on the sample preparation methods"

Autores: Sônia de Almeida, Marisa S. Crespi, Lilian Danielle Torquato, Clóvis A. Ribeiro.

Periódico: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*

Data da submissão: 21/07/2016

Situação: Sob revisão.

Dedico esse trabalho aos meus pais José Carlos e Sueli, ao meu irmão Guilherme e à minha avó Odarcy, que sempre me apoiaram em cada dificuldade, me motivaram a cada acerto e proporcionaram a mim todas as oportunidades que não tiveram. Cada lágrima que via nos seus olhos ao partir era a motivação que eu tinha para voltar melhor e fazer tudo valer à pena. Sem vocês, certamente, eu não teria chegado até aqui. Vocês são tudo pra mim, meu amores!

Agradecimentos

Agradeço a Deus por governar minha vida e me abençoar tanto a ponto de permitir que eu não desistisse nunca, apesar das dificuldades, e chegasse até aqui. A todos os seus anjos (ou espíritos de luz), por me inspirarem e intercederem por mim junto a Deus, me ajudando a seguir em frente e me dando a oportunidade de encontrar pessoas tão especiais pelo caminho.

À minha família pelo amor e apoio incondicionais, pela compreensão, pela paciência, pelo exemplo de força, honestidade, humildade e perseverança e por todos os valores humanos, essenciais em minha vida, os quais transcendem quaisquer ensinamentos acadêmicos.

À minha avó Odarcy, que com toda sua simplicidade e amor ajudou a me educar, rezou sempre por mim e, acendendo suas velas, iluminou os meus caminhos. Ao meu pequeno Ástor, pelo amor, fidelidade, companheirismo e por me fazer tão feliz apenas por estar ao meu lado.

Ao meu amor e companheiro João Angelo, um anjo que Deus colocou em minha vida. Muito obrigada pelo apoio de sempre, pelas sugestões (sendo elas relacionadas à química ou não), por me respeitar e me entender tão profundamente, às vezes até mais que eu mesma. O seu carinho, sua paciência e bom humor alegam e transformam todos os meus dias ...Simplesmente, te amo!

À Professora Marisa, pela generosidade e grandeza que só uma grande mãe traz em seu coração. Obrigada pela amizade, por todos os ensinamentos (científicos e humanos), pelo carinho, pela motivação e por acreditar tanto em mim a ponto de me convencer que sou capaz de muitas coisas, das quais nem eu mesma imaginava ser.

À Sônia, por me inspirar e motivar a desenvolver esse trabalho, mas principalmente pelo exemplo de integridade, de caráter e amor ao próximo que me proporcionou desde à minha chegada ao laboratório. Obrigada por todas as conversas e ajudas, pela gentileza, e pelo respeito que sempre demonstrou por mim. Tenha certeza de que todos os sentimentos são recíprocos e sempre serão! Te admiro muito!

Ao Professor Clóvis agradeço pela valiosa colaboração no desenvolvimento desse trabalho, por todos os ensinamentos e conversas que tivemos, pelo carinho e, claro, pelo bom humor. Ao Prof. Jorge

Capela, agradeço pelos ensinamentos, pela paciência e pela colaboração na realização dos ajustes cinéticos avaliados neste trabalho.

À Profa. Sandra Maintinguer agradeço pela motivação, alegria, bom-humor, generosidade, pelos ensinamentos, pela paciência e atenção com as quais sempre me tratou.

À Profa Paula Crnkovic pela motivação e pelo entusiasmo que despertou em mim, pela ajuda com a metodologia termogravimétrica desde às medidas experimentais até a discussão dos resultados e por todos os ensinamentos que, com certeza, levarei pra sempre comigo.

A todos amigos que fiz durante a convivência no laboratório e, certamente, levarei comigo pra sempre no coração. Agradeço especialmente, Lucy, Fernandinho, Mariana, Suzy, Patrícia, Amanda, Diógenes, Cadu, Danilo, Daniel, Nathalie e Thaila pelas conversas, sugestões, pelo apoio, pelos momentos de descontração, pela ajuda com os equipamentos e, principalmente, pela companhia.

À amiga Daniela Mortari, agradeço pela paciência, boa vontade em me ajudar, pelos almoços, pela motivação e alegria contagiantes, capazes de espantar qualquer tristeza e mau-humor.

Aos amigos Juliano Carvalho, Juliana Gubiani e André Bento, agradeço pelo companheirismo, pelos momentos de descontração, pelas risadas, pelas comidas gostosas e pela companhia. Ao André, agradeço também pela boa vontade e disponibilidade em me ajudar com os programas e “detalhes” técnicos da vida acadêmica.

Gostaria de agradecer também a todos os amigos que fiz no laboratório de BioH₂, Renan Pachiega, Carol Rodrigues, Maiara, Guilherme Brahim, pela paciência, pelos ensinamento e pela disposição em me ajudar sempre que precisei. Em especial, gostaria de agradecer ao Renan que contribuiu muito para a realização deste trabalho.

Aos funcionários do CEMPEQC, ao Prof. José Eduardo de Oliveira, ao Prof. Rodrigo Sequinel e, especialmente, ao Maurílio Nespeca e ao Murilo Pinese pelas medidas cromatográficas. Agradeço de coração ao João Pedro da Silva, ao Marcos Bechlin, à Carla Morais e à Amanda Baptista pela boa vontade e pela ajuda com a parte experimental.

Gostaria de agradecer a todos os funcionários de IQ, e especialmente às funcionárias da biblioteca e da seção de Pós-graduação por toda atenção, gentileza e eficiência. Em especial, agradeço à CAPES pela bolsa concedida.

“A verdadeira viagem de descobrimento não consiste em procurar novas paisagens, mas em ter novos olhos”

Marcel Proust

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar a viabilidade do emprego de lodo anaeróbio, originados pelo processo de tratamento de efluentes sanitários, como biomassa para a geração de energia, o qual foi realizada por diferentes processos de conversão: por combustão, sendo este resíduo aplicado isoladamente ou co-processados com bagaço de cana-de-açúcar; por digestão anaeróbia, aplicando-o como inóculo para a produção biológica de hidrogênio. No processo termoquímico, avaliou-se o desempenho térmico e cinético das biomassas citadas, bem como de suas misturas (“blendas”) em diferentes proporções. Os estudos demonstraram que as blendas, apesar da influência das biomassas precursoras, apresentaram propriedades térmicas distintas destas durante o processo de combustão e dependentes da razão de aquecimento empregadas. Em termos de conteúdo energético, inerentemente, o poder calorífico das blendas cresce com a quantidade de bagaço adicionado, que contribui para o aumento da reatividade destes materiais durante a devolatilização. Entretanto, para a combustão em grande escala, a adição de 75% de bagaço ao lodo não se mostrou viável, por levar ao aumento da energia de ativação (E_a) durante o processo. Por outro lado, apesar de necessitar de maior E_a inicialmente, o lodo demonstrou maior estabilidade ao longo do processo, sugerindo sua capacidade de manter o mesmo rendimento por maior tempo. Os estudos preliminares de emissões gasosas demonstraram um perfil inesperado para a blenda com maior proporção de bagaço, o qual pode ser um reflexo dos resultados obtidos durante a caracterização térmica das biomassas avaliadas. Quanto à abordagem bioquímica, foram realizados ensaios voltados à geração de H_2 por meio da digestão anaeróbia, empregando o lodo como inóculo e, como substrato, meio de cultura sintético e efluentes da indústria de processamento de frutas cítricas (a água residuária e a vinhaça citrícola). Este estudo demonstrou a potencialidade de ambos os efluentes citrícolas como substratos, bem como reiteraram a viabilidade de aplicação prática do lodo de esgoto LG para a produção biológica de H_2 , a qual já havia sido comprovada em meio sintético, inclusive em concentrações crescente de sacarose. Este inóculo apresentou maior potencial biológico quando comparado a amostras de lodo de diferentes sistemas de tratamento de efluentes da região de Araraquara. Paralelamente, foi desenvolvido um método termogravimétrico para a análise imediata de biomassas (umidade, materiais voláteis, carbono fixo e cinzas), no qual foi possível a avaliação de todas as referidas propriedades em uma única medida, realizada em um tempo consideravelmente mais curto em relação a métodos padrão. O método desenvolvido foi validado e aplicado a diferentes tipos de biomassas, demonstrando ser preciso mesmo quando aplicado a uma matriz complexa, como o lodo de esgoto. Em todos os estudos, ficou clara a importância da análise térmica para a caracterização destes resíduos quando se propõe sua aplicação energética, haja visto que fornece parâmetros que servem de base à compreensão dos fatores preponderantes para a futura implantação destes em processos em larga escala. As informações fornecidas por este trabalho certamente podem contribuir para agregar valor a materiais outrora tidos como rejeitos, promovendo-os a fontes potenciais de energia (biomassa) renovável e até mesmo limpa (H_2), com alta disponibilidade e custo reduzido.

Palavras-chave: Lodo de esgoto. Resíduos agrícolas. Caracterização térmica. Bioenergia. Biohidrogênio.

ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate the feasibility of using the anaerobic sludge generated by the treatment of sanitary effluents, as biomass for power generation, which was carried out by different conversion processes: combustion, by applying this residue single or co-processed with sugar cane bagasse; anaerobic digestion, by applying sludge as inoculum for the biological production of hydrogen. In the thermochemical process, the thermal and kinetic performance of the related biomasses, as well as of their mixtures ("blends") were evaluated in different proportions. The studies showed that the blends had different thermal properties during combustion process despite the influence of the precursor biomass, which depends on the heating rate employed. In terms of energy content, inherently, the heating value of the blends increases as increases the amount of bagasse, which contributes to increase the reactivity of these materials during devolatilization. However, for large-scale combustion, the addition of 75% of bagasse to the sludge was not feasible, since it results in a increase of the activation energy (E_a) during the process. On the other hand, despite the need for a greater input of E_a , the sludge showed greater stability throughout the process, suggesting its capacity to maintain the same yield for a longer time. Preliminary studies of gaseous emissions showed an unexpected profile for the blend with the highest bagasse ratio, which may be a reflection of the results obtained during the thermal characterization of the evaluated biomasses. Regarding the biochemical approach, tests were performed to generate H_2 by anaerobic digestion, using sludge as inoculum and, as substrate, synthetic medium and effluents from the citrus processing industry (the wastewater and the citrus vinasse). This study demonstrated the potential of both citrus effluents as substrates, as well as reaffirm the feasibility of practical application of LG sewage sludge to the biological production of H_2 , which have already been proven in synthetic medium, even in increasing concentrations of sucrose. This inoculum presented higher biological potential when compared to sludge samples from different effluent treatment systems of the region of Araraquara. In parallel, a thermogravimetric method was developed for the proximate analysis of biomasses (moisture, volatile matter, fixed carbon and ash), which enables the direct evaluation of all these properties in a single measurement, carried out in a considerably shorter time in relation to standard methods. The developed method was validated and applied to different types of biomass, showing to be accurate even when applied to a complex sample as sewage sludge. In all studies, it became clear the importance of thermal analysis for the characterization of these residues when it is proposed their energetic application, given that it provides parameters that serve as a basis for the understanding of the prevailing factors for the future application of these materials in large scale processes. The information provided by this work can certainly contribute to add value to materials once considered as tailings, turning them into potential sources of renewable and even clean energy (H_2), with high availability and low cost.

Keywords: Sewage sludge. Agricultural waste. Thermal characterization. Bioenergy. Biohydrogen.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração simplificada do processo de fotossíntese em plantas.	32
Figura 2 - Constituintes majoritários da parede celular vegetal.....	36
Figura 3 - Conversão de biomassa em biocombustíveis e bioenergia	42
Figura 4 - Ilustração de uma máquina movida a vapor	44
Figura 5 - Central termoeletrica a vapor.....	45
Figura 6 - Exemplo da previsão dos produtos gasosos gerados pela combustão completa de uma biomassa (semente de tucumã) a partir dos dados da análise elementar.	48
Figura 7 - Sequências metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia.....	50
Figura 8 - Curva analítica utilizada para a determinação de K nas amostras de biomassa.....	63
Figura 9 - Esquema ilustrativo dos componentes principais do forno DTF. Em detalhe, a imagem do alimentador utilizado	70
Figura 10 - Classificação dos combustíveis sólidos pela sua composição (H/C e O/C) e desempenho na geração de calor (PCI).....	74
Figura 11 - Diagrama ternário da relação percentual entre os componentes orgânicos voláteis, carbono fixo e cinzas presentes nas biomassas e nos diferentes tipos de carvões	76
Figura 12 - Curvas TG e DTG das amostras de lodo, bagaço e suas blendas, durante o processo de combustão (sob atmosfera de ar comprimido e razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$).....	78
Figura 13 - Avaliação comparativa das curvas (a) DTG e (b) DTA para o processo de combustão das blendas de lodo e bagaço, sendo (E) as curvas obtidas experimentalmente, sob atmosfera de ar comprimido ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) e (T) as curvas teóricas	80
Figura 14 - Perfis termogravimétricos para o processo de combustão do bagaço, em baixas razões de aquecimento ($2,5$; $5,0$ e $10,0\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) e altas razões de aquecimento ($20,0$; $25,0$ e $30,0\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$)	82
Figura 15 - Grau de conversão em função da temperatura de devolatilização das amostras (a) bagaço, (b) lodo, (c) LB (25-75) e (d) LB (50-50), sob baixas e altas razões de aquecimento	84

Figura 16 - Energia de ativação (E_a) em função do grau de conversão (α) das amostras de biomassa em (a) baixas razões de aquecimento e (b) altas razões de aquecimento	88
Figura 17 - Relação entre os parâmetros cinéticos ($\ln A$ e E_a) para a combustão das biomassas em baixas e altas razões de aquecimento	90
Figura 18 - Valores médios (em $\text{mg N}^{-1}\text{m}^{-3}$) das emissões gasosas geradas durante a combustão das biomassas e blendas a $950\text{ }^\circ\text{C}$, em forno DTF. (a) Diagrama geral; (b) Destaque para os gases CO_2 e NO	94
Figura 19 - Valores máximos (em $\text{mg N}^{-1}\text{m}^{-3}$) das emissões gasosas geradas durante a combustão das biomassas e blendas a $950\text{ }^\circ\text{C}$, em forno DTF. (a) Diagrama geral; (b) Destaque para os gases CO_2 e NO	95
Figura 20 - Representação das etapas realizadas para o desenvolvimento dos ensaios com reatores anaeróbios operados em batelada.....	112
Figura 21 - Curvas TG, DTG e DTA das amostras de lodo (a) LG, (b) LS e (c) LC, empregadas para a produção biológica de hidrogênio	113
Figura 22 - Produção de hidrogênio pelos inóculos LG, LA, LS e LC, durante os ensaios anaeróbios.....	118
Figura 23 - Principais subprodutos gerados (em mg L^{-1}) durante a produção de H_2 pelos inóculos LG, LA, LS e LC	121
Figura 24 - Composição típica de um floco de lodo ativado	125
Figura 25 - Distribuição de microrganismos dentro da estrutura do lodo granular anaeróbio.....	126
Figura 26 - Caracterização morfológica do lodo granular LC por MEV. (a) predominância de diatomáceas; (b) expansão da imagem de uma diatomácea, com destaque para a presença de bacilos sobre essa estrutura	128
Figura 27 - Contagem de bactérias anaeróbias totais e bactérias produtoras de H_2	130
Figura 28 - (a) Crescimento (expresso em %) e (b) consumo de substrato do inóculo LG durante os ensaios com 2, 5 e 10 g L^{-1} de sacarose	131
Figura 29 - Produção de H_2 pelos consórcios anaeróbios presentes no inóculo LG, durante os ensaios (1), (2) e (3) realizados com concentrações crescentes de sacarose	133

Figura 30 - Produção de hidrogênio durante a operação dos reatores anaeróbios preenchidos com diferentes concentrações de (a) água residuária (W1: 50%; W2: 80%; W3: 100%) e (b) vinhaça (V1: 50%; V2: 80%; V3: 100%)	149
Figura 31 - Principais subprodutos obtidos durante a produção biológica de H ₂ a partir de (a) água residuária (W1: 50%; W2: 80%; W3: 100%) e (b) vinhaça (V1: 50%; V2: 80%; V3: 100%), determinados no início, no ponto máximo de H ₂ e no final dos testes	155
Figura 32 - Análise microscópica após coloração de Gram das bactérias anaeróbias empregadas para a produção de H ₂ , com ênfase à presença de (a) bacilos e (b) bacilos com endósporos.....	166

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Programação utilizada para a digestão das amostras em forno micro-ondas	62
Tabela 2 - Sumário das condições operacionais empregadas para a realização dos testes com as amostras de biomassa em forno DTF, a 950 °C sob atmosfera de ar	72
Tabela 3 - Composição elementar e fórmula química das amostras de biomassa	73
Tabela 4 - Poder calorífico, temperatura de ignição e propriedades de análise imediata das amostras de biomassa	73
Tabela 5 - Parâmetros cinéticos obtidos para o processo de combustão do bagaço, do lodo e suas respectivas misturas, empregando baixas razões de aquecimento.....	85
Tabela 6 - Parâmetros cinéticos obtidos para o processo de combustão do bagaço, do lodo e suas respectivas misturas, empregando altas razões de aquecimento.....	86
Tabela 7 - Valores teóricos referentes às emissões gasosas geradas pela combustão completa das amostras de biomassa	91
Tabela 8 - Emissões gasosas geradas a partir da combustão das biomassas em forno DTF, com experimentos realizados em triplicata. Valores máximos e médios das emissões geradas por minuto.	92
Tabela 9 - Resultados obtidos com os inóculos LG, LA, LS e LC, durante os ensaios em reatores operados em batelada, contendo substrato sintético com 2 g L ⁻¹ de sacarose.....	117
Tabela 10 - Características dos efluentes citrícolas brutos	142
Tabela 11 - Resultados obtidos durante os ensaios anaeróbios com os efluentes da indústria citrícola	147
Tabela 12 - Estudo comparativo da produção de H ₂ utilizando-se diferentes efluentes como substrato, em reatores anaeróbios operados em batelada (sob condições mesofílicas: 25 a 37 °C).....	151
Tabela 13 - Vias metabólicas envolvidas na produção de H ₂ durante os ensaios com a água residuária e a vinhaça	157
Tabela 14 - Potencial para a recuperação de energia por meio dos efluentes da indústria citrícola.....	168

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

α (alfa)	Grau de conversão das amostras
AOV	Ácidos orgânicos voláteis
Blenda	Mistura entre biomassas
CST	Carboidratos solúveis totais
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
DTF	<i>Drope tube furnace</i>
Ea	Energia de ativação em função de alfa
EtOH	Etanol
HAc	Ácido acético
HBt	Ácido butírico
HPLC	<i>High liquid performance chromatography</i>
HPr	Ácido propiônico
KCE	<i>Kinetic compensation effect</i>
LB (25-75)	Blenda constituída por 25% de lodo e 75% de bagaço
LB (50-50)	Blenda constituída por 50% de lodo e 50% de bagaço
LG	Lodo granular (amostra de trabalho)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Matéria orgânica
NMP	Número mais provável
PCI	Poder calorífico inferior
PCS	Poder calorífico superior
PNRS	Política nacional dos resíduos sólidos
RAFA	Reator anaeróbio de fluxo ascendente
RH	Rendimento na produção de H ₂
RS	Resíduos sólidos urbanos
STES	Sistema de tratamento de efluentes sanitários
TG	Termogravimetria
TI	Temperatura de ignição
UASB	<i>Upflow anaerobic sludge blanket reactor</i>
V1	Ensaio realizado com 50% de vinhaça no substrato
V2	Ensaio realizado com 80% de vinhaça no substrato
V3	Ensaio realizado com 100% de vinhaça no substrato
W1	Ensaio realizado com 50% de água residuária no substrato
W2	Ensaio realizado com 80% de água residuária no substrato
W3	Ensaio realizado com 100% de água residuária no substrato

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	23
1.1 Tratamento de efluentes sanitários e a problemática da disposição final dos lodos gerados	23
1.2 Panorama energético no Brasil e no mundo	29
1.3 Biomassa para a geração de energia	31
1.3.1 Generalidades sobre o conceito de biomassa	31
1.3.2 Caracterização de biomassas	35
1.4 Processos para a conversão de biomassa em energia e biocombustíveis	41
1.4.1 Processos termoquímicos (ou térmicos) - Combustão	43
1.4.2 Processos biológicos - Digestão anaeróbia	49
1.5 Contextualização do presente trabalho	52
2. OBJETIVO	53
2.1 Objetivo geral	53
2.2 Objetivos específicos	53
CAPÍTULO I	55
3.1 Introdução	57
3.2 Objetivos	58
3.3 Materiais e Métodos	59
3.3.1 Origem e preparo das amostras de biomassa	59
3.3.2 Técnicas analíticas empregadas para a caracterização das amostras de biomassa	60
3.3.2.1 Análise Elementar (CHNS-O).....	60
3.3.2.2 Determinação de potássio.....	62
3.3.2.3 Poder Calorífico	63
3.3.2.4 Análise Termogravimétrica (TGA/DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA).....	64
3.3.3 Avaliação das emissões gasosas decorrentes do processamento térmico das biomassas e blendas avaliadas	68
3.4 Resultados e Discussão	72
3.4.1 Propriedades físico-químicas das biomassas e blendas	72
3.4.2 Comportamento térmico das biomassas e blendas	77
3.4.3 Avaliação da cinética de decomposição das biomassas e blendas no processo de combustão	82
3.4.4 Efeito de Compensação Cinética (KCE)	89

3.4.5 Emissões gasosas.....	91
3.4.6 Volatilização dos compostos inorgânicos presentes nas cinzas	96
3.4.7 Autoprodução de energia por meio da combustão do lodo LG	98
3.5 Considerações finais	100
CAPÍTULO II	101
4.1 Introdução	104
4.2 Objetivos	105
4.3 Materiais e Métodos	106
4.3.1 Origem das amostras de lodo.....	106
4.3.2 Caracterização térmica	107
4.3.3 Pré-tratamento e enriquecimento celular	108
4.3.4 Ensaio com reatores anaeróbios operados em batelada.....	108
4.3.5 Monitoramento dos ensaios.....	109
4.3.5.1 Análises químicas.....	109
4.3.5.2 Análises cromatográficas	109
4.3.6 Ajuste de dados experimentais.....	110
4.3.7 Contagem de Bactérias pela técnica de Número Mais Provável (NMP).....	111
4.3.8 Análise morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	111
4.4 Resultados e Discussão	112
4.4.1 Produção biológica de H ₂ empregando diferentes amostras de lodo, em substrato sintético contendo 2 g L ⁻¹ de sacarose.....	112
4.4.2 Produção biológica de H ₂ pelo lodo anaeróbio granular (LG), utilizando concentrações crescentes de sacarose no substrato	131
4.5 Considerações finais	134
CAPÍTULO III	136
5.1 Introdução	139
5.2 Objetivos	141
5.3 Materiais e Métodos	141
5.3.1 Origem do inóculo e condições de adaptação	141
5.3.2 Substratos para a produção biológica de hidrogênio	141
5.3.3 Ensaio com reatores anaeróbios operados em batelada.....	143
5.3.4 Monitoramento dos ensaios.....	143
5.3.4.1 Análises químicas.....	143
5.3.4.2 Análises cromatográficas	144
5.3.5 Tratamento dos dados experimentais	145
5.3.6 Caracterização dos consórcios produtores de H ₂	145
5.3.7 Perspectivas de reuso energético (PRE).....	145
5.4 Resultados e Discussão	146

5.4.1 Crescimento celular dos consórcios anaeróbios, usando os efluentes como substratos	146
5.4.2 Efeito da concentração de água residuária e vinhaça sobre a produção de H ₂	148
5.4.3 Principais subprodutos e vias metabólicas da produção de H ₂ por meio dos efluentes da indústria citrícola	155
5.4.4 Morfologia dos consórcios produtores de H ₂	165
5.4.5 Remoção de DQO nos efluentes citrícolas	167
5.4.6 Potencial para a recuperação de energia a partir dos efluentes citrícolas	168
5.5 Considerações finais	170
6. DISCUSSÃO GERAL E CONCLUSÕES	172
7. SUGESTÕES	176
REFERÊNCIAS	177
APÊNDICE	193

1 INTRODUÇÃO

1.1 Tratamento de efluentes sanitários¹ e a problemática da disposição final dos lodos gerados

Tendo em vista as múltiplas e imprescindíveis utilizações da água para a subsistência de homens, animais e vegetais, como elemento primário do saneamento básico, como insumo agrícola ou de produção de qualquer bem de consumo, como meio de transporte limpo, barato e eficiente, assim como fonte de energia renovável, a sua preservação e conservação estão entre os temas mais debatidos no mundo, merecendo numerosas referências constitucionais, diretas ou indiretas (CONSELHO..., 2005).

De acordo com o cenário previsto para 2050, metade da população mundial (estimada para chegar a 9,5 bilhões) poderá viver sob grave estresse hídrico. Devido às mudanças climáticas e à redução progressiva do armazenamento dos aquíferos, até mesmo regiões abundantemente abastecidas por água doce como Estados Unidos, Brasil e África do Sul estariam ameaçadas a sofrer uma redução significativa de suas reservas de água, haja visto que tanto as reservas superficiais quanto as subterrâneas foram exauridas rapidamente ao longo de décadas pela extração excessiva de água, associada à insuficiente recarga dos aquíferos.

A produção mundial de esgoto doméstico chega a exorbitantes 330 Gm³ por dia. Juntos, China, Índia, Estados Unidos, Indonésia, Brasil, Japão e Rússia produzem mais de 167 km³ de esgotos anualmente, o que representa metade da produção global (MATEO-SAGASTA; RASCHID-SALLY; THEBO, 2015). Tendo em vista a demanda por água e as previsões alarmantes sobre a escassez deste bem vital para as próximas décadas, é imprescindível a adoção de medidas eficazes para o tratamento e o reuso destes efluentes. Apesar disso, apenas uma pequena porção das águas residuárias recebem algum

¹ Apesar de se tratar da nomenclatura mais adequada para designar este tipo de efluente, o termo “esgoto” também será utilizado ao longo deste trabalho por ser amplamente difundido na literatura correlata.

tratamento, cerca de 10% em países em desenvolvimento, e uma parcela ainda menor é reutilizada após receber tratamento, aproximadamente 5% (PRISCIANDARO et al., 2016).

A demanda por abastecimento de água e o lançamento de efluentes afetam diretamente a disponibilidade dos rios em termos de quantidade e qualidade, podendo comprometer as condições necessárias para seus usos múltiplos. A oferta de saneamento básico é fundamental em termos de qualidade de vida, pois sua ausência acarreta na poluição dos recursos hídricos, trazendo prejuízo à saúde humana e ao manancial como um todo. De acordo com a Fundação Nacional da Saúde (SANEAMENTO..., 2011), o saneamento básico está entre os fatores preponderantes da saúde e do desenvolvimento humano, e é entendido como um conjunto de medidas sócio-econômicas com o objetivo de alcançar a salubridade ambiental e promover a saúde pública.

Estimativas apontam que para cada R\$ 1 investido em saneamento básico, R\$ 4 são economizados no tratameto das doenças de veiculação hídrica, ocasionadas pela ausência deste serviço. No tratamento destas doenças, os gastos anuais do Sistema Único de Saúde (SUS) chegam a R\$ 300 milhões. Apesar disso, tal situação leva à morte, anualmente, 2,5 mil crianças menores de cinco anos vítimas de parasitoses intestinais e diarreias. Um estudo da Fundação Getúlio Vargas (FGV) avaliou que cerca de 65% das crianças com menos de 10 anos internadas pelo SUS apresentavam doenças semelhantes. De acordo com os pesquisadores, o acesso ao saneamento básico possibilitaria uma redução de 25% no número de internações no sistema hospitalar e uma redução de até 65% na taxa em mortalidade.

Considerando a situação mundial, esses números são ainda mais estarrecedores, uma vez que chegam a 1,8 milhões por ano as mortes de crianças menores de 5 anos vítimas de diarreias, conforme aponta o Relatório de Desenvolvimento Humano, do Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento (PNUD). Ainda que possam ser evitadas com medidas simples, as doenças originadas pela deficiência ou inexistência de tratamento de água e esgotos são a segunda causa principal de morte na infância (depois apenas das infecções respiratórias), causando mais mortes que a tuberculose, a malária e seis vezes mais que os conflitos armados (SANEAMENTO..., 2011).

De acordo com o Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos mais recente, referente ao ano de 2014 (BRASIL, 2016), o Brasil apresenta 1.414 municípios com índice de atendimento por redes coletoras de esgotos superior a 70% (9% maior que no ano de 2013). Outros 350 municípios com índices entre 40 a 70%, 242 municípios com valores que se enquadraram entre 20 a 40%, 145 municípios na faixa imediatamente inferior (10 a 20%) e na última faixa, abaixo de 10%, 180 municípios. Os índices revelaram que 2.331 municípios brasileiros apresentam algum atendimento por coleta de esgotos, resultados 5% superiores ao ano anterior. Dentro deste quesito, o senso aponta valores médios acima de 70% apenas no Distrito Federal e em 3 estados: São Paulo, Minas Gerais e Paraná. Os Estados Amazonas, Pará, Rondônia e Amapá aparecem com menor índice de atendimento por rede coletora de esgotos, inferior a 10%.

O contingente da população urbana atendida por redes de esgotos no Brasil alcança 96,8 milhões de habitantes. Já o índice médio de atendimento é de 57,6% nas áreas urbanas e, dentre este percentual, destaca-se a região Sudeste com média de 83,3%. No país, 70,9% dos esgotos gerados são coletados, mas apenas 40,8% deste total recebe tratamento. Cabe ressaltar que o volume de esgotos tratados saltou de 3,624 bilhões m³ em 2013 para 3,764 bilhões m³ em 2014, ou seja, um aumento de 3,9%.

Sem dúvida, nas duas últimas décadas não faltaram esforços em busca do desenvolvimento de tecnologias efetivas ao tratamento de águas residuárias que proporcionaram avanços notáveis na qualidade do efluente tratado. Paralelamente a esse avanço, entretanto, houve um aumento nos problemas associados ao lodo produzido, dentre os quais pode-se destacar a grande quantidade gerada, bem como a complexidade e o custo elevado de seu gerenciamento, que podem chegar até a 60% dos custos totais de uma planta de tratamento de efluentes (VON SPERLING; ANDREOLI, 2001).

Além disso, a disposição inadequada deste resíduo oferece riscos à saúde humana e ao meio ambiente (RULKENS, 2008), uma vez que pode conter compostos inorgânicos das mais variadas fontes, assim como uma gama complexa de compostos orgânicos (proteínas, lipídeos, polissacarídeos), juntamente com organismos patogênicos, metais

tóxicos, contaminantes emergentes, além de uma carga elevada de nutrientes como nitrogênio e fósforo (TYAGI e LO, 2013), passíveis de causar eutrofização².

O termo “lodo” é uma denominação genérica para os resíduos semissólidos (70% de umidade) dos serviços públicos de saneamento básico, ou seja, durante o tratamento de água e efluentes sanitários. Tendo em vista que pode apresentar características como biodegradabilidade, combustibilidade e solubilidade em água, os lodos provenientes de sistemas de tratamento de efluentes sanitários (STES) são classificados como resíduos sólidos de classe II A não inertes, de acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 10.004/2004 (ASSOCIAÇÃO..., 2004).

Já o termo “biossólido” é utilizado para designar os produtos orgânicos provenientes dos processos (primário e secundário) de um STES que podem ser reutilizados de maneira benéfica, após tratamento adequado (MIKI; ANDRIGUETI; SOBRINHO, 2002). No decorrer deste trabalho, no entanto, será utilizada apenas a denominação genérica “lodo”, uma vez que, do ponto de vista do presente trabalho, sua potencialidade de aplicação como biossólido ou mais especificamente como biomassa para a geração de energia ainda está sob avaliação.

A Lei 12.305 (sancionada em 02/08/2010 e regulamentada pelo Decreto Lei 7.404 de 23/12/2010), que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) (BRASIL, 2010), define resíduo sólido como:

Material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível.

De acordo com o artigo 13 desta Lei, os resíduos sólidos urbanos (RSU) englobam os resíduos domiciliares, isto é, aqueles originados de atividades domésticas em residências

² O aporte de grandes quantidades destes nutrientes em rios ou lagos pode ocasionar o crescimento exacerbado de algas. O processo de decomposição destas leva à depleção de oxigênio neste manancial e, consequentemente, à morte dos demais organismos aeróbios que nele vivem.

urbanas e os resíduos de limpeza urbana, aqueles originários da varrição, limpeza de logradouros e vias públicas, bem como de outros serviços de limpeza urbana.

O Panorama dos Resíduos sólidos no Brasil, referente ao ano de 2014, demonstra que foram gerados 215.297 toneladas de RSU por dia, o equivalente, em média, a 1,062 kg por habitante. Na região Sudeste essa relação é ainda maior, 1,239 kg por habitante por dia, sendo que os recursos aplicado para a coleta de RSU somaram R\$ 9.420.000,00 ao ano (ou R\$ 3,87 por habitante, por mês). Em comparação com o ano anterior, houve um acréscimo de 2,9% na quantidade total de RSU gerados, o que não foi um reflexo do aumento populacional, já que a população brasileira apresentou um crescimento inferior a 1,0% no mesmo período (ASSOCIAÇÃO..., 2016).

Existem poucas informações atualizadas e consistentes acerca da quantidade de lodo gerado no Brasil até porque esta depende de muitos fatores tais como o tipo de processo empregado, a eficiência alcançada no tratamento e o teor final de sólidos presentes neste resíduo, que influi significativamente no volume produzido. Assim, prevalecem as estimativas pontuais realizadas abrangendo-se um determinado número de STES, uma região geográfica limitada.

Em função dos valores médios *per capita* de lodo produzidos a partir de diversos processo anaeróbios e aeróbios, Von Sperling e Andreoli (2001) estimaram que a produção de lodo desaguado a ser disposto pode variar entre 9.000 e 13.000 toneladas por dia, o equivalente a uma produção per capita volumétrica de cerca de 0,1 a 0,15 L hab⁻¹ dia, caso todos os sistemas de esgotamento sanitário no Brasil, atendendo à época da pesquisa 87 milhões de habitantes, realizassem o tratamento desses efluentes. Na atual conjuntura, com 96,8 milhões de habitantes sendo atendidos por coleta de esgotos, os mesmos parâmetros aplicados à pesquisa anteriormente descrita levariam a uma produção máxima de, aproximadamente, 14.464 toneladas por dia.

A disposição final do lodo de esgoto no Brasil comumente é feita em aterro sanitário, podendo ser realizada de duas formas: (1) em aterros construídos exclusivamente para esta finalidade; (2) conjuntamente com os RSU, incluindo os resíduos domiciliares e os resíduos de limpeza urbana (poda e varrição). Estima-se que os custos com seu transporte para um aterro variam entre 20 e 60 US\$ por tonelada de resíduo (GODOY, 2013). No aterro exclusivo, os lodos são depositados após serem secos termicamente (10

% de umidade) ou como tortas tratadas. Neste último caso, as tortas de lodo com 60% de umidade devem ser misturadas com cal virgem (VIEIRA et al., 2011).

Para a co-disposição em aterro sanitário do lodo gerado na região metropolitana de São Paulo, o acordo entre a Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP) e a prefeitura municipal preconiza que a massa disposta não pode ultrapassar 5% da massa de RSU e o lodo deve conter um teor de umidade de, no máximo, 60%. Em 2012, a quantidade de lodo (base úmida) gerada nos cinco principais STES geridos pela SABESP nesta região (ABC, Barueri, Parque Novo Mundo, São Miguel e Suzano) já alcançava 4,5% da massa de RSU, totalizando 147.460 toneladas/ano, cujos custos com a disposição chegavam a R\$ 4.147.699,00 (MORGADO, 2012).

Conforme elucidado, a disposição do lodo em aterro sanitário é uma alternativa bastante onerosa e, apesar de ser uma “solução” a curto prazo, esta prática pode agravar ainda mais o problema do gerenciamento dos RSU, causando impactos eminentes ao meio ambiente. Isto porque esse tipo de disposição leva à redução do tempo de vida útil dos aterros, demandam grandes áreas para a instalação destes espaços, além de aumentar as emissões de metano e favorecer a contaminação do solo e de águas subterrâneas pelo incremento na produção de chorume e, conseqüentemente, de sua lixiviação. Por outro lado, outras questões podem estar ligadas a instalação de aterros sanitários, no que diz respeito ao impacto social e aos danos biológicos causados às populações circunvizinhas e também aos trabalhadores locais (VIEIRA et al., 2011).

Dentro deste contexto, a Lei nº 12.305/10 proibiu a disposição final de lodo de esgoto em aterros sanitários a partir de agosto de 2014. Esta lei foi o marco regulatório dos resíduos sólidos no país por conter instrumentos importantes para reduzir os principais problemas ambientais, sociais e econômicos decorrentes do manejo inadequado dos resíduos sólidos, com vista à redução dos resíduos gerados, a adoção de práticas sustentáveis como a reciclagem, a reutilização e o tratamento dos resíduos sólidos, assim como a disposição adequada dos rejeitos³. Ademais, ela institui a responsabilidade compartilhada dos geradores de resíduos como fabricantes, importadores, distribuidores, comerciantes e cidadãos (logística reversa).

³ resíduos sólidos que, depois de esgotadas todas as possibilidades de tratamento e recuperação por processos tecnológicos disponíveis e economicamente viáveis, não apresentem outra possibilidade que não a disposição final ambientalmente adequada.

Essa problemática serviu de incentivo à busca por novas tecnologias que tornassem possível não somente o tratamento destes resíduos, como também seu reaproveitamento como matéria prima (biomassa) para a produção de biocombustíveis e energia.

Em se tratando de reaproveitamento do lodo, existem no mundo grandes iniciativas a serem seguidas. O Japão, por exemplo, é considerado um dos países pioneiros, implementando sistemas bem desenvolvidos e versáteis para esta finalidade, que vão desde a produção de materiais de construção e biocarvões para termoeletricas (a partir do lodo desidratado) até mesmo à produção de eletricidade a partir de *Syngas* (ou gás de síntese), obtido na pirólise deste resíduo.

Desde 1990, a Suécia promove a reciclagem de nutrientes abundantes nesse tipo de resíduo, como é o caso do fósforo, sendo o uso do biogás de lodo como biocombustível de transporte (ônibus) uma prática bem estabelecida em diversas cidades do país. A Holanda também aplica em grande escala a reciclagem de nutrientes provenientes do lodo, mas países do Reino Unido e os Estados Unidos implementaram e desenvolveram várias técnicas de cogeração (geração simultânea de calor, energia mecânica e eletricidade) a partir do biogás gerado na digestão anaeróbia de lodos (TYAGI e LO, 2013).

1.2 Panorama energético no Brasil e no mundo

A energia, indubitavelmente, tem papel fundamental nas condições de vida da humanidade e segundo estimativas da Agência Internacional de Energia (U.S. ENERGY..., 2016), entre 2012 e 2040 haverá um aumento de 48% no consumo de energia, com um crescimento anual médio de 1,6%. Este crescimento, por outro lado, não seria sustentado pelas matrizes energéticas convencionais como petróleo, carvão e gás natural, já que estudos prevêm o esgotamento gradual dessas reservas até 2050 (GOYAL; SEAL; SAXENA, 2008).

Ainda que os combustíveis fósseis sejam a maior fonte de energia empregada mundialmente, os preços em alta, assim como as preocupações acerca da segurança no abastecimento de energia e as consequências ambientais decorrentes das emissões de gases de efeito estufa têm estimulado a adoção de políticas governamentais que apoiam o crescimento rápido em instalações voltadas à geração de energia renovável (U.S. ENERGY..., 2016). Assim, de acordo com projeções da mesma Agência, o consumo

mundial de fontes renováveis para a geração de energia apresentará o crescimento mais rápido dentre todas as demais fontes (em média 2,6 % ao ano) até 2040.

No que tange o Brasil, pode-se dizer que sua matriz de geração elétrica é de origem predominantemente renovável, alcançando 75% em 2014, enquanto a representatividade dos renováveis na matriz elétrica mundial é de apenas 21,2%. É notável a contribuição da energia hidráulica nessas estatísticas, respondendo por 65,2% (407,2 TWh). Contudo, por ser estritamente dependente de fatores ambientais e sazonais, sua participação tem diminuído nos últimos anos, dando espaço à exploração de outras fontes de energia renovável. Assim, a contribuição da biomassa ao setor energético brasileiro está crescendo a cada ano e, atualmente, responde por 7,4% (46,2 TWh) do suprimento total de eletricidade (624,3 TWh) (EMPRESA..., 2015).

Em 2014, a capacidade instalada de geração de energia no Brasil alcançou 133.914 MW sendo que, deste total, 9.881 MW é representado pelo bagaço de cana e 2.460 MW por outras fontes também usadas para a produção de vapor e calor (capim elefante, casca de arroz, óleos vegetais, resíduos de madeira, carvão vegetal, gás de alto forno, lixívia⁴), dentre as quais se inclui o biogás (70 MW) (EMPRESA..., 2015).

A participação das diferentes matrizes energéticas no Brasil é definida pelos chamados leilões de energia, que são processos licitatórios promovidos pelo poder público com vistas à obtenção de energia elétrica em um prazo futuro (pré-determinado nos termos de um edital), seja pela construção de novas usinas de geração elétrica, linhas de transmissão e centros consumidores ou até mesmo por meio de usinas que já se encontram em funcionamento. O objetivo dos leilões é equilibrar a oferta e consumo de energia no setor elétrico brasileiro para não haver risco de falta de energia. Desse modo, tais processos são de extrema importância para a sustentação do setor elétrico brasileiro. No 23º leilão de energia nova, realizado em 29 de abril de 2016, foram contratados 29 empreendimentos para a venda de 49.206.048 MWh, sendo 7 termoelétricas movidas à biomassa contratadas para a geração de 81,5 MW. No total, foram movimentados R\$ 9,7 bilhões em contratos, com preço médio de R\$ 198,59 por MWh (EMPRESA..., 2016).

⁴ Lixívia ou licor negro é um subproduto do processo de cozimento Kraft, desenvolvido para a produção de polpa celulósica e posterior utilização desta na fabricação de papel.

1.3 Biomassa para a geração de energia

1.3.1 Generalidades sobre o conceito de biomassa

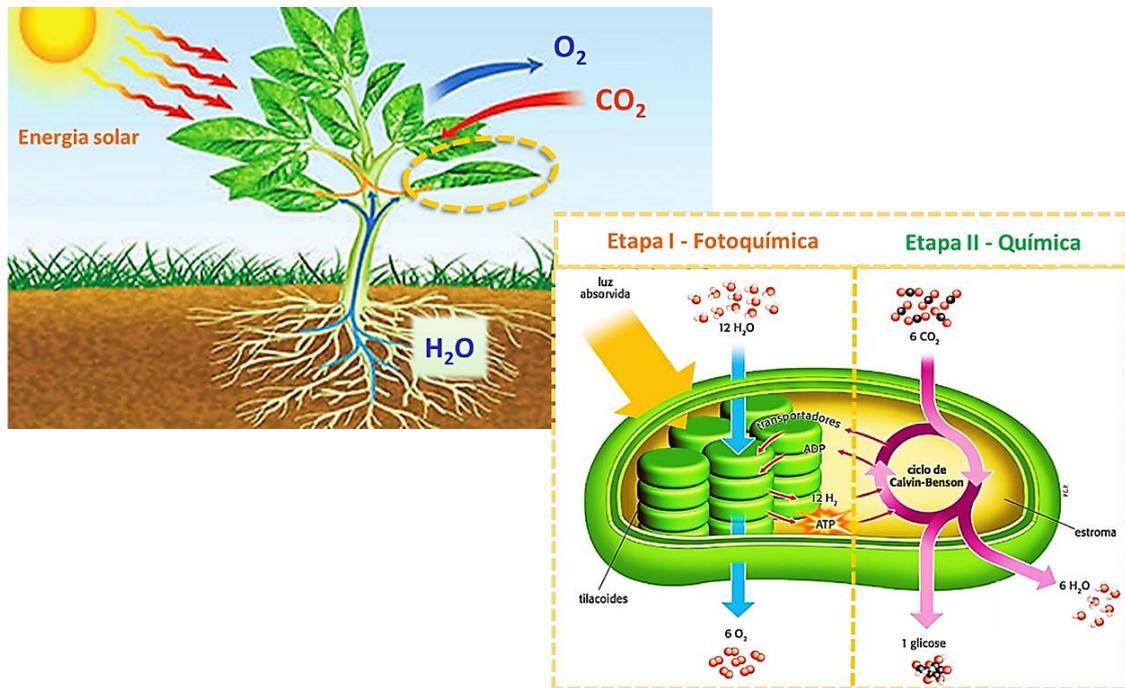
O termo “biomassa” era utilizado, originalmente, para designar todo material derivado de vegetais, isto é, cuja composição se trata de uma estrutura lignocelulósica capaz de estocar a energia dos raios solares na forma de ligações químicas (McKENDRY, 2002).

Atualmente porém, não há um consenso quanto a existência de uma definição única e mais adequada para biomassa, dada a abrangência de fontes biológicas animais e vegetais consideradas como biomassa (BASU, 2010, p. 325). De maneira geral, de acordo com o *United Nations Framework Convention on Climate Change* (UNITED NATIONS..., 2005), biomassa pode ser definida como toda matéria orgânica não fossilizada proveniente de plantas, animais e micro-organismos. Esse conceito tornou-se, portanto, mais abrangente empregado para designar além de madeira e culturas agrícolas, fontes como os produtos, subprodutos e resíduos gerados durante seu beneficiamento, bem como os resíduos sólidos industriais e municipais e, neste último caso, deve-se destacar os resíduos sólidos urbanos e os resíduos de serviços públicos de saneamento básico (lodos) (BALAT, 2008).

A biomassa vegetal é formada a partir do processo de fotossíntese (**Figura 1**). Embora difira em detalhes, os mecanismos básicos da fotossíntese em plantas são notavelmente semelhantes àqueles que ocorrem nos demais organismos fotossintéticos como bactérias e algas unicelulares (NELSON; COX, 2014, p. 769).

As reações fotossintéticas nas plantas ocorrem em duas etapas (ou fases) distintas. A primeira delas é conhecida como etapa clara (ou fotoquímica), que ocorre nos tilacóides, estruturas presentes no interior dos cloroplastos. A segunda é a etapa “escura” (ou química), que ocorre nos estromas (NELSON; COX, 2014, p. 770). Resumidamente, na etapa fotoquímica ocorre a quebra da água pela luz solar (fotólise), gerando oxigênio, o qual é liberado para a atmosfera e, o hidrogênio, armazenado como NADPH. Este é combinado com o dióxido de carbono absorvido pelas plantas, formando glicose na etapa química, por meio de um processo endotérmico chamado Ciclo de Calvin-Benson.

Figura 1 - Ilustração simplificada do processo de fotossíntese em plantas.



Fonte: Adaptado de Diniz (2015) e Moura (2015).

Portanto, a energia solar absorvida pela clorofila é transformada em ATP e NADPH, usados como fonte de energia para sintetizar carboidratos e outros compostos orgânicos e partir do dióxido de carbono e da água absorvidos do ambiente, liberando oxigênio para a atmosfera. A reação global da fotossíntese (reação 1) é descrita a seguir:



Assim, a energia solar fornece a força motriz necessária à ciclagem contínua de CO_2 e O_2 na biosfera, juntamente com a formação de substratos como a glicose, dos quais dependem os demais organismos não fotossintéticos. Deste modo, a captura e transformação química da energia solar realizada por meio da fotossíntese, tornou possível o desenvolvimento da vida animal na Terra, visto que praticamente todos os organismos vivos obtêm sua energia, direta ou indiretamente, da energia radiante do sol. Por outro lado, a disponibilidade de O_2 na atmosfera favoreceu a respiração aeróbia e, sendo esta

muito mais eficiente energeticamente (32 ATP/glicose) que a respiração anaeróbia, favoreceu o desenvolvimento de organismos multicelulares.

A cada ano, a fotossíntese converte mais de 100 bilhões de toneladas métricas de CO₂ e H₂O em celulose e outros produtos vegetais. Alguns carboidratos (açúcar e amido) são os principais alimentos disponíveis para homens e animais em muitas partes do mundo (NELSON; COX, 2014, p. 243). Além das necessidades essenciais de nutrição, a biomassa vegetal foi a fonte de energia primária explorada pelos seres humanos, antes da industrialização.

A radiação solar que atinge a superfície da Terra é exorbitante, entre 100 e 120 mil TW/ano (GUST; MOORE; MOORE, 2009), o que representa cerca de quatro vezes o consumo energético atual no planeta (BARBER, 2008). Segundo estimativas do Departamento de Energia dos EUA (U.S. ENERGY..., 2016), se apenas 1% desta radiação solar fosse convertida em energia armazenável, com eficiência de apenas 10%, seria possível a obtenção de 105 TW/ano, gerando um excedente energético frente à demanda mundial por energia. Dando continuidade ao cenário hipotético, se essa radiação solar recebida anualmente na Terra fosse convertida em biomassa pelos organismos fotossintéticos e esta, por sua vez, fosse convertida a etanol pelo processo de fermentação, renderia o equivalente energético produzido por cerca de um trilhão de barris de petróleo (NELSON; COX, 2014, p. 257).

Tradicionalmente, o emprego de biomassa como fonte de energia primária fundamentava-se na geração de energia por meio das chamadas “culturas energéticas”, como a madeira, algumas plantas lenhosas, a cana de açúcar, a colza, dentre outras. O modelo sustentável de produção de biomassa, por outro lado, está voltado à geração de energia elétrica, calor e combustíveis de transporte a partir de fontes secundárias ou, mais especificamente, daquelas que se originam como subprodutos de processos produtivos ou de beneficiamento, como o bagaço de cana-de-açúcar, casca de arroz, e demais resíduos florestais e agrícolas, além de alguns resíduos sólidos com conteúdo orgânico desejável para tal finalidade (DEMIRBAS, 2004, 2007).

De maneira geral, todos estes resíduos têm grande potencial para a geração de energia, uma vez que possuem grande quantidade de matéria orgânica e seu aproveitamento como fonte de energia traz muitos benefícios ambientais e econômicos.

Isso porque sua disposição, além de onerosa, quando feita de maneira inadequada pode transformá-los em fontes potenciais de poluição.

Outrossim, o aproveitamento dos resíduos agroindustriais é mais vantajoso em relação às culturas energéticas porque não causa quaisquer prejuízos ao suprimento de alimentos, visto que não demanda grandes áreas potencialmente cultiváveis e estão disponíveis em abundância, tanto nos países ricos, quanto naqueles ditos “em desenvolvimento” (DEMIRBAS, 2001).

A biomassa vegetal está constantemente sendo formada pelo processo de fotossíntese, o que a caracteriza como uma fonte de energia renovável. Além disso, o dióxido de carbono liberado na atmosfera pela decomposição microbiológica ou por meio de sua combustão foi absorvido da atmosfera em um passado recente. Sendo assim, tais processos não causam o desequilíbrio do ciclo do carbono no ambiente, isto é, não contribuem sobremaneira com um acréscimo de dióxido de carbono na atmosfera, o que faz dela uma fonte neutra em termos de emissão de gases de efeito estufa (McKENDRY, 2002).

Dessa forma, surge um novo conceito, a bioenergia, uma forma de energia abundante, limpa e renovável obtida a partir da biomassa e, portanto, promissora para substituir os combustíveis fósseis em um futuro próximo.

Os combustíveis fósseis são considerados fontes não-renováveis de energia, uma vez que são o resultado da decomposição de materiais orgânicos como resíduos vegetais e animais por meio de processos microbiológicos e geológicos, bem como sob a ação de intemperismo, durante milhões de anos. A combustão de tais materiais contribui muito com a poluição atmosférica, levando ao aquecimento global e a inúmeros problemas ambientais decorrentes deste. Isto porque, contrariamente às biomassas recentemente formadas, os materiais orgânicos precursores dos combustíveis fósseis foram responsáveis pela retenção do dióxido de carbono presente na atmosfera há milhões de anos atrás.

Além disso, sua decomposição anaeróbia deu origem a grande quantidade de enxofre, o qual permaneceu retido nestas reservas fósseis durante todo esse tempo. Sendo assim, a queima destes combustíveis representa a inserção de quantidades consideráveis de CO₂ e SO_x na atmosfera, desequilibrando o ciclo destes elementos no ambiente (BAIRD, 2002).

A diversificação da matriz energética por meio da biomassa representa, portanto, uma alternativa ao suprimento da demanda global por energia, cuja utilização tem ganhado muita atenção ao passo que crescem também as preocupações acerca dos inúmeros impactos ambientais (poluição atmosférica, chuva ácida, aquecimento global, doenças respiratórias, etc.) causados pela queima de combustíveis fósseis, a qual é responsável por 98% das emissões de carbono (DEMIRBAS, 2006). Contudo, a minimização dos impactos ambientais deve ser criteriosamente avaliada, juntamente com a viabilidade econômica, quando se propõe novas tecnologias.

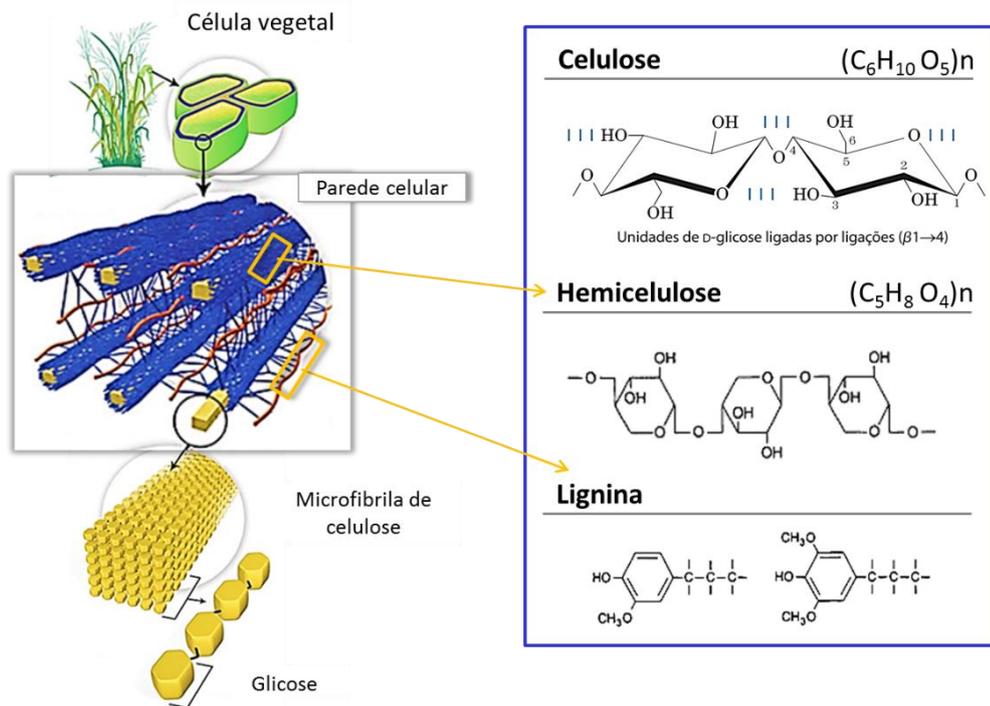
1.3.2 Caracterização de biomassas

Cada biomassa possui propriedades físico-químicas e morfológicas específicas que determinam seu desempenho em qualquer processo em que ela seja aplicada. Sendo assim, dada a diversidade de biomassas existentes, o primeiro aspecto a ser levado em conta na aplicação de uma biomassa como combustível é a escolha do processo de conversão mais adequado (McKENDRY, 2002).

Para tanto, é imprescindível a compreensão de sua composição, bem como de suas propriedades (NANDA et al., 2012) a fim de desenvolver processos tecnológicos eficientes (SHEN et al., 2009), com vistas não somente à minimização de fatores operacionais que comprometem o rendimento energético, mas também à redução dos impactos ambientais advindos, por exemplo, das emissões gasosas intrínsecas aos processos de conversão (JENKINS et al., 1998).

A composição das biomassas vegetais pode variar amplamente de acordo com aspectos genéticos (bioma), geológicos (tipo de solo) e sazonais (clima), mas elas são essencialmente compostas por extrativos, componentes da parede celular e cinzas (BASU, 2010, p. 33). Os extrativos são substâncias comumente presentes nos tecidos vegetais e animais como proteínas, lipídeos, carboidratos, etc. Já a parede celular é composta, principalmente, por lignina e pelos carboidratos celulose e hemicelulose (**Figura 2**).

Figura 2 - Constituintes majoritários da parede celular vegetal.



Fonte: Adaptado de Santos et al. (2012) e Nelson e Cox (2014, p. 257).

A celulose é o principal constituinte das paredes celulares vegetais, proporcionando resistência e rigidez à planta, impedindo o inchamento e a ruptura celular em condições osmóticas hipotônicas. É um homopolissacarídeo cristalino de estrutura linear e não ramificada, constituído por 10.000 a 15.000 unidades de D-glicose em ligações glicosídicas ($\beta 1 \rightarrow 4$), agrupadas paralelamente em feixes (cerca de 36 cadeias), formando microfibrilas. A cada ano, as plantas sintetizam mais de 10^{11} toneladas de celulose, fazendo deste polímero um dos compostos mais abundantes da biosfera (NELSON; COX, 2014, p. 821).

Já a hemicelulose é um heteropolissacarídeo de estrutura diversificada, ramificada e amorfa, com menor grau de polimerização, conferindo pouca resistência à planta, diferentemente da celulose. Por analogia, seria como um cimento permeando as microfibrilas de celulose. Existe uma variação significativa na composição e estrutura da hemicelulose dentre a gama de biomassas existentes. A maioria das hemiceluloses, contudo, contém de 50 a 200 monômeros como d-xilose (o mais comum), d-glicose, d-galactose, l-ababinose, ácido d-glucurnônico e d-manose (BASU, 2010, p. 37).

A lignina, por outro lado, é um heteropolímero amorfo com estrutura altamente ramificada e complexa, atrás apenas da celulose em abundância nos tecidos vegetais. Sintetizada a partir de precursores como a fenilalanina e a tirosina, a lignina forma ligações cruzadas covalentes com as fibras de celulose, sustentando-as e fornecendo resistência estrutural às plantas (NELSON; COX, 2014, p. 908). Para que as plantas lenhosas sejam empregadas na produção de etanol, muitas pesquisas têm sido desenvolvidas na busca por maneiras mais eficientes de realizar a digestão de tais componentes celulares, aproveitando melhor tamanho potencial energético.

As propriedades mais importantes para estimar o desempenho de uma biomassa como combustível são: o poder calorífico, a temperatura de ignição, a análise elementar e a análise imediata.

A temperatura de ignição pode ser definida como a temperatura mínima na qual a taxa de geração de calor, pelas reações exotérmicas, supera as perdas de calor para o meio e o processo se torna autossustentável (BASU, 2010). Essa propriedade pode ser determinada por meio da termogravimetria (neste caso, designada como temperatura de ignição relativa) e fornece uma estimativa da inflamabilidade de um combustível em um processo térmico, sendo que quanto maior a quantidade de compostos orgânicos voláteis presente neste, menor sua temperatura de ignição, característica muito comum às biomassas (CHIANG; CHIEN; LU, 2012).

O poder calorífico pode ser definido como a quantidade de calor liberada por unidade de massa ou volume de um combustível durante sua combustão completa, estando este inicialmente a 25 °C (BASU, 2010, p. 58). Existem dois tipos de poder calorífico, o superior e o inferior (PCI), os quais podem expressos nas seguintes unidades: J g^{-1} (kJ kg^{-1}), BTU lb^{-1} ou cal g^{-1} (AMERICAN..., 2004).

O poder calorífico superior (PCS) (*Higher Heating Value* ou *Gross Calorific Value*) pode ser determinado empiricamente por meio de uma bomba calorimétrica. Neste equipamento, emprega-se uma determinada massa do material combustível a ser analisado, submetendo-o posteriormente à combustão completa dentro da cela reacional do calorímetro, que se encontra saturada de oxigênio. A capacidade calorífica do calorímetro é determinada por calibrações, cujos parâmetros operacionais são preconizados por normas padrão, adequadas ao tipo de amostra.

A água presente no combustível absorve calor durante sua combustão e vaporiza. Mas ao entrar em contato com as paredes da câmara de combustão ela condensa, liberando calor. Portanto, a medida do PCS é composta por duas quantidades de calor distintas: o calor liberado pela combustão da amostra combustível e o calor latente de vaporização da água. Sendo assim, o poder calorífico inferior (PCI) (*Lower Heating Value* ou *Net Calorific Value*), como o próprio termo sugere, é calculado descontando-se o calor latente de vaporização da água (AMERICAN..., 2004). Trata-se, portanto, de uma medida efetiva da energia disponível em um combustível e mais aplicada na prática, tendo em vista que nas caldeiras os gases de combustão não são resfriados e, dessa forma, o calor latente de vaporização da água não é recuperado (BASU, 2010, p. 58).

Sabendo-se a capacidade calorífica do calorímetro (obtida por calibração) e a variação de temperatura medida durante a combustão, obtém-se a quantidade de calor fornecida pelo combustível. E como a medida em um calorímetro é realizada a volume constante, a quantidade de calor é uma medida da energia interna da massa de combustível, ou seja, essa medida é muito importante porque fornece uma estimativa da capacidade do combustível em realizar trabalho (ATKINS; JONES, 2006, p. 310). O conteúdo total de energia disponível por unidade de massa de um combustível decresce, proporcionalmente, com o aumento da quantidade de água e de cinzas presentes neste material.

A análise elementar fornece informações quanto ao conteúdo percentual de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), enxofre (S), cloro (Cl) e oxigênio (O) presentes no combustível. Este último elemento é determinado por diferença entre os demais, juntamente com as cinzas e a umidade, se o combustível não tiver passado por algum tratamento de secagem. Neste caso, refere-se ao material como “*as received*”. Caso contrário, se este for submetido previamente à secagem, considera-se todos os demais componentes no cálculo, exceto a umidade, e denota-se o material como “*dry basis*” ou “na base seca”. Se este combustível estiver livre de umidade e de cinzas, sua composição é expressa como “*dry and ash-free basis*” (BASU, 2010, p. 56).

Denota-se análise imediata como a avaliação conjunta de propriedades como: umidade, materiais orgânicos voláteis, carbono fixo e cinzas.

1. Umidade (UM): Existem dois tipos de umidade a ser considerados: a *umidade extrínseca*, que é influenciada pelas condições climáticas durante a colheita da

biomassa e a *umidade intrínseca*, que se trata do conteúdo de água presente na estrutura celular da biomassa.

O conhecimento desta propriedade é de grande interesse, em especial a umidade extrínseca, uma vez que exerce grande influência no potencial calorífico de um material combustível interferindo, portanto, no rendimento energético global durante seu processamento térmico (GARCÍA et al., 2012; McKENDRY, 2002).

2. Materiais Orgânicos Voláteis (MV): Termo usado para designar os componentes gasosos liberados quando o material combustível, livre de umidade, é submetido ao aquecimento. Estes podem ser gases combustíveis condensáveis (hidrocarbonetos voláteis - C_xH_y) e não-condensáveis (CO , H_2), além dos gases não combustíveis (CO_2 , SO_2 e/ou NO_x) (GARCÍA, 2012). De acordo com a norma ASTM E1131 (AMERICAN...,2008a), podem também ser definidos como materiais medianamente voláteis, que se degradam ou volatilizam entre 200 e 750 °C, já que a umidade e outros solventes com baixo ponto de ebulição (inferior a 200 °C) são considerados pela mesma norma como materiais altamente voláteis.
3. Carbono fixo (CF): É definido como a massa remanescente após a liberação dos MV, excluindo-se a umidade e o conteúdo de cinzas (McKENDRY, 2002). Juntamente com os MV, o CF compõe a fração combustível da amostra e sua determinação pode ser feita de maneira direta (por meio da termogravimetria) ou indireta (por meio de mufla, empregando métodos padrão). Nesse caso, esta propriedade é calculada matematicamente, subtraindo-se de 100% as porcentagens de UM, MV e cinzas. Para tanto, é preponderante que todas as amostras utilizadas para a caracterização das demais propriedades estejam na mesma base de umidade.
4. Cinzas (Cz): Constituem o resíduo inorgânico remanescente após a completa oxidação do conteúdo orgânico (MV e CF) presente no material combustível (BASU, 2010, p. 52).

Na análise imediata, cada propriedade pode ser avaliada separadamente empregando-se métodos padrão, os quais são recomendados por órgãos internacionais de normalização como a *American Society for Testing and Materials* (ASTM), por exemplo. Para a determinação de umidade, materiais orgânicos voláteis e cinzas em biomassas, os métodos ASTM empregados são, respectivamente: E871, E872 e D1102. Tais métodos são

compostos por uma série de etapas, que demandam bastante tempo, grande quantidade de amostra e constante interferência do operador no sistema de medidas. Essas particularidades, além de os tornarem demasiadamente laboriosos e demorados, podem levar à obtenção de resultados pouco reprodutivos.

Ademais, estes foram desenvolvidos com base em métodos previamente aplicados para a caracterização de carvões minerais (ASTM D3175), que são matrizes consideravelmente distintas das biomassas. Dessa forma, a adoção das mesmas condições de temperatura (950 ± 20 °C) para ambas as matrizes tornar-se-ia inadequada, particularmente para a avaliação do conteúdo de matéria orgânica volátil.

Na literatura existem trabalhos que utilizam a termogravimetria para a caracterização de biomassas por análise imediata (vide Apêndice A). Entretanto, as condições aplicadas nem sempre são descritas claramente e, grande parte destes métodos, também empregam altas temperaturas, como no caso dos métodos oficiais desenvolvidos para mufla.

Essa carência de padronização nas condições adequadas para a análise imediata de biomassas pode levar a sérios equívocos durante a investigação de suas propriedades, comprometendo a aplicação destas matérias-primas para a geração de energia, uma vez que estas já apresentam propriedades naturalmente diversas, de acordo com a região de origem.

Dentro deste contexto, a termogravimetria se destaca por ser uma técnica quantitativa, cuja medida é contínua, realizada com base em uma programação de aquecimento previamente elaborada, sem a necessidade de intervenção do operador no sistema de medidas durante a aquisição dos dados. Além disso, para a realização dos ensaios termogravimétricos utiliza-se uma pequena quantidade de amostra (da ordem de 10 mg), com a qual é possível avaliar todas as propriedades de interesse de uma só vez, reduzindo-se consideravelmente o tempo de análise.

A adoção de condições experimentais adequadas, bem como a possibilidade de realizar medidas rápidas e efetivas certamente pode contribuir para a compreensão e aplicação dos mais variados tipos de biomassa, desde às lignocelulósicas até os resíduos orgânicos, como é o caso do lodo de esgoto.

Assim, a utilização de uma biomassa como matriz energética depende não somente da disponibilidade desta, embora este seja um fator muitas vezes determinante, mas também de uma avaliação criteriosa da sua composição (GOYAL; SEAL; SAXENA, 2008).

1.4 Processos para a conversão de biomassa em energia e biocombustíveis

A conversão de biomassa em energia e biocombustíveis pode ser realizada, basicamente, por meio de dois tipos de processos: os termoquímicos e os bioquímicos. A **Figura 3** é uma ilustração simplificada das duas principais rotas de conversão da energia da biomassa e seus principais biocombustíveis explorados.

Levando-se em consideração as vias termoquímicas, pode-se considerar que, basicamente, existem três maneiras de empregar biomassa para geração de energia (DEMIRBAS, 2001; ZANG; XU; CHAMPAGNE, 2010):

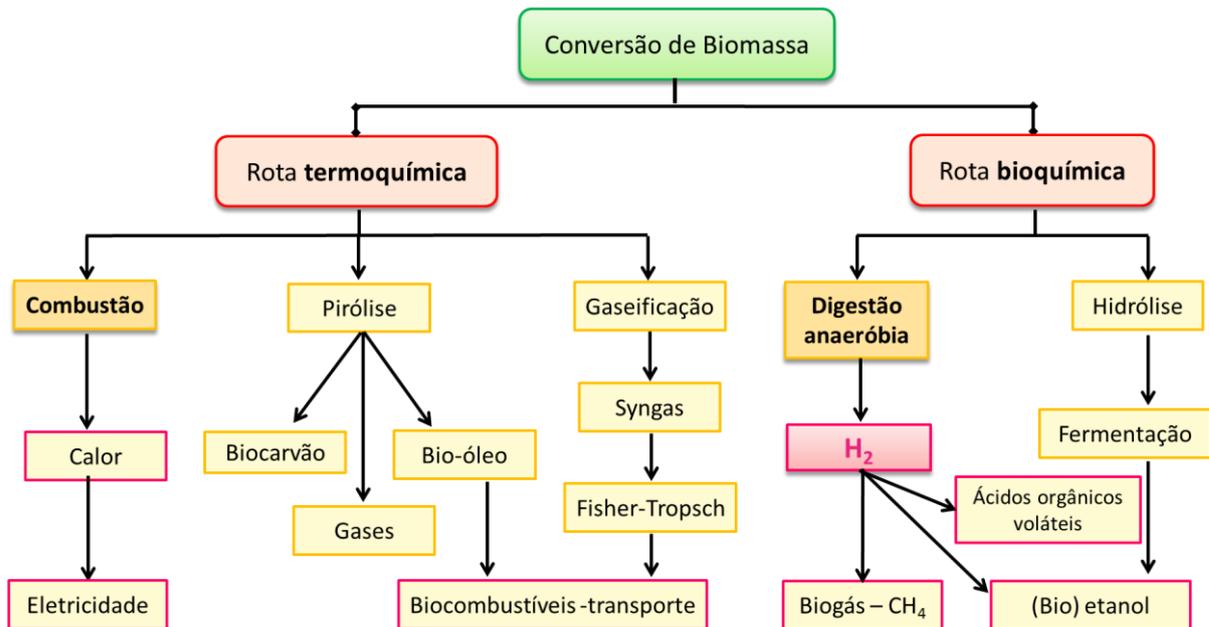
- queimá-la diretamente para produzir energia térmica e elétrica - **Combustão**;
- transformá-la em combustíveis sólidos (biocarvões), líquidos (biocombustíveis), o que inclui etanol e metanol, e gasosos (gases de baixo peso molecular como CO_2 , CO , C_2H_2 , C_2H_6 , C_6H_6) - **Pirólise**;
- transformá-la em combustíveis gasosos como o hidrogênio e monóxido de carbono (*Syngas*), que também podem ser aproveitados para a produção de combustíveis de transporte pelo processo de *Fischer-Tropsch* - **Gaseificação**;

Estes processos são desenvolvidos em condições operacionais muito distintas (temperatura, razão de aquecimento, pressão e atmosfera reacional). Assim, para se alcançar a eficiência desejada na obtenção de cada produto de interesse é preciso um rígido controle das condições operacionais, principalmente nos processos de pirólise e gaseificação, o que demanda elevado investimento.

Geralmente os processos termoquímicos são mais destrutivos, levando à conversão da biomassa em menor tempo, em relação aos bioquímicos. Além disso, estes apresentam uma vantagem muito interessante: a exploração de todos os constituintes orgânicos da

biomassa, inclusive a lignina, que é uma barreira física à atuação das enzimas nos processos microbiológicos.

Figura 3 - Conversão de biomassa em biocombustíveis e bioenergia.



Fonte: Adaptado de Damartzis e Zabaniotou (2011).

A conversão bioquímica da biomassa é praticada desde tempos remotos para o fornecimento de energia local (produção de metano) a partir da digestão anaeróbia de resíduos animais e quando a crise do petróleo irrompeu em 1970 essa tecnologia começou a ganhar mais atenção como alternativa energética (NI et al., 2006). As duas principais formas de conversão bioquímica são: fermentação e digestão (anaeróbia e aeróbia) (BASU, 2010).

Na fermentação, parte da biomassa é convertida inicialmente em açúcares, usando-se ácidos ou enzimas (hidrólise) e o açúcar produzido é convertido em etanol ou outros produtos químicos com o emprego de leveduras. A digestão aeróbia (ou compostagem) é realizada na presença de oxigênio, o qual é assimilado diretamente do ar por alguns tipos de microrganismos, produzindo dióxido de carbono, calor e um resíduo sólido digerido. Já na digestão anaeróbia, os substratos orgânicos são degradados e convertidos em metano

e dióxido de carbono por uma série de reações bioquímicas por meio de interações metabólicas de grupos específicos de microrganismos (SAADY, 2013).

A energia total disponível na biomassa será sempre a mesma. Entretanto, a forma e a quantidade de energia obtida vão depender do tipo de processo e das condições operacionais empregadas.

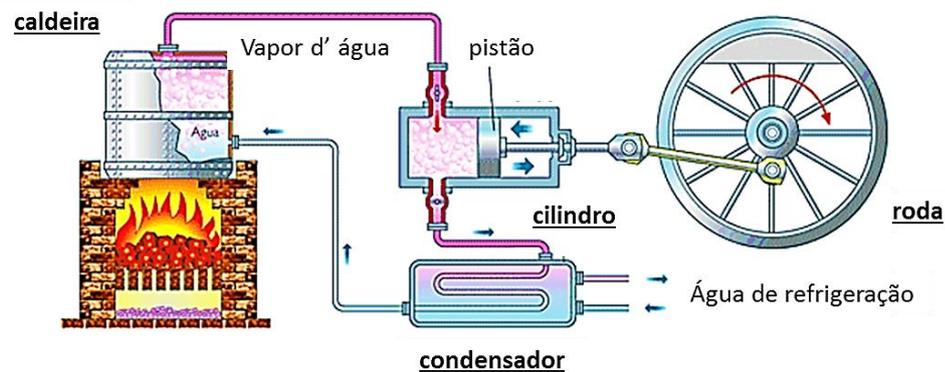
1.4.1 Processos termoquímicos (ou térmicos) - Combustão

Termodinamicamente, “energia” pode ser definida como a capacidade de realizar trabalho. A energia estocada nas ligações químicas dos componentes de uma biomassa pode ser convertida em energia térmica e a partir daí, transformada em trabalho mecânico (trabalho útil), por meio de dispositivos chamados “Máquinas Térmicas”.

De acordo com um dos enunciados da 2ª Lei da Termodinâmica (ATKINS; de PAULA, 2003), o enunciado de Clausius, o calor flui espontaneamente de um corpo com temperatura mais alta para outro com temperatura mais baixa. Uma máquina térmica opera de acordo com este princípio, retirando energia (na forma de calor) da fonte quente, convertendo parte desta em trabalho útil (mecânico) e, a outra parte, é rejeitada para uma fonte fria. Assim, como a energia total do sistema se conserva, a quantidade de energia útil produzida é igual à quantidade de calor retirada da fonte quente, menos a quantidade de calor rejeitada para a fonte fria, uma representação prática da 1ª Lei da Termodinâmica.

Durante séculos, para realizar atividades que demandassem grande força, o homem empregava a energia dos próprios músculos ou aquela obtida por meio de tração animal, quedas d'água e do vento, mas de forma limitada, já que não era possível alcançar grande rendimento. No entanto, com o advento da máquina a vapor, uma máquina térmica criada por Thomas Newcomen em 1712, o homem obteve a energia mecânica necessária para realizar suas atividades com maior eficiência, não dependendo mais dos recursos da natureza. Na **Figura 4** é apresentada uma ilustração representativa do princípio de funcionamento de uma máquina movida a vapor.

Figura 4 - Ilustração de uma máquina movida a vapor.

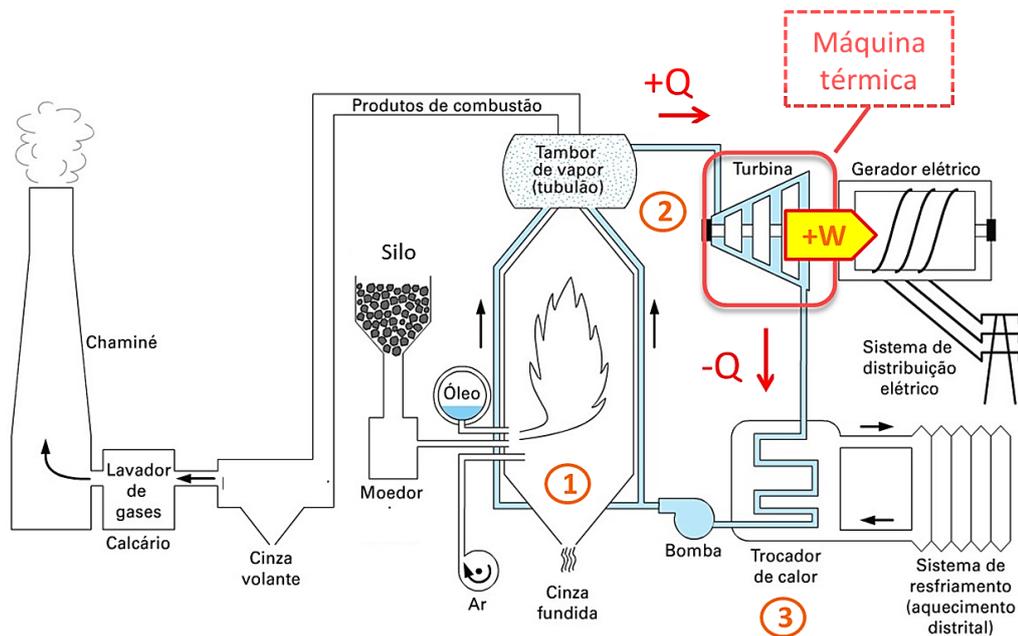


Fonte: Adaptado de Tecnología (2016)

Após anos de trabalho em busca de rendimentos cada vez maiores, a tecnologia da máquina a vapor foi aperfeiçoada pelo engenheiro escocês James Watt no século XVIII, o que possibilitou o emprego da energia mecânica nas mais diversas formas: indústrias de papel e algodão, mineradoras, locomotiva movidas a vapor, navios a vapor, impulsionando o surgimento da Primeira Revolução Industrial no século XIX (JAMES..., 2013).

A partir daí, o homem foi aperfeiçoando os sistemas de produção de energia de tal forma que o trabalho mecânico obtido pela máquina a vapor passou a ser convertido em energia elétrica. Um exemplo concreto disso é uma central termoelétrica (ilustrada na **Figura 5**). Neste sistema, a energia de um combustível, seja ele fóssil ou biomassa, é convertida em calor dentro de uma caldeira ou câmara de combustão (1) e o calor produzido é utilizado para aquecer um fluido (água, por exemplo). A partir daí, o vapor fornece calor para a turbina (2) que o transforma em trabalho mecânico, rejeitando o calor residual para o condensador (3). O gerador elétrico converte todo o trabalho útil fornecido pela turbina em energia elétrica (BORGNAKKE; SONNTAG, 2009).

Figura 5 - Central termoelétrica a vapor.



Fonte: Adaptado de Borgnakke e Sonntag (2009).

A central termoelétrica é uma unidade operacional voltada à geração exclusiva de energia elétrica sem um processo complementar de recuperação do calor (vapor) residual. E este é o motivo pelo qual ela apresenta baixa eficiência. Estas unidades participam ativamente da produção de energia elétrica no Brasil, atrás apenas das usinas hidrelétricas. Os principais combustíveis empregados são: gás natural, petróleo (e seus derivados) e biomassa (EMPRESA..., 2015).

Caso as condições hidrológicas no país sejam desfavoráveis, como em períodos excessivamente secos, essas usinas podem ser solicitadas a despachar sua energia, garantindo a oferta energética no sistema gerador local e, até mesmo, nacional. Ao contrário, quando as condições hidrológicas são favoráveis, essas usinas são deixadas em estado de espera.

As usinas movidas a biomassa beneficiam-se por licenciamentos ambientais mais simples e pela versatilidade no emprego de quaisquer combustíveis, e principalmente, os subprodutos do próprio processo produtivo, como bagaço de cana, lenha, casca de arroz e resíduos do beneficiamento de madeira, por exemplo (CPFL..., 2013). Sendo assim, não há riscos de interrupções na produção por dificuldades no suprimento de matéria-prima, o que aumenta a confiabilidade e a participação do produtor de energia no setor energético.

Em 1990, a autoprodução foi responsável pela oferta de cerca de 6% da energia elétrica consumida no Brasil, já em 2004, esse percentual chegou a 7,2%. Atualmente, porém, a autoprodução participa do cenário energético brasileiro com 15,9% (94,0 TWh) da produção total, sendo 52,2 TWh produzidos e consumidos na própria planta. Em relação ao Estado de São Paulo, a capacidade energética instalada no mesmo período foi de 22.333,6 MW, o que representa 16,7% da capacidade total do Brasil. Considerando o Estado de São Paulo, as unidades autoprodutoras de energia contribuem com 6,8% (10.200 GWh) do fornecimento bruto de energia elétrica (150.723 GWh).

O sistema de autoprodução, por usinas termoelétricas, só se tornou competitivo à medida que houve o desenvolvimento de tecnologias a fim de aumentar a eficiência dos sistemas geradores de energia. Nesse sentido, a cogeração se destaca, uma vez que viabiliza economicamente a autoprodução, justificando seu investimento, que pode ser recuperado a curto prazo.

A cogeração (ou *Combined Heat and Power*) pode ser definida como a produção combinada das duas formas de energia - calor e energia mecânica - esta geralmente convertida total ou parcialmente em energia elétrica, a partir da energia disponibilizada por uma fonte primária, como a biomassa. As centrais termoelétricas que utilizam exclusivamente a biomassa como fonte primária de energia não necessitam de qualificação junto à Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL) para fazer jus aos benefícios previstos na legislação, que incluem a participação nas políticas de incentivo à cogeração (AGÊNCIA..., 2006).

No sistema de cogeração há um aumento na eficiência global do processo de produção de energia, decorrente do melhor aproveitamento da energia contida na matriz explorada, o que reduz consideravelmente os custos, comparativamente aos sistemas convencionais de produção (centrais termoelétricas) (VIANA JÚNIOR, 1999). Esta é uma alternativa muito atraente, haja visto que os custos com energia têm grande participação no preço final do produto comercializado. O melhor reaproveitamento pode se dar, por exemplo, a partir da reutilização do calor residual da turbina ou até mesmo da água de resfriamento que passa pelo condensador em outra parte do próprio processo produtivo.

Além disso, pode-se apontar outras vantagens deste tipo de sistema como, por exemplo, a melhora na disponibilidade e confiabilidade energética, a possibilidade de empregar matérias-primas do próprio processo industrial, a redução nos gastos com

transmissão de energia elétrica pela proximidade entre as central termoeletrica cogeneradora e o consumidor final (designada, nestes termos, como geração distribuída), a redução da dependência externa por energia, a implantação do sistema em um prazo reduzido, a redução de impactos ambientais pelos baixos índices de emissões de SO_x e CO₂, além da possibilidade de comercialização do excedente de energia produzido (AGÊNCIA..., 2006; VIANA JÚNIOR, 1999). Assim, suprimindo localmente uma parcela específica do consumo, o sistema de cogeração libera recursos para o atendimento ao restante do mercado.

A cogeração de energia a partir de biomassa é desenvolvida, principalmente, nos setores de papel e celulose, açúcar e álcool, bem como de alimentos, em função da grande disponibilidade de subprodutos favoráveis para essa finalidade.

A combustão é a mais antiga forma de exploração da energia contida na biomassa, que se iniciou com descoberta do fogo. A queima de madeira da floresta proporcionou ao homem a possibilidade de cozinhar os alimentos e se manter aquecido, contribuindo com o desenvolvimento das civilizações. De acordo com Demirbas (2001), a combustão direta contribui com cerca de 97% da produção mundial de bioenergia.

É um processo essencialmente não seletivo, que basicamente transforma o combustível como um todo em produtos simples (gases). É versátil, pois permite a aplicação de uma grande variedade de matérias-primas e não exige grande controle das condições operacionais, comparativamente aos demais processos térmicos, para a obtenção do produto final: calor.

Nesse processo, o aproveitamento da energia contida na biomassa é imediato, já que o produto final não pode ser transportado ou armazenado. Além disso, o transporte ou a comercialização da biomassa para aplicação em outro processo não é viável, fatores que viabilizam a autoprodução. Assim, a única forma de energia que pode ser comercializada, neste caso, é a elétrica.

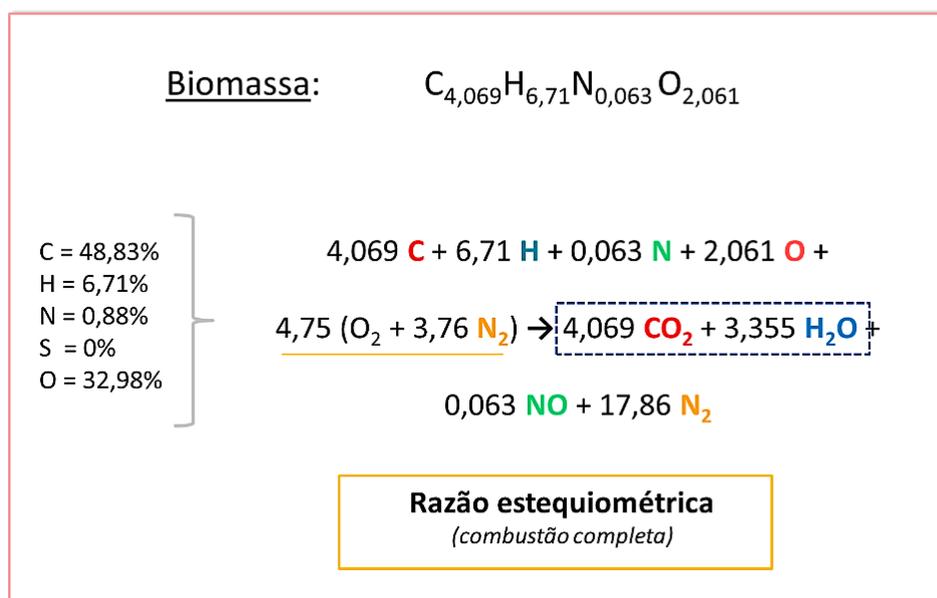
A combustão é um fenômeno complexo que envolve a transferência simultânea de calor e massa por meio de reações químicas entre os componentes (orgânicos e inorgânicos) do combustível e o fluxo de ar (JENKINS et al., 1998). Este processo pode ser simplificado descrito como uma reação entre os componentes orgânicos principais da biomassa (cuja fórmula molecular é obtida por meio da análise elementar), e o oxigênio presente no ar (representado como uma mistura binária de seus componentes

majoritários, oxigênio e nitrogênio, na razão de 21% de O₂ e 79% de N₂, isto é, 3,76 mols de N₂ para cada mol de O₂). A mistura ar-combustível ideal para garantir que a combustão do combustível seja completa é chamada de razão estequiométrica.

Fora da razão estequiométrica ar-combustível podem ocorrer duas situações distintas. Se uma quantidade maior de oxigênio está presente (excesso de ar), a mistura é designada como “pobre em combustível”. Caso contrário, se há excesso de combustível, a mistura é designada “rica em combustível”. Assim, por não haver oxigênio suficiente, a combustão é incompleta, o que aumenta consideravelmente as emissões de hidrocarbonetos, monóxido de carbono e material particulado (PETCHERS, 2003, p. 45).

Considerando-se uma amostra genérica de biomassa, os principais produtos gerados após sua combustão completa são: dióxido de carbono e água. Conforme ilustrado na **Figura 6**, a partir da caracterização deste material por análise elementar, é possível estimar a quantidade de gases produzidos durante sua combustão, seja ela realizada na razão estequiométrica ou não.

Figura 6 - Exemplo da previsão dos produtos gasosos gerados pela combustão completa de uma biomassa (semente de tucumã) a partir dos dados da análise elementar.



Fonte: Autor.

Além da quantidade suficiente da mistura ar-combustível, outros requisitos são necessários para garantir a ocorrência da combustão completa, tais como: temperatura suficientemente alta, a fim de promover a turbulência desta mistura na câmara de combustão, bem como um elevado tempo de residência nesta condição. Conforme citado, para o controle das emissões provenientes do processo de combustão é preciso, antes de mais nada, conhecer a composição do combustível e a quantidade de ar necessária para que sua combustão seja completa.

A combustão é, sem dúvida, o processo térmico mais desenvolvido e mais frequentemente aplicado para a obtenção de energia a partir de biomassas sólidas por seus custos inferiores, em relação aos demais processos térmicos (pirólise e combustão, por exemplo), além de ser um processo eficiente e rápido na obtenção da energia térmica a partir de tais fontes.

Em fornos como os DTF (sigla em inglês para *Drop Tube Furnace*) é possível simular o processo térmico de interesse, empregando combustíveis sólidos pulverizados por exemplo, a fim de obter informações que possam servir de subsídio para a aplicação deste processo em escala industrial.

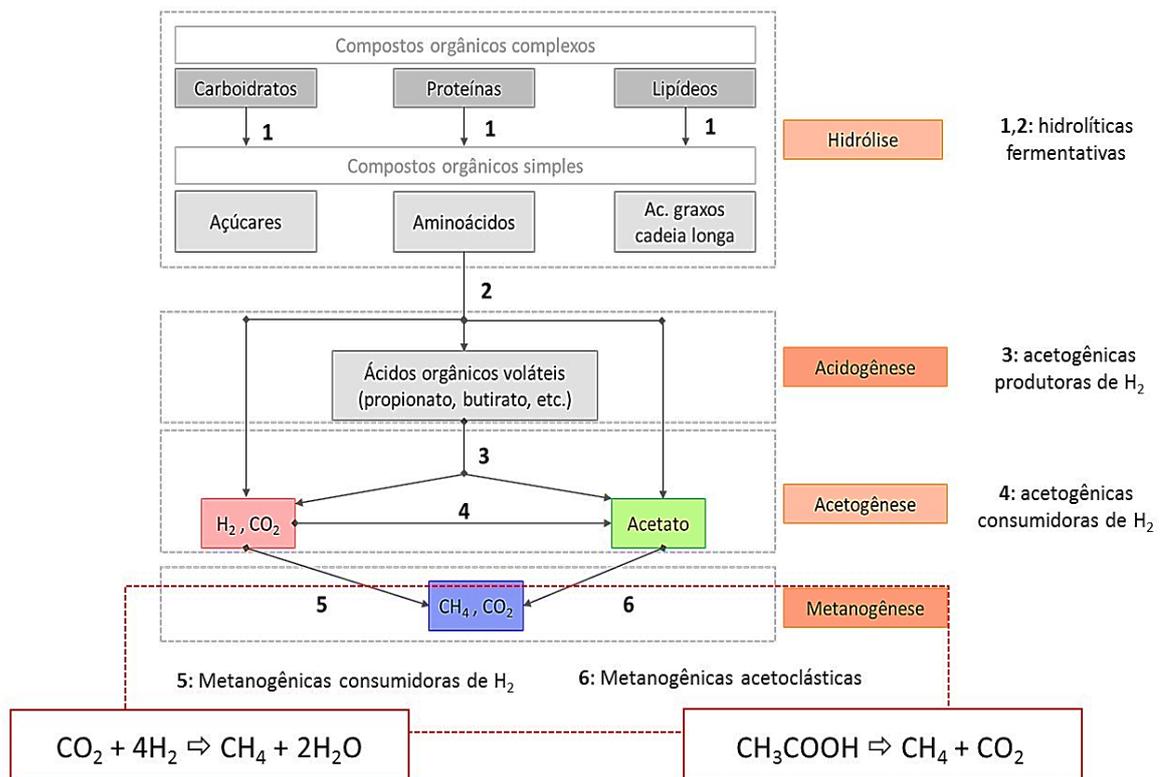
Deve-se ressaltar que, independentemente do processo empregado, a escolha das condições operacionais mais adequadas se fundamenta no conhecimento detalhado da composição da biomassa, bem como em seu desempenho térmico e cinético. Dessa forma, é possível garantir a aplicação eficiente desta matriz em escala industrial, o que inclui a minimização de problemas tecnológicos e ambientais.

1.4.2 Processos biológicos - Digestão anaeróbia

O processo de digestão anaeróbia envolve basicamente quatro fases: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese, como ilustrado na **Figura 7**. Primeiramente, compostos orgânicos como carboidratos (ou polissacarídeos), proteínas e lipídeos são hidrolisados por enzimas extracelulares, na fase de hidrólise. Na acidogênese, os produtos de hidrólise são convertidos em hidrogênio, ácidos orgânicos voláteis e álcoois de baixo peso molecular. Esses produtos, por sua vez, são metabolizados por bactérias formadoras de acetato, durante a acetogênese, levando à produção de ácido acético, dióxido de

carbono e hidrogênio. Na fase de metanogênese, metano e dióxido de carbono (biogás) são produzidos a partir do consumo de hidrogênio e acetato. O gás metano é o principal constituinte do biogás e pode estar presente em proporções que variam de 40 a 80% (BARRERA, 2003).

Figura 7 - Sequências metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia.



Fonte: adaptado de Ludovice (2001).

Tanto o metano, quanto o hidrogênio apresentam grande potencial para a produção de energia elétrica e calor por meio da cogeração, dependendo da forma como as etapas do metabolismo anaeróbio são manipuladas. Estes gases apresentam densidade energética mais elevada (50 e 142 kJ g⁻¹, respectivamente) que muitos combustíveis amplamente utilizados no Brasil, como o etanol (26,5 kJ g⁻¹) e a gasolina (48 kJ g⁻¹), a qual, à propósito, é um recurso não renovável (REN et al., 2014).

A fim de favorecer a geração de H₂ pela inibição da atividade das arqueias metanogênicas (ANGENENT et al., 2004; KAPDAN; KARGI, 2006) os inóculos são

usualmente submetidos a etapas prévias de tratamento físico (choque térmico, ultrassonicação, irradiação por luz ultravioleta) ou químico (controle de pH e reativação dos consórcios em meio nutritivo adequado) (WONG; WU; JUAN, 2014). É de fundamental importância a escolha tanto da fonte de inóculo, quanto do método de pré-tratamento mais adequado para garantir o sucesso da produção de H₂ nas condições de interesse (substrato, temperatura e configuração de reator anaeróbio).

A produção biológica de H₂ pode ser dividida em quatro diferentes tipos: biofotólise direta, biofotólise indireta, foto-fermentação e fermentação na ausência de luz. Todos esses processos são governados por enzimas produtoras de hidrogênio, tais como a hidrogenase e nitrogenase (NI et al., 2006). A fermentação na ausência de luz é um processo muito interessante tanto do ponto de vista ambiental, quanto operacional e econômico, uma vez que permite realizar simultaneamente o tratamento do resíduo e a geração de H₂ (WANG; WAN, 2009) sem a necessidade de uma fonte luminosa como é o caso da foto-fermentação, no qual gera-se o biogás, mas há um gasto intrínseco de energia para propiciar a atividade dos organismos fototróficos durante a noite.

Além da baixa demanda energética, a fermentação na ausência de luz apresenta vantagens dentre as quais pode-se citar a taxa elevada de produção (LIU, I.-C. et al., 2011) e a versatilidade no uso de substratos ricos em carboidratos como é o caso das águas residuárias agroindustriais, resíduos alimentícios, efluentes domésticos, dentre outros (HU et al., 2013; KHAMTIB; REUNGSANG, 2014) gerados no próprio processo produtivo, o que reduz consideravelmente os custos operacionais (DAS; VEZIROGLU, 2008).

Os processos fermentativos que empregam culturas mistas são mais práticos em relação àqueles que utilizam culturas puras, tanto no âmbito operacional, quanto econômico e, neste caso, deve-se destacar a disponibilidade e o baixo custo das matérias-primas (WANG; WAN, 2009). Porém, não há um consenso em relação às condições experimentais ótimas para se alcançar o maior rendimento de produção de hidrogênio ou metano por meio de culturas mistas, especialmente, quando se empregam substratos complexos.

Com o desenvolvimento de conhecimento prático e científico acerca dos processos fermentativos, novas tecnologias foram desenvolvidas e, com elas, novas configurações de reatores. Apesar disso, os reatores anaeróbios em batelada ainda são muito utilizados, quando se pretende avaliar as necessidades nutricionais de um determinado consórcio,

assim como sua capacidade produtiva em diferentes condições: tipo e concentração de substrato, pH do meio nutricional, e temperatura (HAWKES et al., 2007).

Após serem escolhidas as melhores condições para o desenvolvimento do processo fermentativo a partir de um determinado inóculo, este pode ser aplicado para o tratamento de águas residuárias, garantindo não apenas seu manejo, como também sua transformação em matéria-prima para a produção de energia limpa e renovável.

1.5 Contextualização do presente trabalho

Neste trabalho foram realizadas diferentes abordagens acerca do potencial de aproveitamento do lodo de esgoto como matriz energética, compreendendo processos que englobam tanto as rotas termoquímicas, quanto as bioquímicas (ou biológicas). Assim, dada a abrangência de fatores avaliados, bem como a diversidade das abordagens realizadas, o presente trabalho foi dividido em capítulos.

No Capítulo I, será apresentada uma avaliação do desempenho do lodo, aplicado conjuntamente com biomassas lignocelulósicas, no processo térmico de combustão. Nesta abordagem realizou-se previamente a caracterização das amostras por meio de análise elementar e imediata e, posteriormente, avaliou-se o comportamento térmico, o desempenho energético (poder calorífico) e cinético, bem como as emissões gasosas decorrentes do processamento térmico das biomassas isoladas e de suas misturas, em diferentes proporções.

No Capítulo II, será apresentado o estudo acerca do potencial biológico do mesmo lodo para a produção de H_2 por meio do processo de digestão anaeróbia, empregando substrato sintético. Já o Capítulo III, traz um estudo realizado a fim de demonstrar a viabilidade de aplicação prática deste resíduo como inóculo para a produção de energia limpa (H_2), empregando como substratos matrizes ambientais reais, como os efluentes da indústria citrícola da região de Araraquara.

Paralelamente, em busca de uma metodologia prática e especialmente voltada à caracterização de biomassas por análise imediata, desenvolveu-se uma metodologia termogravimétrica, cuja programação permite a quantificação de todas as referidas

propriedades em uma única medida. Todas as etapas de desenvolvimento e validação do método proposto estão minuciosamente descritas no Apêndice A.

Este trabalho se insere no contexto geral da área de bioenergia, contemplando temas como combustão, comportamento térmico, cinética, caracterização de biomassas com potencialidade energética, bem como biotecnologia.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estudar a viabilidade no emprego de lodo anaeróbio, originado pelo processo de tratamento de efluentes sanitários, como matriz à geração de energia.

2.2 Objetivos Específicos

Este estudo está voltado à avaliação energética deste resíduo por meio de diferentes processos de conversão:

- pelo processo térmico de combustão, sendo este material aplicado isoladamente ou co-processado com bagaço de cana de açúcar.
- pelo processo de digestão anaeróbia, no qual este resíduo sólido foi aplicado como inóculo para a produção biológica de hidrogênio.



Capítulo I

Avaliação da potencialidade de produção de bioenergia por meio do co-processamento de lodo de esgoto e bagaço de cana-de-açúcar no processo de combustão: caracterização térmica e comportamento cinético

RESUMO

A termogravimetria foi utilizada para a caracterização térmica e cinética do lodo de esgoto, do bagaço de cana-de açúcar e de suas misturas, visando o estudo da viabilidade de aplicação do lodo de forma isolada ou conjunta com este resíduo lignocelulósico para a geração de energia pelo processo de combustão. A avaliação cinética foi realizada sobre a etapa de devolatilização das amostras, empregando-se o método isoconversional integral local, em diferentes condições de aquecimento. Em maiores razões de aquecimento, o processo cinético de combustão de todas as biomassas testadas exibiu os valores mais baixos e as menores mudanças na energia de ativação até 70% de conversão para todas as amostras. Acima deste ponto, houve um aumento contínuo deste parâmetro para o bagaço e as blendas de lodo-bagaço até o final do processo considerado. No entanto, no caso do lodo, houve uma contínua diminuição da energia, o que sugere a ocorrência de reações catalíticas, possivelmente decorrentes da constituição inorgânica diversa deste resíduo. Os resultados mostraram que, sob baixas razões de aquecimento, as misturas de lodo e bagaço exibem perfis cinéticos de decomposição muito semelhantes ao bagaço, independentemente da proporção de lodo empregado, o que pode ser devido à contribuição da grande quantidade de oxigênio e materiais orgânicos voláteis presentes no bagaço (30% maior que o lodo), o que aumenta a reatividade da amostra durante o processo de devolatilização. Por outro lado, o estudo cinético confirmou a ocorrência do efeito de compensação cinética que sugere um mecanismo similar de degradação entre as amostras de biomassa. Os estudos preliminares de emissões gasosas demonstraram um perfil inesperado para a blenda com maior proporção de bagaço, o qual pode ser um reflexo dos resultados obtidos durante a caracterização térmica das biomassas avaliadas. No entanto, estudos complementares precisam ser realizados para esclarecer as causas de tal comportamento, bem como os fatores operacionais preponderantes para os resultados obtidos. A caracterização térmica e o estudo cinético certamente fornecem informações valiosas que direcionam a aplicação destes resíduos no processo de combustão, garantindo seu desempenho eficiente tanto do ponto de vista ambiental, quanto econômico.

Palavras-chave: resíduos; lodo de esgoto; bagaço; caracterização térmica; cinética; co-combustão; bioenergia.

ABSTRACT

Thermogravimetry was used for the thermal and kinetic characterization of waste biomass as bagasse, sewage sludge and their blends, during the co-firing process for power generation. The kinetic evaluation was performed taking into account the devolatilization step, by applying a local isoconversional integral method, in different conditions of heating. In higher heating rates, kinetic process of combustion of all tested biomasses showed the lower values and the lower changes in activation energy up to 70% for the conversion of all samples. Above this point, there was a continuous increase in this parameter for bagasse and the bagasse-sludge blends up to the end of the processes. However, in the case of sludge, there was a continuous decrease of energy, which suggests the occurrence of catalytic reactions, probably due to its diverse inorganic composition. The results showed that under low heating rates, the sludge-bagasse blends exhibit profiles of kinetic decomposition very similar to bagasse, regardless the proportion of sludge employed, which may be due the contribution of the high amount of oxygen and volatile organic matter present in bagasse (30% higher than the sludge), which increase the reactivity of the sample during the devolatilization process. On the other hand, the kinetic study confirmed the occurrence of the kinetic compensation effect which suggests a similar mechanism of degradation between the biomass samples. Preliminary studies of gaseous emissions showed an unexpected profile for the blends with the highest bagasse ratio, which may be a reflection of the results obtained during the thermal characterization of the evaluated biomasses. However, complementary studies need to be performed to clarify the causes of such behavior, as well as the key operational factors for the results obtained. Thermal characterization and kinetic study may surely provide valuable information to support the application of these residues, ensuring its efficient performance under both the environmental and the economic point of view.

Keywords: *residue; sewage sludge; sugar cane bagasse; thermal characterization; kinetic; co-firing; bioenergy.*

3.1 Introdução

A problemática ambiental e econômica advinda da enorme quantidade de lodos gerados pelos sistemas de tratamento de efluentes sanitários tem impulsionado os setores público e privados na busca por novas estratégias para o gerenciamento e a reutilização destes resíduos. Dentre as várias opções de gerenciamento do lodo, a recuperação de energia por meio da combustão é uma alternativa muito interessante, uma vez que permite a redução substancial de seu volume, a estabilização dos metais tóxicos e demais constituintes inorgânicos presentes nas cinzas. Além disso, o lodo de esgoto seco possui um conteúdo energético razoável quando comparado ao carvão marrom (OTERO et al., 2002).

A grande quantidade de umidade presente no lodo de esgoto, uma característica problemática para a sua aplicação em processos de combustão, pode ser superada por meio do seu co-processamento com outros tipos de biomassas.

O setor agroindustrial brasileiro também produz grande quantidade de resíduos e subprodutos com grande potencialidade para serem usados como fontes de energia (VIRMOND et al., 2012). O bagaço é uma biomassa amplamente disponível nas usinas brasileiras de processamento de cana de açúcar, sendo que para cada tonelada de cana processada são gerados 270 kg de bagaço. Assim, a quantidade significativa de resíduos gerados é tradicionalmente utilizada para suprir as necessidades energéticas da própria planta sucroalcooleira, por meio do sistema de cogeração (DANTAS; LEGEY; MAZZONE, 2013).

Atualmente, a cogeração a partir do bagaço caracteriza-se como um processo bem desenvolvido e rentável, cuja eficiência cresce à medida que cresce o conhecimento prático e científico do processo como um todo, da caracterização do bagaço e compreensão de seu comportamento térmico até a projeções de turbinas mais eficientes para esta finalidade.

A co-combustão de biomassas com carvão é uma opção atraente e promissora do ponto de vista tecnológico, tendo em vista o fato de ser aplicável a curto e médio prazo em plantas convencionais de produção de energia, já que possibilita a adaptação de técnicas de combustão já existentes (DEMIRBAS, 2004; KAZANC et al., 2011). Além disso, esta prática pode levar à expressiva redução nas emissões de gases de efeito estufa

(FOLGUERAS; DÍAZ; XIBERTA, 2005), em relação à combustão isolada do carvão fóssil.

Esta alternativa tem sido extensivamente estudada, gerando diversos trabalhos que reportam o comportamento térmico, bem como a cinética de combustão de misturas de carvão mineral com bagaço e com lodo. Por outro lado, o co-processamento (co-pirólise, co-combustão e co-gaseificação) de misturas de biomassas é um assunto pouco explorado, apesar de suas perspectivas promissoras. De acordo com Manara e Zabaniotou (2012), o co-processamento de lodo de esgoto com outras biomassas pode levar à obtenção de matrizes com propriedades mecânicas e físico-químicas mais satisfatórias que as biomassas isoladas, além de produtos com maior poder calorífico.

No entanto, para o aproveitamento das tecnologias existentes de processamento de biomassas, é imprescindível o conhecimento prévio das propriedades físico-químicas destas matrizes e, por sua vez, de suas misturas com outros tipos de biomassa a fim de desenvolver processos tecnológicos eficientes (SHEN et al., 2009), tanto do ponto de vista energético, quanto ambiental, com a minimização das emissões gasosas intrínsecas ao processo térmico.

3.2 Objetivos

Dentro deste contexto, o objetivo desta etapa do trabalho foi a abordagem termoquímica do potencial de aproveitamento energético do lodo proveniente de sistema de tratamento de efluentes sanitários, empregando-se o processo térmico de combustão. Para tal finalidade, avaliou-se o desempenho térmico e cinético desta biomassa quando aplicada isoladamente, bem como de suas misturas com bagaço, em diferentes proporções.

De maneira complementar, investigou-se também a presença de potássio e cloreto nestas amostras, bem como realizou-se um estudo preliminar das emissões gasosas (CO, CO₂, NO, SO₂) geradas a partir de seu processamento e co-processamento em tal processo, um aspecto de grande interesse ambiental e muito importante a ser considerado quando se propõe o uso destes materiais para a finalidade energética que, no entanto é pouco explorado e reportado na literatura.

3.3 Materiais e Métodos

3.3.1 Origem e preparo das amostras de biomassa

A amostra de lodo foi obtida no STES da cidade de São José do Rio Preto (20°49'13" S, 49°22'47" O), o qual se baseia no emprego de um sistema misto para o tratamento biológico do efluente sanitário (anaeróbio e aeróbio), após este ser submetido a etapas preliminares de gradeamento para a retirada mecânica de sólidos grosseiros, além de medição de vazão e desarenação (TORQUATO, 2012). Este tratamento contempla o uso de reatores anaeróbios de fluxo ascendente em manto de lodo, RAFA (ou UASB, sigla em inglês para *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*), para a remoção inicial da carga orgânica contida no efluente (de 65 a 70%).

Em seguida, o efluente tratado segue para tanques de aeração, contendo lodo ativado disperso, possibilitando a remoção da matéria orgânica remanescente. Esse tipo de associação permite o alcance de até 98% de eficiência no tratamento, ou seja, 98% na remoção da carga orgânica do efluente, medida em kg de DBO_{5,20}⁵.

A biomassa excedente nos tanques de aeração é direcionada para decantadores secundários, onde ocorre a separação entre este resíduo e o efluente tratado. Parte do lodo decantado é enviada de volta aos tanques de aeração (recirculação do lodo) e, a outra parte, após permanecer por um determinado período no sistema (designado como idade do lodo) retorna aos reatores RAFA para a estabilização final. Posteriormente, o resíduo estabilizado é encaminhado para o adensamento, com o uso do polímero poliacrilamida catiônica, seguido de desaguamento (retirada da água) em centrífuga, preparando o lodo para o descarte final (SERVIÇO..., 2016). A produção de lodo nesse sistema é bem baixa e o mesmo já sai estabilizado (VON SPERLING, 1996).

O lodo sai dos reatores anaeróbios com um teor de sólidos entre 2,5 e 4% e após a etapa de desaguamento, obtém-se a chamada torta de lodo que apresenta até 25% de sólidos. Esta foi a amostra coletada para a realização deste trabalho (denominada como **LG**) e trata-se, portanto, do resíduo final do sistema.

⁵ Este parâmetro corresponde à quantidade de oxigênio consumido durante a degradação biológica da matéria orgânica presente na amostra considerada, a uma temperatura média de 20 °C, por 5 dias.

A outra biomassa empregada neste estudo é um resíduo agrícola muito abundante no interior do estado de São Paulo (SP), o bagaço de cana-de-açúcar (*Sacharuum officinarum*). Este foi obtido em uma usina sucroalcooleira na cidade de Ibaté (21°57'17" S, 47°59'48" O) e será designado neste trabalho como **B**.

As amostras de lodo e bagaço foram previamente secas em estufa com renovação e circulação interna de ar, modelo MA035/1 (Marconi; Piracicaba, Brasil), por 24 horas a 105 °C, de acordo com o preconizado pela norma ASTM E1756-08 (AMERICAN..., 2008b). Após o procedimento de secagem, as amostras foram trituradas e introduzidas em peneiras (A Bronzinox; São Paulo, Brasil) com diferentes tamanhos de abertura (250 e 160 µm), dispostas em série. Assim, os sólidos resultantes com granulometria média 375 µm foram as amostras de trabalho, empregadas nos experimentos de caracterização e cinética realizados por termogravimetria.

Para a composição das blendas, as amostras de lodo-bagaço foram misturadas *in situ*⁶, nas respectivas proporções: 1:1 (50%-50% massa/massa) e 1:3 (25%-75% massa/massa). A mistura destas biomassas antes da realização das medidas se mostrou inviável, tendo em vista a diferença de densidade entre as amostras lignocelulósicas e a amostra de lodo, o que dificultava a homogeneização da blenda na proporção adequada. Este termo “blenda” é derivado do inglês *blend* e, por ser amplamente empregado na literatura, será utilizado neste trabalho para designar a mistura das biomassas nas proporções aqui especificadas. Portanto, a blenda composta por lodo e bagaço nas proporções 1:1 será designada ao longo deste capítulo como **LB 50-50** e, a blenda composta por lodo e bagaço nas proporções 1:3 será designada como **LB 25-75**.

3.3.2 Técnicas analíticas empregadas para a caracterização das amostras de biomassa

3.3.2.1 Análise Elementar (CHNS-O)

Para a avaliação do conteúdo de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre presente nas biomassas LG, B e P empregou-se (2,0 ± 0,2) mg de cada amostra em equipamento

⁶ Pesando-se as massas adequadas apenas no momento da medida.

EA1110-CHNS-O (*CE Instruments*; Milão, Itália). Já a composição elementar das blendas foi calculada a partir do balanço de massa entre tais componentes presentes nas biomassas de origem, de acordo com a proporção adicionada.

Ainda que as amostras de biomassa tenham sido submetidas à secagem, verificou-se a presença de 5,25% a 7,39% de umidade nestas matrizes, a qual possivelmente foi adsorvida durante o período de armazenagem. Sendo assim, a porcentagem de oxigênio foi calculada subtraindo-se de 100% a somatória das porcentagens dos demais elementos (C, H, N, S e Cl), juntamente com as cinzas e a umidade. Estas últimas propriedades foram obtidas a partir da metodologia termogravimétrica de análise imediata desenvolvida durante o curso de Doutorado e mencionada a seguir na seção 3.3.2.4.

A determinação de cloro nas amostras de biomassa foi realizada pelo doutorando Marcos André Bechlin no Laboratório de Espectroanalítica e Automação, do Instituto de Química de Araraquara, sob coordenação do Prof. Dr. José Achieta Gomes Neto. As medidas foram realizadas empregando espectrômetro de absorção molecular em forno de grafite de alta resolução e fonte contínua ContrAA 700 (*Analytik Jena, Jena, Alemanha*), equipado com auto-amostrador de sólidos SSA 600 e tubos de grafite pirolítico para análise de sólidos. O equipamento possui uma lâmpada de arco curto de xenônio de 300 W a qual emite radiação nos comprimentos de onda entre 190 e 900 nm.

A determinação de cloro baseia-se na geração de CaCl *in situ* para posterior determinação deste composto no equipamento descrito. Nesse caso, o cloro é proveniente dos compostos inorgânicos presentes nas biomassas e o cálcio, de uma solução adicionada à amostra (15 μL de solução padrão de Ca) e ao padrão de Cl para a construção da curva analítica, no intervalo de 50 a 500 ng Cl. Todas as medidas foram realizadas em triplicata.

A metodologia foi desenvolvida pelo próprio doutorando e consiste, basicamente, nos procedimentos descritos a seguir. As amostras sólidas das biomassas LG e B foram pesadas (massas de 0,450 a 0,550 mg) e posteriormente introduzidas em plataformas de grafite, com recobrimento pirolítico do tipo “boat”. A pesagem das amostras foi feita diretamente neste amostrador acoplado à microbalança Sartorius WZ2PW (*Göttingen, Alemanha*), com precisão de miligramas 0,001 mg.

Em seguida, as medidas foram realizadas de acordo com a seguinte programação de aquecimento (temperatura, $^{\circ}\text{C}$; rampa, $^{\circ}\text{C s}^{-1}$; tempo de permanência, s): passo 1 -

secagem (90; 20; 30); passo 2 - secagem (130; 20; 30); passo 3 - pirólise assistida por argônio (1000; 300; 10); passo 4 - gas adaption (1000; 0; 5); passo 5 - vaporização (2200; 2500; 7); passo 6- limpeza (2450; 500; 4). Utilizou-se argônio de alta pureza 99,999% (*Air Liquid*, Sertãozinho, Brasil), como gás de arraste, com fluxo de 2,0 L min⁻¹.

3.3.2.2 Determinação de potássio

Para a determinação de potássio, as amostras de biomassa foram previamente submetidas ao procedimento de digestão em forno de micro-ondas (*Multiwave; Anton Paar*, Áustria) equipado com rotor de 6 posições e frascos reacionais de quartzo.

Inicialmente pesou-se 100 mg das amostras LG e B (em triplicata) e estas foram depositadas individualmente nos frascos reacionais, nos quais foram adicionados em seguida 3,00 mL de ácido nítrico 70% (v/v), 2,00 mL de água deionizada e 1,00 mL de peróxido de hidrogênio 30% (v/v). Após as adições, os tubos foram fechados e levados ao forno micro-ondas. O programa de aquecimento utilizado encontra-se descrito na **Tabela 1**.

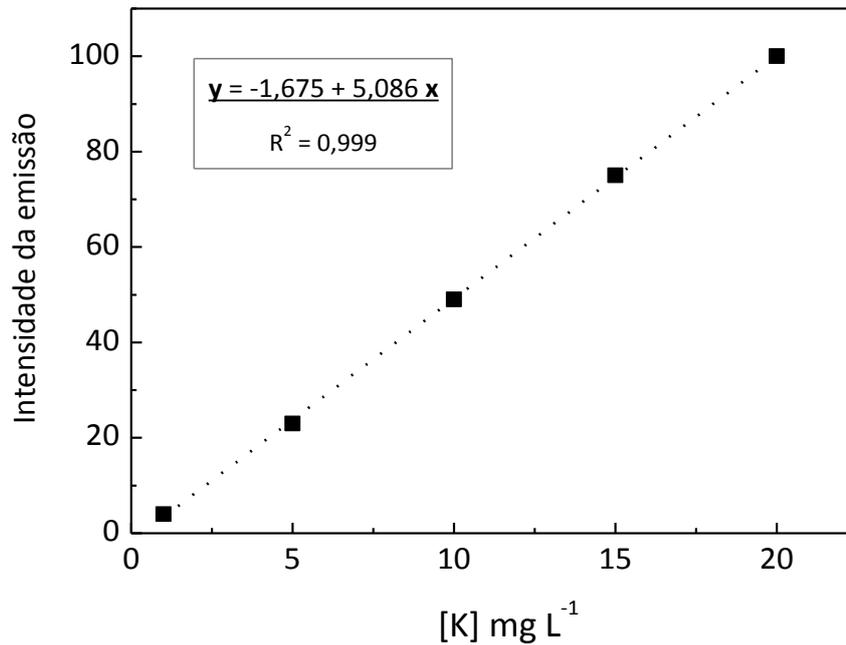
Tabela 1 - Programação utilizada para a digestão das amostras em forno micro-ondas.

Etapa	Potência inicial (W)	Potência final (W)	Temperatura (°C)	Período de aquecimento (min)
1	0	900	120	15
2	900	900	200	30
3	900	0	25	20

Fonte: Autor.

Para a determinação de potássio, as amostras digeridas foram levadas ao fotômetro de chama B262 (Micronal, S.A.; São Paulo, Brasil), previamente calibrado com solução de KCl (0,003 M). A curva analítica correspondente à calibração do fotômetro de chama encontra-se na **Figura 8**.

Figura 8 - Curva analítica utilizada para a determinação de K nas amostras de biomassa.



Fonte: Autor.

3.3.2.3 Poder Calorífico

A determinação do poder calorífico superior (PCS) das biomassas foi realizada em triplicata, empregando-se $(0,50 \pm 0,01)$ g de amostra em bomba calorimétrica IKA C-200 (IKA Works Inc.; Staufen, Alemanha), de acordo com as recomendações da norma ASTM E711 (AMERICAN..., 2004).

Já o poder calorífico inferior (PCI) foi calculado para cada amostra subtraindo-se o PCS médio da quantidade de calor liberada durante a vaporização da água presente neste material, conforme a Equação (1). Nesse caso, a massa de água foi determinada por meio da análise imediata.

$$\text{PCI [MJ kg}^{-1}\text{]} = \text{PCS} - (m\text{H}_2\text{O} * L) \quad (1)$$

sendo m a massa de água e L , o calor latente de vaporização da água a $18\text{ }^\circ\text{C} = 2,453\text{ MJ kg}^{-1}$.

3.3.2.4 Análise Termogravimétrica (TGA/DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

Caracterização térmica

A caracterização térmica das amostras foi realizada em equipamento TG-DTA simultâneo modelo SDT-2960 (*TA Instruments; New Castle, DE, EUA*), avaliando-se o intervalo que compreende a temperatura ambiente até 600 °C com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob as atmosferas dinâmicas de nitrogênio (N₂), ar comprimido (combustão) ambas sob fluxo de 100 mL min⁻¹.

A partir dos dados obtidos durante a caracterização térmica das amostras, investigou-se a ocorrência de sinergismo entre os componentes das biomassas originais, quando estas são misturadas em diferentes proporções (conforme descrito no item 3.3.1) e submetidas ao processo térmico de combustão. Para esta abordagem, comparou-se as curvas TG obtidas experimentalmente, a 10 °C min⁻¹ em atmosfera de ar, com as respectivas curvas TG teóricas. Estas, por sua vez, foram construídas a partir do balanço de massa entre as curvas experimentais das biomassas que deram origem às blendas, em cada uma das proporções avaliadas.

Por exemplo, a curva teórica da blenda composta por 50% de lodo e 50% de bagaço (LB 50-50) foi construída somando-se os dados referentes à curva TG do lodo (multiplicados por 0,50) aos dados da curva TG do bagaço (também multiplicados por 0,50), conforme representado pela Equação (2) (MORTARI, 2015):

$$\left(\frac{dm}{dT}\right)_{LB(50-50)} = 0,50 * \left(\frac{dm}{dT}\right)_{lodo} + 0,50 * \left(\frac{dm}{dT}\right)_{bagaço} \quad (2)$$

A temperatura de ignição (TI) das amostras no processo de combustão foi obtida comparando-se as curvas termogravimétricas (TG) obtidas em ar, com as respectivas curvas obtidas em N₂, também na razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Assim, a temperatura de ignição corresponde ao ponto de intersecção entre as curvas TG nas atmosferas citadas, a partir do qual a liberação dos componentes voláteis (devolatilização) se inicia. Foram utilizados 5,16 (±0,14) mg da massa tanto para a caracterização térmica, quanto para a avaliação da TI.

A termogravimetria também foi utilizada como ferramenta para a análise imediata das biomassas, permitindo a quantificação de todas as propriedades correspondentes em uma única medida, realizada em um tempo consideravelmente reduzido (1h27min), em relação aos métodos padrão ASTM. A metodologia desenvolvida compreende diferentes programas de aquecimento pelos quais se avaliou a influência da temperatura, do tipo e do fluxo de gás carreador, da razão de aquecimento e do tamanho de partícula da amostra. O método desenvolvido foi validado, demonstrando fornecer resultados precisos inclusive quando aplicado a matrizes complexas, como os lodos de esgoto. Todos os detalhes que compreendem o desenvolvimento e a validação do método proposto são apresentados no Apêndice A.

As condições otimizadas foram: 1) aquecimento das amostras da temperatura ambiente até 110 °C e isoterma de 15 min, para determinação do teor de umidade, 2) elevação da temperatura até 600 °C para a determinação dos materiais orgânicos voláteis, aplicando-se uma isoterma de 30 min, ambas as etapas sob atmosfera de CO₂, com fluxo de 130 mL min⁻¹. Após verificada a estabilização da massa após os 30 min, 3) a atmosfera do forno foi trocada para ar comprimido (100 mL min⁻¹), permanecendo nesta condição durante 30 min. Durante toda a programação, manteve-se a razão de aquecimento de 50 °C min⁻¹, empregando massa média de 10,01 (± 0,24) mg.

Determinação dos parâmetros cinéticos: método isoconversional integral local

Os parâmetros cinéticos energia de ativação (E_a) e fator pré-exponencial (A) foram obtidos por meio do Método Isoconversional Integral Local, desenvolvido pelos Professores Clóvis Augusto Ribeiro e Jorge Manuel Vieira Capela, ambos do Instituto de Química de Araraquara. Este método é baseado no teorema iterativo de valor integral, análogo ao desenvolvido por Wanjun e Donghua (2005).

A cinética das reações de decomposição da matéria orgânica sob condições não isotérmicas pode ser, inicialmente, descrita por meio da Equação (3):

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{Ea}{RT}} f(\alpha) \quad (3)$$

sendo $0 < \alpha < 1$, o grau de conversão das amostras no intervalo de decomposição avaliado; Ea a energia de ativação em função de α ; A o fator pré-exponencial de Arrhenius; $\beta = dT/dt$ a razão de aquecimento (linear); R a constante dos gases; T a temperatura absoluta; $f(\alpha)$ a função que descreve a dependência do grau de conversão, também conhecida como modelo cinético diferencial.

Supondo ser os parâmetros Ea e A aproximadamente constantes em um intervalo de conversão com amplitude $\Delta\alpha$ suficientemente pequena, separam-se as variáveis na Equação (3) e integra-se para obter:

$$\Delta g(\alpha) = \int_{\alpha-\Delta\alpha}^{\alpha+\Delta\alpha} \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = \frac{A}{\beta} \int_{T_{\alpha-\Delta\alpha}}^{T_{\alpha+\Delta\alpha}} e^{-Ea/RT} dT \quad (4)$$

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

Aplicando-se o teorema do valor médio à integral da Equação (4) tem-se que:

$$\Delta g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \Delta T_{\alpha} e^{-Ea/RT^*} \quad (5)$$

sendo T_{α} cada valor de temperatura em função de α pertencente ao intervalo $T_{\alpha-\Delta\alpha} < T_{\alpha} < T_{\alpha+\Delta\alpha}$ e $\Delta T_{\alpha} = T_{\alpha+\Delta\alpha} - T_{\alpha-\Delta\alpha}$, o valor de T^* , pertencente ao intervalo $[T_{\alpha-\Delta\alpha}, T_{\alpha+\Delta\alpha}]$ pode ser obtido como função de Ea em:

$$T^* = - \frac{Ea}{R (\ln I_{\alpha} - \ln \Delta T_{\alpha})} \quad (6)$$

sendo I_{α} a integral exponencial da Equação (4).

Do desenvolvimento da série de Taylor de $e^{-Ea/RT}$ em torno de T_{α} , considerando ΔT_{α} infinitesimalmente pequeno, resulta na Equação (7), descrita a seguir:

$$e^{-Ea/RT^*} \approx e^{-Ea/RT\alpha} \left\{ 1 + \left(\frac{Ea}{RT^2} \right) (T^* - T_\alpha) + \left(\frac{2Ea RT - Ea^2}{r^2 T^4} \right) (T^* - T_2)^2 \right\} \quad (7)$$

Substituindo a aproximação (7) na Equação (5) e depois em (4) resulta em:

$$\frac{\beta}{\Delta T_\alpha = (1 + \gamma)} = \frac{A}{\Delta g(\alpha)} e^{-Ea/RT\alpha} \quad (8)$$

$$\text{sendo, } \gamma = \frac{Ea}{RT_\alpha^2} (T^* - T_\alpha) + \left(\frac{2Ea RT - E^2}{r^2 T^4} \right) (T^* - T_\alpha)^2 \quad (9)$$

Aplicando o logaritmo em ambos os lados da Equação (8) obtém-se a seguinte relação linear entre $\ln [\beta/\Delta T_\alpha (1 + \gamma)]$ e $1/RT$:

$$\ln \left[\frac{\beta_\alpha}{\Delta T_\alpha (1 + \gamma)} \right] = B_\alpha e^{-\frac{Ea}{RT\alpha}} \quad (10)$$

$$\text{na qual } B_\alpha \text{ é definido como: } B_\alpha = \left[\frac{A_\alpha}{\Delta g(\alpha)} \right] \quad (11)$$

sendo $\Delta g(\alpha) \approx 2\Delta g'(\alpha)e g'(\alpha) = \frac{1}{f(\alpha)}$, a Equação (11) resulta em:

$$A_\alpha \approx \frac{2\Delta\alpha e^{B_\alpha}}{f(\alpha)} \quad (12)$$

Para cada valor de α , considerando uma série de $n \geq 3$ experimentos não isotérmicos realizados em diferentes razões de aquecimentos ($\beta_{\alpha,i}, i = 1, 2, \dots, n$), a Equação (10) pode ser empregada para o desenvolvimento de um método isoconversional iterativo linear para estimar Ea e B_α , o que é realizado utilizando-se procedimentos computacionais previamente programados, por meio do Software R®, versão 3.2.1.

A determinação dos parâmetros cinéticos Ea e A possibilita a avaliação da existência do efeito de compensação cinética (KCE, sigla em inglês para *Kinetic Compensation Effect*) nos dados obtidos, o qual trata-se da relação linear entre os valores (médios) dos parâmetros supracitados, fornecendo um indicativo das semelhanças intrínsecas existentes entre as amostras avaliadas, ou de sua variabilidade composicional, em função do desempenho cinético.

A avaliação cinética foi realizada a partir da curva TG para $0,05 < \alpha < 0,95$, considerando-se apenas a primeira etapa (devolatilização) que compõe o evento térmico de decomposição das amostras de biomassa. Foram aplicadas duas condições diferentes baixas (2,5; 5,0 e 10,0 °C min⁻¹) e altas (20,0; 25,0 e 30,0 °C min⁻¹) razões de aquecimento, em atmosfera de ar comprimido com fluxo de 100 mL min⁻¹, a fim de simular o processo térmico de combustão. É válido ressaltar que, previamente aos experimentos cinéticos, foram testados vários fluxos do gás de arraste para a maior razão de aquecimento empregada (20 °C min⁻¹), sendo o fluxo de 100 mL min⁻¹ escolhido com o mais adequado, uma vez que não causou quaisquer oscilações na termobalança e, portanto, não afetou os perfis cinéticos representados pelas curvas TG.

As razões de aquecimento exploradas para o estudo cinético comumente estão no intervalo de 1 a 30 °C min⁻¹, tendo em vista que, fora deste intervalo podem ocorrer limitações difusionais nas amostras, comprometendo assim a confiabilidade dos resultados. No caso da massa, o valor de 5 mg demonstrou ser adequado para garantir a representatividade da amostra avaliada, sem afetar sobremaneira a definição necessária para esta abordagem. Assim, utilizou-se em média 5,19 ($\pm 0,22$) mg para a avaliação cinética.

Neste trabalho, todas as medidas termogravimétricas foram realizadas em cadinho de α -alumina, após a calibração do equipamento nos parâmetros linha base, massa e temperatura, em cada razão de aquecimento aplicada. A aquisição dos dados foi feita por meio do Software ““Thermal Advantage”, enquanto que o tratamento dos dados obtidos, no Software “*TA Instruments Universal Analysis 2000*”. Todos os gráficos foram plotados com o auxílio do *software* Origin® 8.5 (OriginLab, Northampton, Massachusetts, EUA).

3.3.3 Avaliação das emissões gasosas decorrentes do processamento térmico das biomassas e blendas avaliadas

A análise termogravimétrica é uma técnica amplamente empregada para a caracterização de amostras sob condições controladas de temperatura, atmosfera, fluxo de gás e razão de aquecimento. Já para a realização de experimentos com temperatura fixa em escala laboratorial, são empregados reatores como o forno tubular de queda livre (ou DTF, da sigla em Inglês para *Drope Tube Furnace*). Particularmente neste trabalho, o forno

DTF foi utilizado para simular a combustão das amostras e blendas de biomassa a 950 °C, proporcionando a avaliação simultânea das emissões gasosas (CO₂, CO, NO e SO₂) geradas.

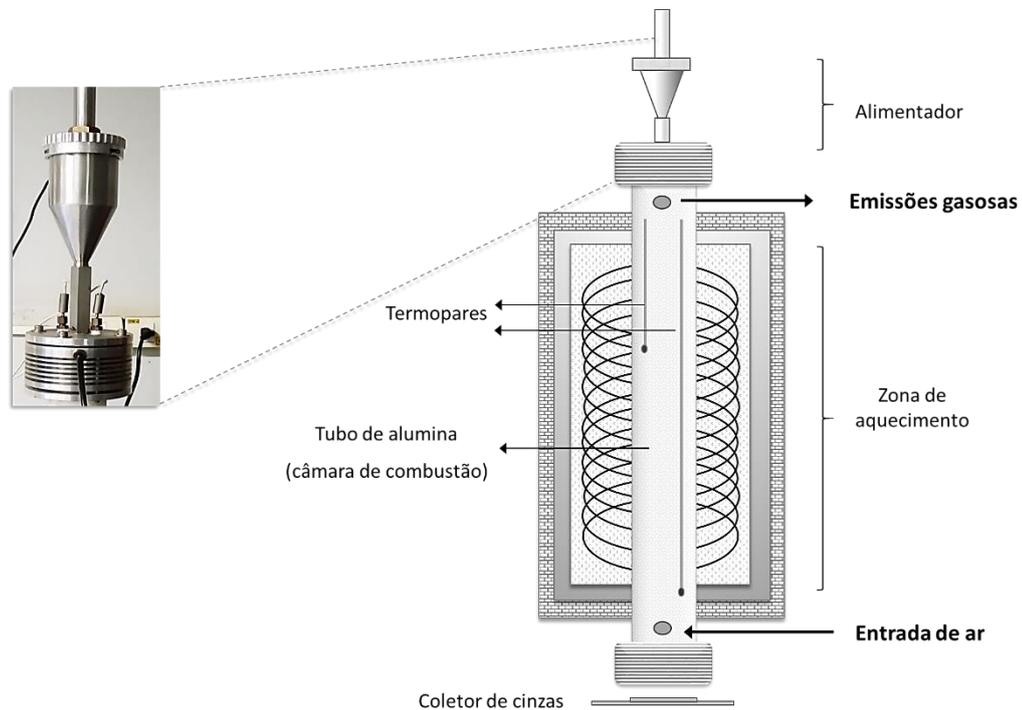
O referido equipamento utilizado neste trabalho (**Figura 9**) foi desenvolvido a partir do forno vertical tubular eletricamente aquecido Flyever FE50RPN (MAITEC, São Carlos, Brasil) pelo grupo de pesquisa do Núcleo de Engenharia Térmica e de Fluidos (EESC-USP, São Carlos-SP), sob coordenação da Profa. Dra. Paula C. G. Manoel Crnkovic, e com suporte técnico de Hélio José Donisete Trebi.

Neste equipamento é possível o aquecimento das amostras a até 999 °C, com potência máxima de 3,5 kVA, dentro de uma câmara de combustão constituída por alumina com as seguintes dimensões: 60 cm de comprimento total, 40 cm de zona de aquecimento e diâmetro interno de 6 cm. Todos os detalhes que compreendem o desenvolvimento do forno DTF, do alimentador utilizado, bem como o procedimento operacional e todo o aparato empregado na avaliação das emissões gasosas por meio desse sistema foram minuciosamente descritos por Cruz (2015) e Mortari (2015).

Antes de se iniciarem os testes em forno DTF, todas as amostras foram submetidas à moagem e peneiração, em peneiras da série TYLER (Solotest; São Paulo, Brasil) sequencialmente dispostas e acopladas a um agitador eletromecânico, com o intuito de selecionar a granulometria média de 0,151 mm ($0,125 \text{ mm} < p < 0,177 \text{ mm}$), a qual já fora definida como adequada para a alimentação deste forno com biomassas lignocelulósicas por Cruz (2015). Posteriormente, as amostras foram secas em estufa a 80 °C por, pelo menos, três horas. Após este período, as biomassas foram resfriadas à temperatura ambiente, pesadas e inseridas no alimentador cônico de aço inoxidável (exibido em detalhe na **Figura 9**), o qual é composto por um sistema vibratório, também desenvolvido pelo corpo técnico do próprio Núcleo de Engenharia Térmica e de Fluidos.

Este alimentador foi projetado para dosar a quantidade de amostra liberada por meio do controle da potência e da frequência da vibração. Tais parâmetros dependem das características da biomassa empregada (densidade, morfologia, tamanho de partícula) e foram estipulados inicialmente por testes fora do forno. No entanto, ao longo dos testes foi necessários ajustá-los a fim de proporcionar a alimentação contínua das amostras e, portanto, sua queima eficiente no forno, favorecendo a quantificação dos gases emitidos.

Figura 9 - Esquema ilustrativo dos componentes principais do forno DTF. Em detalhe, a imagem do alimentador utilizado.



Fonte: Autor.

Durante a operação do DTF, a alimentação é descendente e a amostra entra na câmara de combustão por ação da força gravitacional. Por outro lado, o fluxo do gás carreador é ascendente, proporcionando maior contato desta atmosfera reacional com as partículas da amostra que estão caindo. Com o intuito de simular o processo de combustão, empregou-se atmosfera de ar sintético (80% N_2 /20% O_2) com um fluxo de $1,5 \text{ L min}^{-1}$, o qual foi estimado para promover a combustão completa das amostras, considerando-se um excesso de O_2 de, aproximadamente, 40%.

À medida que as amostras são introduzidas no forno previamente aquecido a $950 \text{ }^\circ\text{C}$, estas entram em combustão e os gases provenientes deste processo são acondicionados e então direcionados para o analisador contínuos de gases GMS800 (SICK GmbH; Reute, Alemanha). A aquisição de dados e toda a estação de trabalho é controlada pelo *software LabView*, desenvolvido pelo corpo técnico do Departamento de Engenharia Mecânica da EESC-USP São Carlos. O programa *SOPAS Engineering Tool* foi utilizado como a interface de comunicação entre o analisador de gases e o *LabView*.

Assim, verificando-se a estabilidade do sistema após um período de 60 s, iniciou-se o teste. A alimentação do forno com as amostras foi monitorada pelo consumo de O₂ (inicialmente a 21%) e pelas curvas referentes aos gases CO, SO₂, NO emitidos a partir da queima das amostras aplicadas. Após verificar o consumo total de O₂, manteve-se a alimentação ininterrupta até o sistema apresentar o perfil estável de O₂, o que indicou o término da combustão e, portanto, do teste. Para o tratamento dos dados, considerou-se apenas a região reacional, ou seja, a região da curva em que houve o consumo máximo de oxigênio.

Os gases CO, NO, SO₂, e vapor de água são medidos em ppm (parte por milhão), enquanto o CO₂ e o O₂, são medidos em %. Conforme mencionado anteriormente, o O₂ é utilizado apenas como um parâmetro norteador da eficiência da queima durante o processo térmico aplicado, sendo seu consumo observado durante o período de alimentação. Para a conversão dos resultados obtidos para mg.N⁻¹m⁻³, utilizou-se o método de cálculo descrito por Mortari (2015). Os dados obtidos foram então comparados com os dados calculados (emissões teóricas) a partir da análise elementar das biomassas considerando a razão estequiométrica, Conforme ilustrado na **Figura 6**.

Após os testes em DTF, as cinzas foram recolhidas para a determinação do rendimento do processo por meio da termogravimetria. Nesse caso, foram empregados 7,0 mg de amostra em cadinho de α-alumina no mesmo equipamento TG-DTA previamente citado, sob atmosfera de ar comprimido (100 mL min⁻¹) e razão de aquecimento de 50 °C min⁻¹. As cinzas também foram utilizadas para a quantificação de cloro, empregando-se o mesmo método descrito na subseção 2.3.2.1. As condições experimentais empregadas para a realização dos testes (em triplicata) no forno DTF são apresentadas na **Tabela 2**.

Tabela 2 - Sumário das condições operacionais empregadas para a realização dos testes com as amostras de biomassa em forno DTF, a 950 °C sob atmosfera de ar.

Amostras	Duração do teste (min)	Alimentação do forno										
		Massa aplicada (g)		Massa restante (g) ³		Massa consumida (g)		Vazão mássica (g min ⁻¹)	Rendimento (%)		ΔF^4 (Hz)	ΔP^5 (%)
		m	dsp ² .	m	dsp.	m	dsp.	m	m	dsp.		
Lodo	12,70	1,506	0,004	0,047	0,014	1,459	0,011	0,115	96,88	0,91	90-100	30-50
Bagaço	12,64	1,505	0,005	0,100	0,141	1,405	0,138	0,111	93,35	9,34	95-110	35-50
LB 25	12,95	1,505	0,002	0,006	0,003	1,499	0,001	0,116	99,60	0,18	97-110	35-50
LB 50	12,75	1,504	0,002	0,004	0,003	1,500	0,004	0,118	99,74	0,18	97-100	35-50

¹ Média; ² Desvio padrão; ³ No alimentador; ⁴ Intervalo de frequência; ⁵ Intervalo de potência.

Fonte: Autor.

3.4 Resultados e Discussão

3.4.1 Propriedades físico-químicas das biomassas e blends

Os dados referentes à análise elementar das amostras de biomassa são apresentados na **Tabela 3**. Já as demais propriedades como o poder calorífico (PCS e PCI), análise imediata e temperatura de ignição são apresentados na sequência, na **Tabela 4**.

Por meio da **Tabela 3** pode-se observar que o conteúdo de carbono variou de 31,7 a 45,0% entre as biomassas avaliadas, limites estes representados, respectivamente, pelo lodo e pelo bagaço. Além de carbono, o bagaço apresentou uma quantidade de oxigênio consideravelmente maior em relação ao lodo, cerca de 2,5 vezes.

O lodo apresenta alta proporção de hidrogênio, nitrogênio, cloro e enxofre, o que provavelmente está relacionado à sua natureza heterogênea, podendo conter as mais variadas classes de substâncias orgânicas (HARRISON et al., 2006; TYAGI e LO, 2013), cuja origem depende das características do efluente sanitário tratado, estando este sujeito ao aporte de efluentes industriais.

Tabela 3 - Composição elementar e fórmula química das amostras de biomassa.

Biomassas	Análise elementar (% massa)						H/C	O/C	Fórmula química
	C	H	N	S	Cl	O *			
Lodo	31,73	6,34	4,37	0,79	0,64	15,23	0,20	0,48	C H _{1,198} O _{0,180} N _{0,059} S _{0,009} Cl _{0,007}
Bagaço	45,05	5,57	0,25	0,00	0,05	38,19	0,12	0,85	C H _{0,742} O _{0,318} N _{0,002} Cl _{0,0003}
LB (25-75)	41,72	5,76	1,28	0,19	0,19	35,95	0,14	0,86	C H _{0,829} O _{0,323} N _{0,013} S _{0,002} Cl _{0,002}
LB (50-50)	38,39	5,95	2,31	0,39	0,34	29,75	0,16	0,78	C H _{0,930} O _{0,291} N _{0,026} S _{0,004} Cl _{0,003}

* O "as received" = 100 - (C + N + H + S + Cl + cinzas TG + umidade TG)

Fonte: Autor.

Tabela 4 - Poder calorífico, temperatura de ignição e propriedades de análise imediata das amostras de biomassa.

Biomassas	Análise imediata (% massa)				TI* (°C)	PCS (MJ kg ⁻¹)	PCI (MJ kg ⁻¹)
	Umidade	Voláteis	Carbono Fixo	Cinzas			
Lodo	5,25	49,67	9,42	35,66	234	13,94	12,63
Bagaço	7,39	79,30	9,81	3,50	240	17,46	15,57
LB (25-75)	6,81	73,79	11,31	8,09	263	16,58	14,97
LB (50-50)	6,99	62,68	14,47	15,87	260	15,70	13,98

* TI = Temperatura de ignição.

Fonte: Autor.

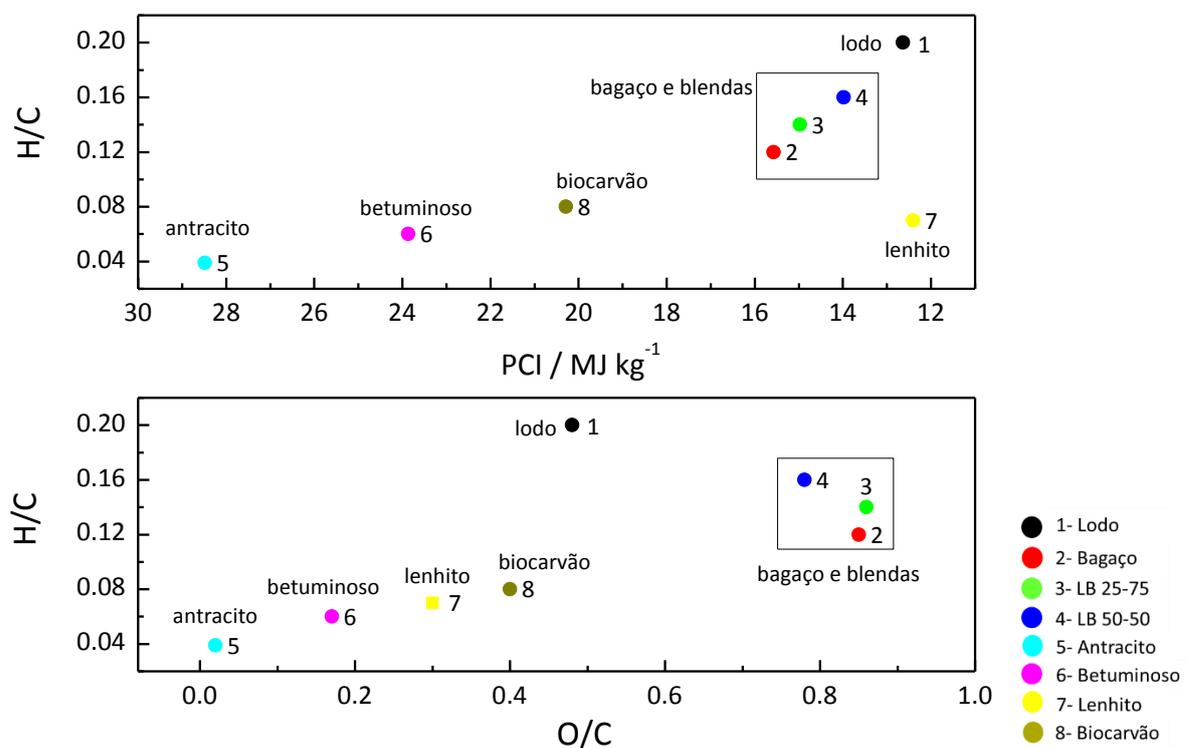
No entanto, os lodos provenientes do tratamento biológico de efluentes são majoritariamente compostos por constituintes da célula bacteriana, como ácidos nucleicos, proteínas, carboidratos e lipídeos (MANARA e ZABANIOTOU, 2012), os quais certamente contribuem para a diferença composicional observada entre este resíduo e o bagaço, particularmente quanto ao percentual de nitrogênio e enxofre.

De acordo com Fonts et al. (2009), os grupos funcionais mais comumente encontrados nos lodos de esgoto são os carboxílicos, as amidas e aminas, além de anéis aromáticos e até mesmo halogênios. Fullana et al. (2003) demonstraram que a quantidade de nitrogênio nos lodos de esgoto pode variar de 0,85 a 6,2%, influenciando na qualidade do bio-óleo formado durante a pirólise de tais resíduos. De acordo com os autores, os compostos nitrogenados presentes nestes biocombustíveis podem ser divididos em cinco

diferentes grupos: nitrilas, piridinas, amidas, amins e compostos nitrogenados poliaromáticos.

As razões molares hidrogênio-carbono (H/C) e oxigênio-carbono (O/C) podem ser utilizadas como parâmetros que ilustram claramente a influência da composição de um material combustível em seu conteúdo energético (**Tabela 4**). Além disso, eles podem ser empregados para a classificação dos diferentes tipos de materiais combustíveis sólidos (biomassas, biocarvões e carvões fósseis), de acordo com seu desempenho calorífico e a **Figura 10** é um exemplo disso.

Figura 10 - Classificação dos combustíveis sólidos pela sua composição (H/C e O/C) e desempenho na geração de calor (PCI).



Fonte: Autor - biomassas; Chiang; Chien; Lu (2012) - carvões e biocarvão.

Conforme demonstrado nesta figura, as biomassas lignocelulósicas se agrupam por sua característica comum de média razão H/C e alta razão O/C, enquanto os combustíveis fósseis apresentam baixos valores para ambas as relações. Assim, a elevada quantidade de H e O presente nestes biocombustíveis acarreta em seu menor poder calorífico frente aos

carvões. Isto porque, em geral, o poder calorífico de um combustível aumenta com o aumento do conteúdo de C. Esta relação se fundamenta no fato de que as ligações C-C presente nos componentes orgânicos, por serem mais fracas que as ligações C-H e C-O, necessitam de menor energia para serem quebradas e, portanto, contribuem mais com a energia total liberada pelo combustível durante sua combustão (ATKINS; JONES, 2006; CHIANG; CHIEN; LU, 2012; McKENDRY, 2002).

Os processos microbiológicos e geológicos que levaram à formação dos combustíveis fósseis foram responsáveis pela redução da quantidade de O e H nestes materiais com um consequente adensamento do seu conteúdo de C, resultando no alto poder calorífico característico destes combustíveis. Enquanto a quantidade de O presente no carvão mineral pode chegar à 18%, na biomassa pode chegar até a 47% (CHIANG; CHIEN; LU, 2012). Sendo assim, quanto maior a idade do carvão (ou *rank*), maior seu conteúdo de carbono (aumento de aromaticidade) e, conseqüentemente, maior seu potencial calorífico, como é o caso dos carvões betuminoso e antracito, respectivamente.

Segundo Manara e Zabaniotou (2012), o poder calorífico do lodo seco pode variar entre 12 e 20 MJ kg⁻¹, dependendo do tipo de tratamento biológico empregado (aeróbio ou anaeróbio), bem como do processo de estabilização ao qual este resíduo foi submetido. Estes valores são muito relevantes, levando-se em consideração que o conteúdo energético dos carvões minerais varia em torno de 14,6 a 27 MJ kg⁻¹. É interessante notar que o lodo LG apresenta uma menor razão O/C em relação às biomassas lignocelulósicas e um poder calorífico que muito semelhante ao lenhito ou carvão marrom, amplamente explorado para a geração de energia a vapor.

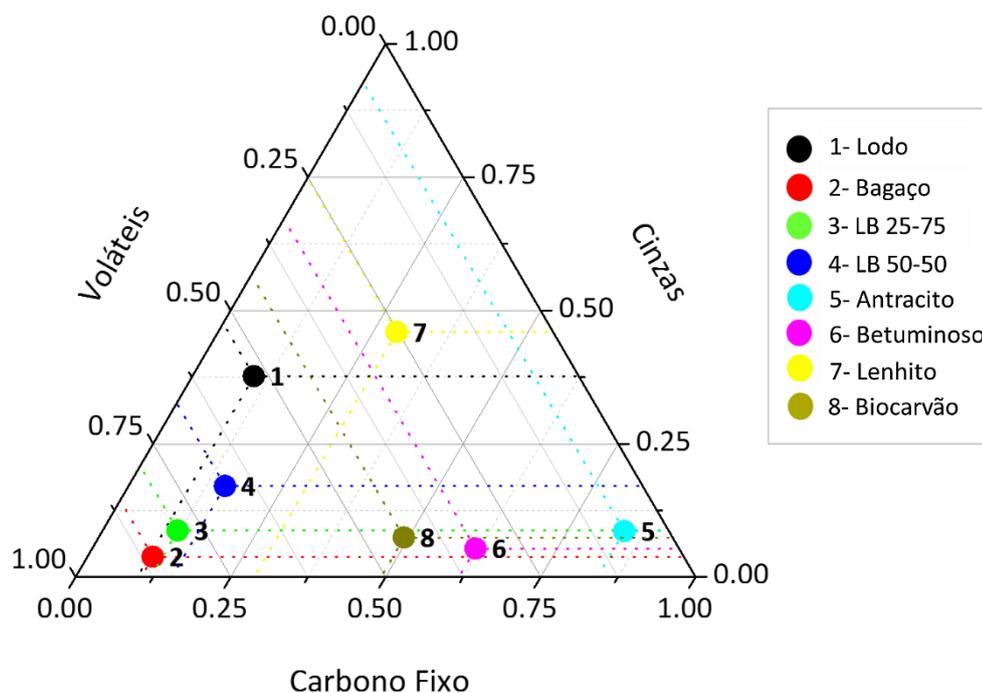
Este carvão possui baixo *rank*, sendo formado a partir de depósitos de turfa, um material de origem vegetal parcialmente decomposto, cuja composição apresenta diferentes graus de polimerização e pode variar consideravelmente de acordo com as características do solo precursor (RUMPEL et al., 1998). Tais características, portanto, contribuem para que este combustível fóssil apresente grande quantidade de cinzas (**Figura 11**) e umidade, responsáveis pelo seu perfil tão distinto comparativamente aos carvões de alto *rank* e até mesmo ao biocarvão.

Na **Figura 11** é apresentado um diagrama ternário que denota claramente as diferenças composicionais existentes entre as biomassas e os carvões, a partir da relação entre as propriedades da análise imediata. Estas propriedades também têm um papel

fundamental na classificação dos diferentes tipos de combustíveis, auxiliando na seleção das tecnologias mais adequadas para sua conversão térmica.

As biomassas lignocelulósicas avaliadas (bagaço e blendas) se agrupam por apresentarem características comuns como baixo conteúdo de cinzas e de carbono fixo e elevada quantidade de materiais orgânicos voláteis. Já os carvões, com exceção do lenhito, apresentam baixo conteúdo de cinzas e voláteis, porém um expressivo conteúdo de carbono fixo em relação às biomassas. Além disso, tanto a **Figura 10**, quanto a **Figura 11** demonstram claramente que as blendas avaliadas neste trabalho se assemelham mais ao bagaço que ao lodo.

Figura 11 - Diagrama ternário da relação percentual entre os componentes orgânicos voláteis, carbono fixo e cinzas presentes nas biomassas e nos diferentes tipos de carvões.



Fonte: Autor - biomassas; Chiang; Chien; Lu (2012) - carvões e biocarvão.

Conforme demonstrado na **Tabela 4**, o poder calorífico das biomassas lignocelulósicas se destacam em relação ao lodo, o que é devido ao grande conteúdo de cinzas presentes neste resíduo sólido, assim como às altas razões H/C e O/C observadas neste resíduo, conforme mencionado.

É válido ressaltar que o intuito desta etapa do trabalho é avaliar a possibilidade de agregar valor ao lodo como matriz energética por meio de sua mistura com o bagaço e não desprestigiar esta biomassa lignocelulósica, cuja potencialidade energética já é consagrada. Inerentemente (**Tabela 4**), a mistura de bagaço ao lodo leva ao aumento de seu poder calorífico, já que essa relação se trata de um balanço de massa e, portanto, de energia, conforme verificado empiricamente. Assim, *à priori*, parece óbvio que a associação entre estas biomassas é capaz de agregar valor energético ao lodo.

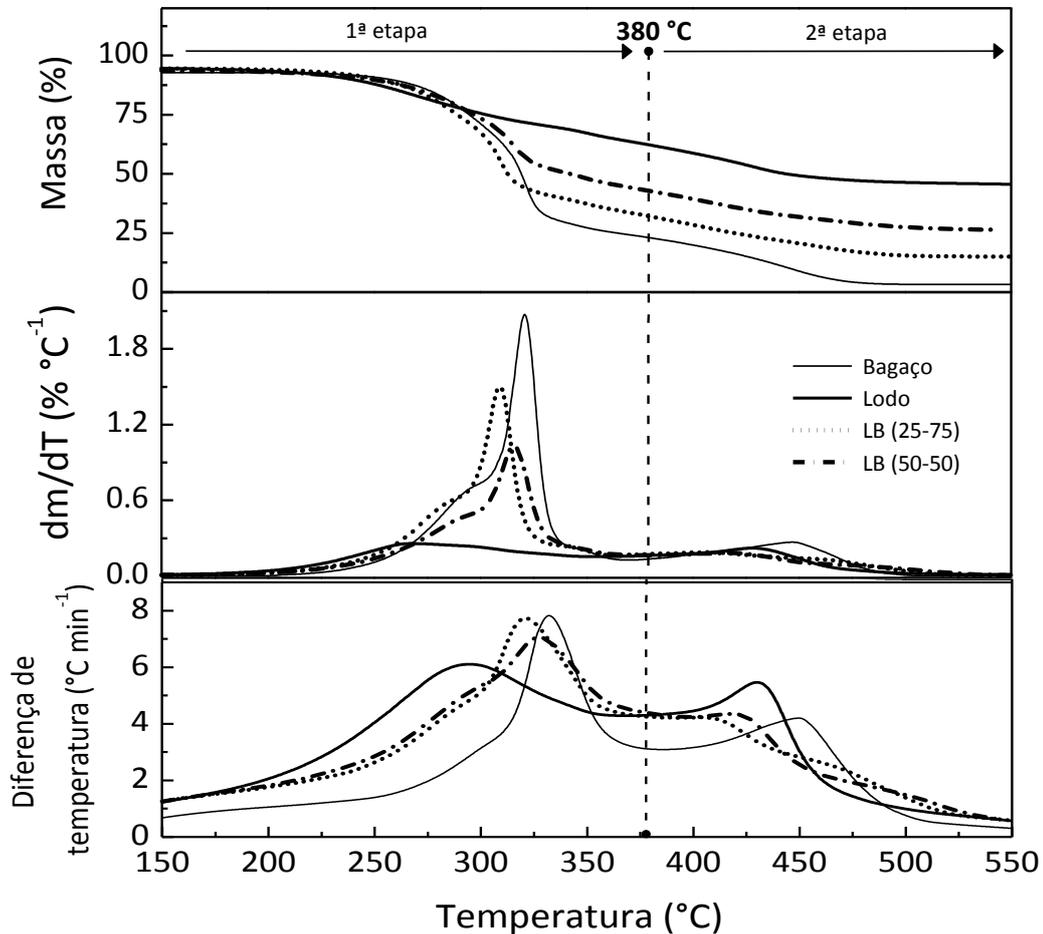
Entretanto, ainda que a análise elementar, a análise imediata e o poder calorífico sejam propriedades essenciais para a avaliação da potencialidade energética destas biomassas, é imprescindível uma avaliação mais aprofundada sobre o comportamento térmico e a cinética de degradação destes materiais, a fim de melhorar seu desempenho no processo de combustão, bem como para justificar a viabilidade de sua aplicação conjunta com outras biomassas lignocelulósicas.

3.4.2 Comportamento térmico das biomassas e blendas

Na **Figura 12** são exibidos os perfis termogravimétricos (curvas TG/DTG) de decomposição do lodo de esgoto, do bagaço e suas blendas. Para todas as biomassas, a combustão do conteúdo de matéria orgânica ocorre basicamente de acordo com dois eventos térmicos principais (aqui referidas como etapas), assim como reportado por Gil et. al. (2010).

Inicialmente, ocorre a liberação dos componentes orgânicos voláteis que sofrem ignição, entrando sucessivamente em combustão. Esta etapa se inicia em 234, 240, 263 e 260 °C para o lodo, o bagaço e as blendas LB (25-75) e LB (50-50), respectivamente, se estendendo até 380 °C. Ele é responsável pela maior perda de massa observada durante a combustão das amostras, com taxa máxima de devolatilização em 275, 320, 310 e 315 °C, para as amostras de lodo, bagaço, LB (25-75) e LB (50-50), respectivamente.

Figura 12 - Curvas TG e DTG das amostras de lodo, bagaço e suas blends, durante o processo de combustão (sob atmosfera de ar comprimido e razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$).



Fonte: Autor.

A perda dos componentes voláteis dá origem ao biocarvão ou “*biochar*”, um resíduo carbônico decorrente da combustão parcial da biomassa, que está associado à frações inorgânicas presentes originalmente na biomassa ou formadas durante o processo térmico. Com o calor liberado após a perda dos compostos orgânicos voláteis, inicia-se a combustão do *biochar* com subsequente formação das cinzas, etapa que ocorre até $550\text{ }^{\circ}\text{C}$.

As cinzas são os resíduos inorgânicos do processamento térmico da biomassa e sua composição é muito variável, haja visto que depende de fatores como a natureza da biomassa (origem, região, fertilizantes, condições ambientais), o manejo desta (transporte, armazenamento-impurezas), assim como das condições operacionais aplicadas durante

seu processamento térmico, as quais influenciam nas transformações químicas entre as fases orgânicas e inorgânicas do material (JENKINS et al., 1998).

Dada à natureza altamente oxidante da atmosfera, todas as etapas do processo de combustão se desenvolvem sucessivamente, com transformações simultâneas entre os constituintes orgânicos e inorgânicos da biomassa (VASSILEV et al., 2013). Uma avaliação mais detalhada (curvas DTG) revela a existência de um ombro durante a devolatilização das amostras com componentes lignocelulósicos, de 280 a 325 °C, o que sugere a ocorrência de etapas simultâneas durante a degradação destes componentes.

Diferentes limites de temperatura são reportados para a etapa de devolatilização das biomassas lignocelulósicas, cuja intensidade depende da proporção entre seus componentes orgânicos majoritários (celulose, hemicelulose e lignina). De maneira geral, a decomposição térmica da celulose e da hemicelulose ocorre simultaneamente em baixas temperaturas, sendo a perda de massa da hemicelulose observada principalmente entre 200 a 300 °C e a perda de massa da celulose, entre 250 e 350 °C. Já a perda de massa referente à decomposição da lignina pode ser observada em um amplo intervalo de temperatura, de 200 a 500 °C (CARRIER et al., 2011).

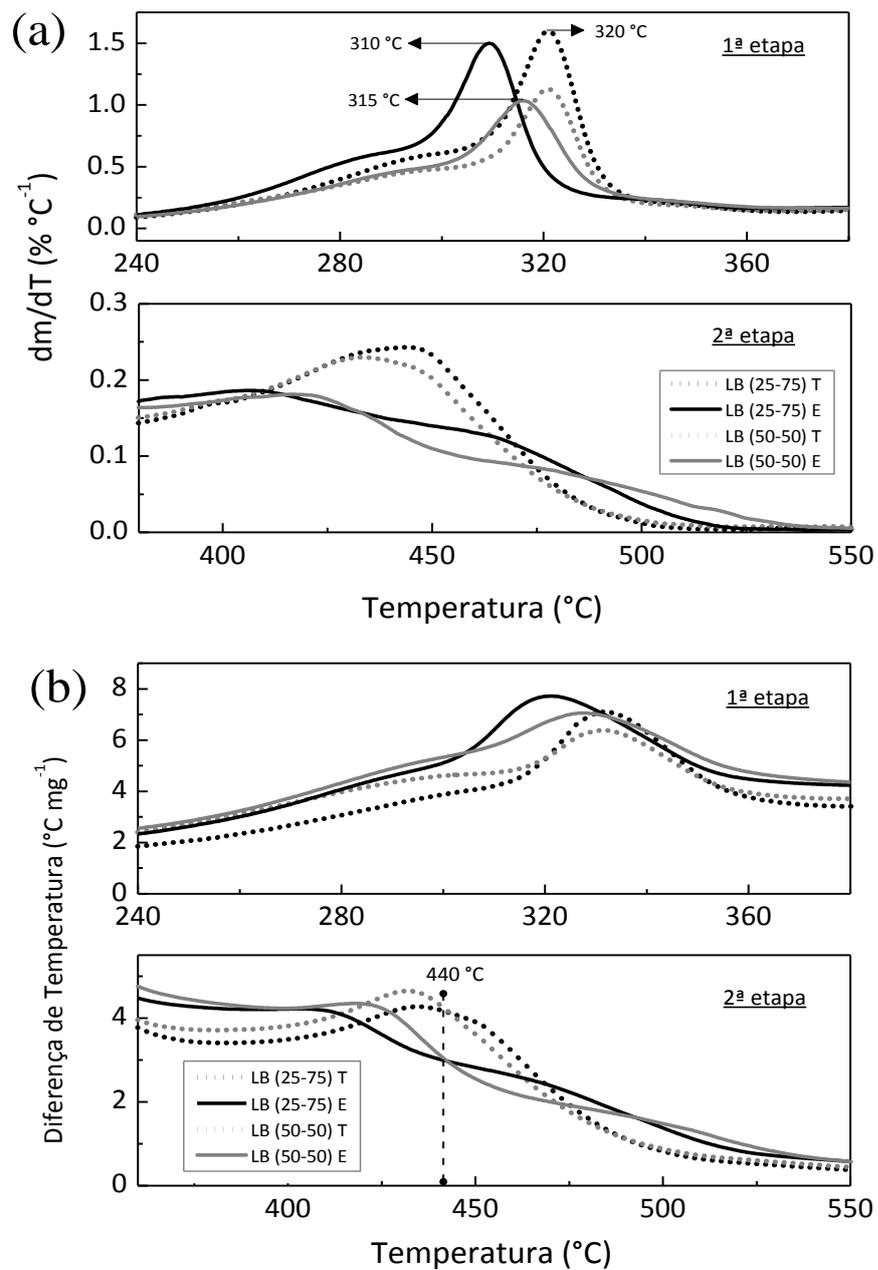
As curvas TG exibidas na **Figura 12** mostram que para as blendas, a perda de massa é intermediária e proporcional à quantidade de lodo ou bagaço adicionada, isto é, quanto maior à quantidade de lodo presente na mistura, menor a perda de massa observada, o que já era esperado. No entanto, as curvas DTG correspondentes mostram que ambas as misturas apresentam um comportamento muito semelhante ao bagaço durante a primeira etapa de devolatilização.

Além disso, um aspecto interessante demonstrado pela **Figura 12** é o fato de que, apesar de as curvas DTG das blendas apresentarem perfis semelhantes ao bagaço, estas amostras alcançaram a máxima devolatilização antecipadamente em relação ao bagaço, especialmente a blenda LB (25-75). Isto pode ser um reflexo da influência dos componentes orgânicos do lodo no comportamento térmico das blendas, uma vez que a decomposição deste resíduo se inicia antes do bagaço.

Na **Figura 13** é apresentada uma análise comparativa das curvas DTG e DTA, experimentais (E) e teóricas (T), das blendas de lodo e bagaço durante o processo de combustão. Como pode ser visto na **Figura 13a**, as curvas experimentais não se encaixam

nas curvas teóricas para ambas as amostras, diferença observada tanto para a devolatilização (primeira etapa), quanto para a combustão do *biochar* (segunda etapa).

Figura 13 - Avaliação comparativa das curvas (a) DTG e (b) DTA para o processo de combustão das blendas de lodo e bagaço, sendo (E) as curvas obtidas experimentalmente, sob atmosfera de ar comprimido ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) e (T) as curvas teóricas.



Fonte: Autor.

Na primeira etapa, as curvas experimentais das blendas estão deslocadas para menores temperaturas. Já na segunda etapa, as curvas experimentais e teóricas são muito distintas entre si não apenas nas temperaturas dos picos, mas também no formato. Essa disparidade pode ser justificada pela ocorrência de transformações químicas e interações (sinergismo) entre os compostos metálicos e demais constituintes inorgânicos presentes nas amostras de lodo (TORQUATO, 2012) e bagaço (BRAZ, 2014) com as frações orgânicas contidas em ambas as biomassas. Essas interações apresentaram um efeito ainda mais pronunciado na geração e posterior combustão do *biochar*, de 380 a 550 °C (2ª etapa).

O provável efeito catalítico exercido pelos constituintes inorgânicos das biomassas também foi observado por Grammelis et al. (2009) durante a combustão de materiais combustíveis derivados de resíduos sólidos urbanos, em que o deslocamento das curvas experimentais para menores temperaturas chegou a 15 °C, quando comparado às curvas teóricas.

Os perfis de liberação de calor durante as etapas da combustão também foram distintos, comparando-se as curvas DTA teóricas com as experimentais (**Figura 13b**) nos intervalos de temperatura de 300 a 360 °C e de 400 a 550 °C. Considerando-se a etapa de devolatilização, as curvas DTA das blendas também seguem o mesmo perfil da curva DTA do bagaço (**Figura 12**).

A etapa de combustão do *biochar* leva à obtenção de perfis ainda mais distintos dos teóricos, o que foi demonstrado tanto pelas curvas DTG, quanto pelas curvas DTA. Isso porque, ao invés de um único pico de liberação de calor esperado para esta etapa, foram observados dois em ambas as amostras. O primeiro pico de 400 a 440 °C e o segundo, desta temperatura até 550 °C. A blenda LB (50-50) apresentou o segundo pico com formato idêntico ao pico correspondente no lodo (**Figura 12**), para o qual a influência do bagaço foi pouco significativa.

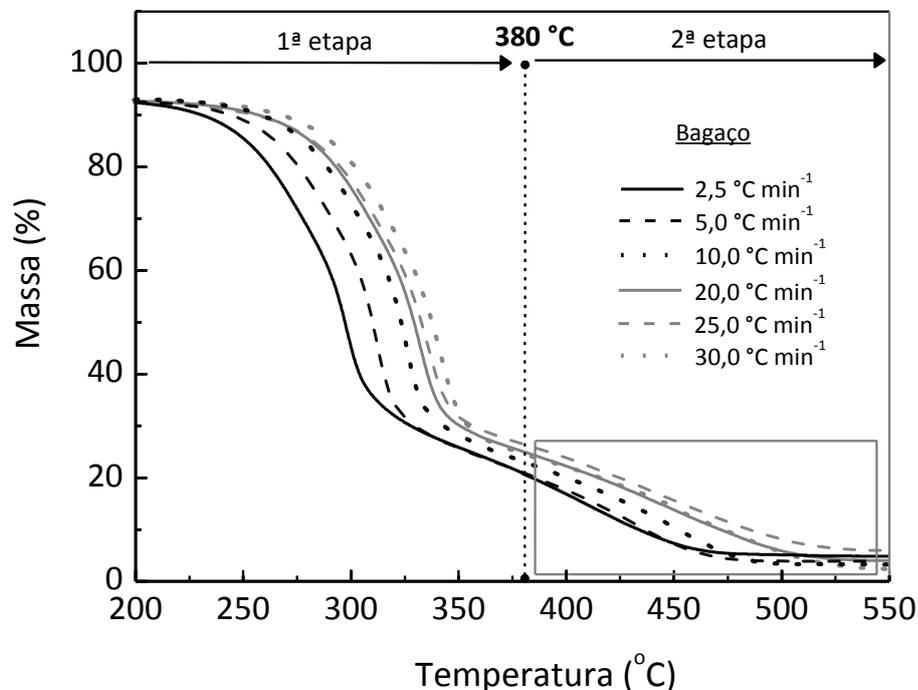
Dessa forma, a influência do bagaço sobre o comportamento térmico das blendas parece ser mais acentuada durante a liberação e queima dos materiais orgânicos voláteis, enquanto o lodo parece exercer influência maior sobre estas amostras durante a etapa de combustão do *biochar*.

3.4.3 Avaliação da cinética de decomposição das biomassas e blendas no processo de combustão

A fim de elucidar as condições adotadas para a avaliação cinética da decomposição das biomassa, são exibidas na **Figura 14** as curvas TG referentes ao processo de combustão do bagaço em baixas e altas razões de aquecimento.

Em ambas as condições foi possível alcançar uma diferenciação adequada das curvas termogravimétricas durante a etapa de devolatilização. Entretanto, verificou-se uma forte dependência entre os produtos desta etapa e a razão de aquecimento, conforme destacado na **Figura 14**, o que levou à sobreposição das respectivas curvas termogravimétricas. Tal fato torna inadequada a aplicação do método cinético para a segunda etapa do processo de combustão por dificultar a realização dos ajustes matemáticos necessários, podendo comprometer a confiabilidade dos parâmetros avaliados.

Figura 14 - Perfis termogravimétricos para o processo de combustão do bagaço, em baixas razões de aquecimento (2,5; 5,0 e 10,0 °C min⁻¹) e altas razões de aquecimento (20,0; 25,0 e 30,0 °C min⁻¹).



Fonte: Autor.

Assim, com o intuito de avaliar comparativamente o desempenho cinético das biomassas e suas blendas durante a co-combustão, optou-se por avaliar apenas a etapa de devolatilização (até 380 °C) das amostras de biomassa, o qual exerce influência mais significativa na liberação de calor durante o processo, cerca de 70% (VASSILEV et al., 2013).

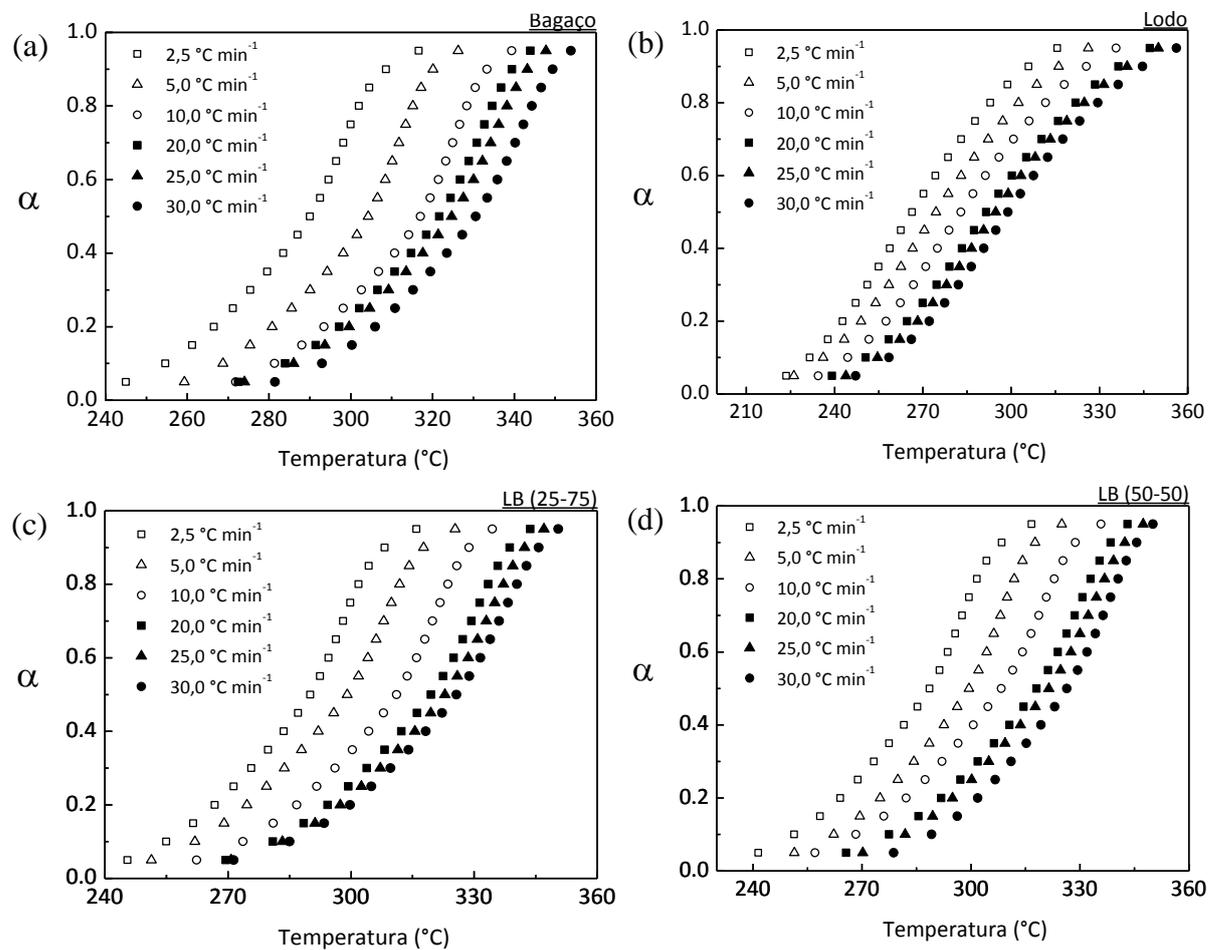
É interessante mencionar que dentre todas as biomassas avaliadas, o lodo de esgoto foi a amostra que apresentou a melhor separação entre as curvas TG durante todo o processo de combustão, inclusive quando altas razões de aquecimento foram aplicadas. Isto provavelmente se deve ao fato de que, apesar de o lodo bruto se tratar de uma matriz bastante complexa, este resíduo é submetido ao processo anaeróbio de estabilização dentro do próprio sistema de tratamento.

Assim, a digestão anaeróbia promove uma redução tanto na quantidade de matéria orgânica, que pode chegar a 30% (TYAGI e LO, 2013), quanto em sua complexidade **Figura 7**. Tal fato pode ser ilustrado pela menor temperatura observada para o início da devolatilização do lodo (**Tabela 4**), bem como pela menor taxa de perda de massa apresentada por este resíduo (curva DTG, **Figura 12**) em ambas as etapas do processo de combustão.

De acordo com os dados exibidos na **Figura 15** todas as amostras demonstraram sofrer influência da razão de aquecimento ao longo da etapa de degradação avaliada, o que é caracterizado pelo fato de a distância entre as curvas não ser proporcional ao incremento na razão de aquecimento aplicada, bem como pela mudança na forma destas curvas. Pela observação desta figura, fica claro que este efeito é mais pronunciado para as biomassas lignocelulósicas e para as maiores razões de aquecimento aplicadas.

Na **Tabela 5** são apresentados os valores calculados e os respectivos valores médios dos parâmetros E_a e $\ln A$, em função do grau de conversão das amostras de biomassa, de 0,05 (5%) a 0,95 (95%), sob baixas razões de aquecimento (2,5, 5,0 e 10,0 °C min⁻¹) no intervalo de 200 a 380 °C. Na **Tabela 6** são apresentados os mesmos parâmetros calculados para a devolatilização das amostras sob altas razões de aquecimento (20,0, 25,0 e 30,0 °C min⁻¹).

Figura 15 - Grau de conversão em função da temperatura de devolatilização das amostras (a) bagaço, (b) lodo, (c) LB (25-75) e (d) LB (50-50), sob baixas e altas razões de aquecimento.



Fonte: Autor.

Tabela 5 - Parâmetros cinéticos obtidos para o processo de combustão do bagaço, do lodo e suas respectivas misturas, empregando baixas razões de aquecimento.

Grau de Conversão “ α ”	Bagaço		Lodo		LB (25-75)		LB (50-50)	
	Ea (kJ mol ⁻¹)	lnA (min ⁻¹)	Ea (kJ mol ⁻¹)	lnA (min ⁻¹)	Ea (kJ mol ⁻¹)	lnA (min ⁻¹)	Ea (kJ mol ⁻¹)	lnA (min ⁻¹)
0,05	122,50	23,77	204,77	44,05	160,20	31,94	173,11	34,58
0,10	125,48	24,46	199,63	42,76	158,01	31,44	174,65	34,93
0,15	126,35	24,72	197,13	42,19	161,54	32,29	176,63	35,43
0,20	128,00	25,07	194,96	41,69	163,94	32,79	175,58	35,18
0,25	128,46	25,14	197,30	42,22	167,36	33,50	179,13	35,93
0,30	130,49	25,53	193,41	41,33	171,83	34,40	181,00	36,27
0,35	133,33	26,10	198,23	42,41	173,02	34,57	184,59	36,97
0,40	136,70	26,83	200,48	42,89	173,16	34,57	183,92	36,77
0,45	143,50	28,38	200,14	42,78	174,30	34,85	180,27	36,02
0,50	146,40	29,18	202,22	43,20	171,60	34,42	174,28	34,87
0,55	145,59	29,23	200,70	42,83	168,64	34,02	167,53	33,66
0,60	145,59	29,44	200,69	42,78	167,23	33,94	165,46	33,46
0,65	149,71	30,49	195,73	41,69	168,60	34,42	168,51	34,31
0,70	152,53	31,25	189,13	40,29	172,37	35,38	172,73	35,37
0,75	158,86	32,70	190,85	40,70	179,36	36,97	179,09	36,85
0,80	165,47	34,14	190,27	40,62	190,94	39,45	188,89	38,98
0,85	188,85	38,99	192,55	41,14	212,05	43,86	211,89	43,77
0,90	204,15	41,88	198,45	42,35	239,48	49,24	226,71	46,56
0,95	210,83	43,05	200,32	42,70	274,27	56,09	236,30	48,28
Valores médios	149,62	30,02	197,21	42,14	181,47	36,74	184,22	37,27

Fonte: Autor.

Tabela 6 - Parâmetros cinéticos obtidos para o processo de combustão do bagaço, do lodo e suas respectivas misturas, empregando altas razões de aquecimento.

Grau de Conversão “ α ”	Bagaço		Lodo		LB (25-75)		LB (50-50)	
	Ea (kJ mol ⁻¹)	lnA (min ⁻¹)	Ea (kJ mol ⁻¹)	lnA (min ⁻¹)	Ea (kJ mol ⁻¹)	lnA (min ⁻¹)	Ea (kJ mol ⁻¹)	lnA (min ⁻¹)
0,05	98,96	19,19	114,62	24,04	253,44	51,26	96,56	18,68
0,10	111,55	21,96	124,14	26,27	162,56	31,40	115,23	22,83
0,15	119,47	23,74	131,17	27,95	164,96	32,15	122,05	24,40
0,20	122,21	24,29	135,57	28,96	170,73	33,45	123,07	24,62
0,25	126,28	25,10	136,22	29,14	180,62	35,56	135,15	27,10
0,30	128,20	25,41	136,15	29,15	179,72	35,34	137,50	27,54
0,35	125,30	24,73	137,76	29,52	183,41	36,04	140,13	28,01
0,40	125,68	24,76	138,34	29,67	177,71	34,83	143,81	28,70
0,45	125,43	24,72	143,06	30,69	177,41	34,77	151,53	30,25
0,50	119,42	23,60	143,03	30,68	169,38	33,22	159,16	31,84
0,55	117,43	23,32	150,79	32,30	158,21	31,11	161,15	32,33
0,60	110,53	22,08	156,65	33,48	157,99	31,22	164,85	33,18
0,65	106,38	21,37	157,06	33,52	158,27	31,41	169,16	34,16
0,70	104,51	21,10	152,92	32,63	155,34	30,95	174,42	35,30
0,75	104,00	21,08	145,20	31,06	155,94	31,17	181,58	36,79
0,80	107,29	21,77	140,78	30,19	165,45	33,10	194,40	39,36
0,85	104,40	21,23	135,20	29,11	170,78	34,18	205,12	41,48
0,90	118,03	23,74	121,84	26,45	188,40	37,46	195,96	39,53
0,95	142,24	28,29	102,10	22,57	213,29	42,12	174,54	35,20
Valores médios	116,7	23,24	136,98	29,33	175,98	34,78	155,02	31,12

Fonte: Autor.

Como pode ser observado, em baixas razões de aquecimento (**Tabela 5**), todas as biomassas apresentam valores médios de energia de ativação mais altos, os quais crescem na seguinte ordem: bagaço < LB (25-75) \approx LB (50-50) < Lodo. Já em altas razões de aquecimento (**Tabela 6**), todas as biomassas apresentam valores médios de energia de ativação mais baixos: bagaço < Lodo < LB (50-50) < LB (25-75). É interessante notar que, em altas razões de aquecimento, tanto o lodo quanto a blenda LB (50-50) apresentaram valores de energia de ativação 44% menores no momento de ignição. Já no caso do bagaço, esta redução foi de 20%. A blenda LB (25-75) foi a única amostra que apresentou um valor

de energia de ativação 60% maior no momento da ignição, quando altas razões de aquecimento foram aplicadas.

Na **Figura 16** são apresentados os valores de energia de ativação calculados em função do grau de conversão destas biomassas, durante a devolatilização. Os perfis demonstrados nesta figura denotam um tipo de comportamento característico da ocorrência de processos complexos compostos por múltiplas reações (VYAZOVKIN et al., 2011), tendo em vista que os valores de energia de ativação variam ao longo de todo o processo de decomposição considerado.

Como pode ser observado por meio da **Figura 16a**, ambas as blendas apresentam perfis de distribuição de energia de ativação muito semelhantes ao bagaço quando estas amostras são submetidas a baixas razões de aquecimento, porém com valores mais altos. De maneira geral, todas as amostras de biomassa apresentam pouca variação na energia de ativação até 70% do processo de decomposição. A partir deste ponto, a amostra de bagaço e as blendas apresentaram um aumento contínuo deste parâmetro.

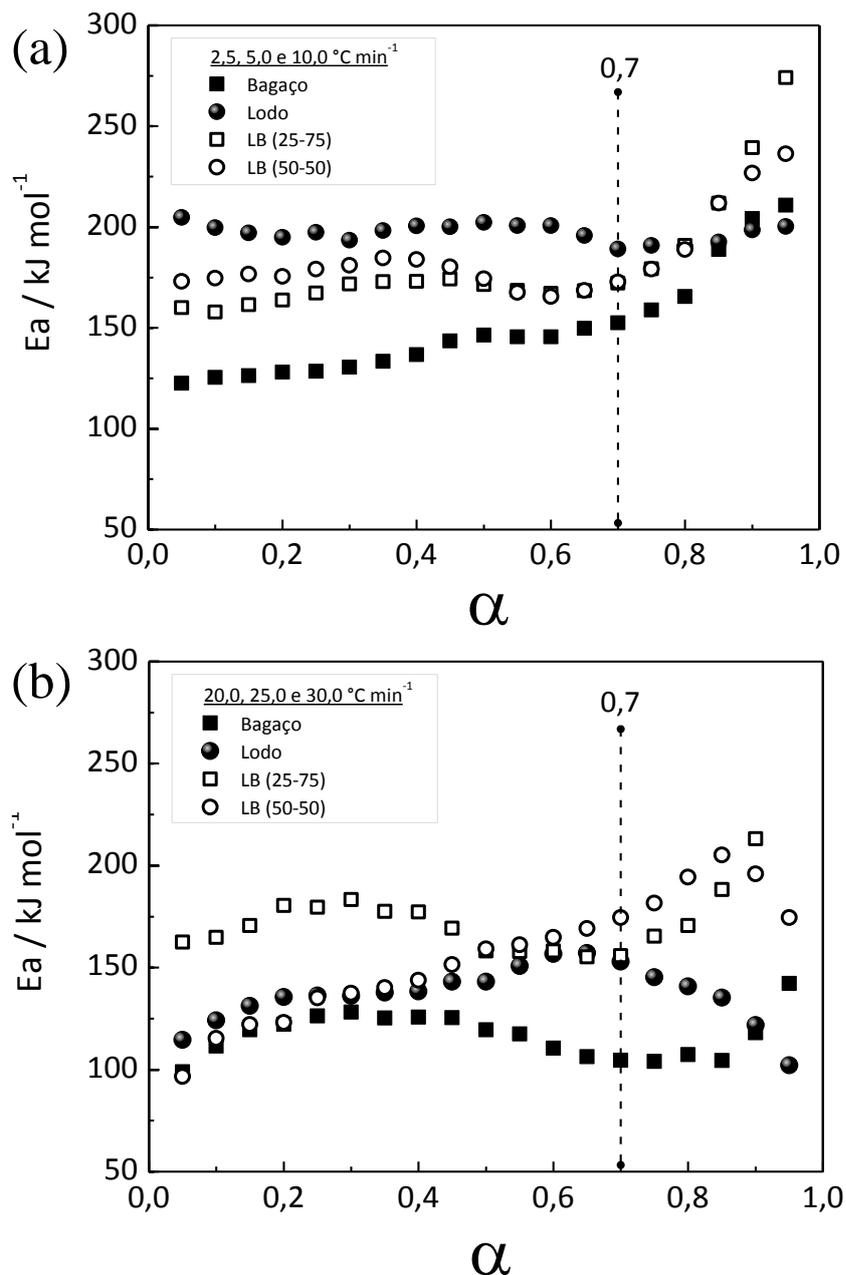
Quando submetidas à altas razões de aquecimento (**Figura 16b**), todas as amostras de biomassas apresentaram menores valores de energia de ativação. Nesta condição verificou-se que a blenda com maior proporção de bagaço, LB (25-75), seguiu o mesmo perfil de decomposição desta biomassa, entretanto, com valores de energia de ativação em média 50% maiores.

Conforme demonstrado também na **Figura 16b**, a blenda LB (50-50) apresentou valores de energia de ativação tão baixos quanto o bagaço no início da degradação (até 30%), mas houve um aumento contínuo deste parâmetro à medida que o processo se desenvolveu. Essa relação de dependência crescente entre a energia de ativação e o grau de conversão observado para as amostras lignocelulósicas é um indicativo de que podem estar ocorrendo reações competitivas paralelas (VYAZOVKIN; LINERT, 2005) durante o processo avaliado.

Neste caso, à medida que a temperatura aumenta, o processo passa a ser dominado por reações com energia de ativação concomitantemente mais elevadas. No entanto, dada à complexidade do material, não é possível determinar o número exato de reações envolvidas no mecanismo de degradação (VYAZOVKIN et al., 2011), uma vez que

durante a modelagem cinética são determinados os valores de energia de ativação resultantes, ou seja, da reação global.

Figura 16 - Energia de ativação (E_a) em função do grau de conversão (α) das amostras de biomassa em **(a)** baixas razões de aquecimento e **(b)** altas razões de aquecimento.



Fonte: Autor.

Em ambas as condições avaliadas, fica clara a influência do bagaço sobre as blendas, principalmente durante a etapa de devolatilização. Possivelmente, isso se deve ao fato de o bagaço apresentar um alto conteúdo de materiais orgânicos voláteis, além de alto conteúdo de oxigênio, fatores que contribuem para o aumento da reatividade térmica (CHIANG et al., 2012), isto é, da inflamabilidade das blendas frente ao lodo.

Peng et al. (2012) observaram comportamento térmico semelhante entre amostras de serragem de pinus e suas blendas com lodo de esgoto durante a etapa de devolatilização (até 370 °C), o qual atribuíram à forte contribuição dos materiais orgânicos voláteis presentes nesta biomassa lignocelulósica. Zhang et al. (2009) também demonstraram que a casca de arroz afetou significativamente a liberação dos componentes voláteis durante a co-pirólise desta biomassa com lodo de esgoto, sendo a devolatilização acelerada com o aumento da quantidade de casca de arroz adicionada à blenda.

Conforme demonstrado neste trabalho, a contribuição do bagaço se refletiu apenas nos valores de poder calorífico e nos perfis de decomposição das blendas durante a etapa de devolatilização, mas não necessariamente no desempenho cinético destas. Isto porque, apesar de o bagaço apresentar os menores valores de energia de ativação, a blenda com maior proporção de bagaço apresentou valores de energia de ativação altos, particularmente quando altas razões de aquecimento foram aplicadas, condição esta mais próxima à encontrada na prática.

Nas mesmas condições, o lodo apresentou valores de energia de ativação muito próximos ao bagaço até $\alpha=40\%$ e a partir de $\alpha=70\%$, houve um decréscimo contínuo de sua energia de ativação até o final do processo. Tal fato sugere a ocorrência de reações catalíticas favorecidas pelo aumento da temperatura, o que pode ser devido à presença de espécies metálicas associadas ao *biochar* formado, comumente presentes neste tipo de resíduo.

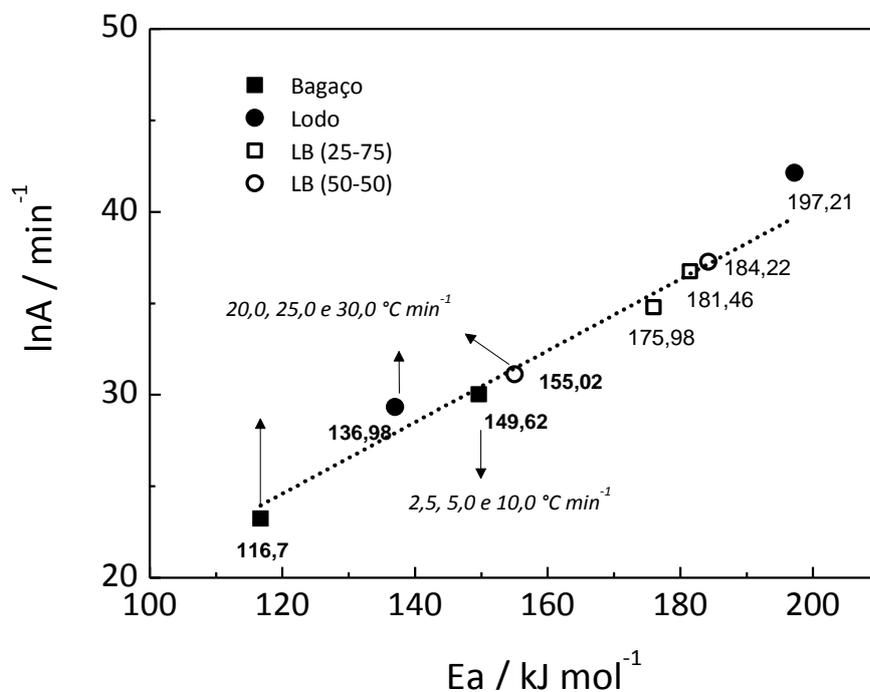
3.4.4 Efeito de Compensação Cinética (*KCE*)

A relação linear entre os parâmetros cinéticos $\ln A$ e E_a é conhecida como Efeito de Compensação Cinética e pode ser calculada por meio da Equação (10). Na **Figura 17** é apresentada a dependência entre os valores médios destes parâmetros cinéticos para todas

as biomassas, no intervalo de decomposição de 200 a 380 °C. Estes valores foram previamente apresentados nas **Tabelas 5 e 6**.

Como pode ser observado na **Figura 17**, verificou-se a ocorrência do efeito de compensação cinética para a combustão e co-combustão das amostras de biomassa avaliadas, haja vista a linearidade observada entre os parâmetros $\ln A$ e E_a , cujo coeficiente de correlação foi de 0,95. Na prática, tais resultados sugerem que a composição orgânica majoritária entre estas biomassas e, conseqüentemente, suas blends é muito semelhante.

Figura 17 - Relação entre os parâmetros cinéticos ($\ln A$ e E_a) para a combustão das biomassas em baixas e altas razões de aquecimento.



Fonte: Autor.

Sendo assim, ainda que o lodo e o bagaço sejam biomassas com composições aparentemente muito distintas, considerando o valor médio de energia de ativação, sua decomposição se dá de acordo com um esquema cinético muito similar, independentemente da razão de aquecimento aplicada. O efeito de compensação cinética também foi observado para diversas matrizes de interesse ambiental como resíduos de aterro sanitário, chorume e resíduos de compostagem (ALMEIDA et al., 2011).

3.4.5 Emissões gasosas

De acordo com os dados apresentados na **Tabela 2**, pode-se observar que o procedimento de alimentação do forno DTF foi satisfatório, tendo em vista que os rendimentos obtidos estão acima de 93%. Dentre todas as amostras, o bagaço foi a que levou às maiores dificuldades durante o procedimento de alimentação do forno, o que justifica a elevada quantidade de massa restante no alimentador, bem como o elevado desvio padrão correspondente ao rendimento médio. Tal comportamento pode ser devido à natureza fibrosa, assim como a baixa densidade desta biomassa.

Na **Tabela 7** são apresentados os valores teóricos das emissões, calculados a partir dos dados da análise elementar, considerando-se a combustão completa das biomassas (**Tabela 3**). Na **Tabela 8** são apresentados os valores médios e os limites máximos (em ppm min⁻¹) dos gases emitidos durante a combustão das biomassas, por minuto, no forno DTF. Os dados correspondentes (expressos em mg N⁻¹m³) são apresentados nas **Figura 18** e **Figura 19**, respectivamente.

Tabela 7 - Valores teóricos referentes às emissões gasosas geradas pela combustão completa das amostras de biomassa.

Amostras	Emissões				MM combustível (g mol ⁻¹) ¹	AC mássica ²
	CO ₂ (%)	CO (ppm)	NO (ppm)	SO ₂ (ppm)		
Lodo	12,62	-	14906,70	1164,64	58,45	9,15
Bagaço	17,50	-	832,60	0,00	89,06	6,04
LB (25-75)	16,62	-	4373,59	284,17	84,90	6,15
LB (50-50)	15,35	-	7921,68	585,42	76,79	6,82

¹ Massa molar do combustível (biomassa)

² Razão (ar/combustível) na base mássica

Fonte: Autor.

Tabela 8 - Emissões gasosas geradas a partir da combustão das biomassas em forno DTF, com experimentos realizados em triplicata. Valores máximos e médios das emissões geradas por minuto.

Amostras	Emissões										
	CO ₂ (%)		CO (ppm)		NO (ppm)		SO ₂ (ppm)		O ₂ (%) ¹	Δm (%) ²	R. (%) ³
	Méd.	Máx.	Méd.	Máx.	Méd.	Máx.	Méd.	Máx.	Média		
Lodo	0,65	15,29	311,72	6432,00	10,19	291,00	81,54	2986,67	1,55	7,87	92,13
Bagaço	0,94	18,46	412,62	6410,67	6,39	116,83	25,16	1408,00	1,24	1,15	98,85
LB (25-75)	0,99	17,33	364,76	6144,00	14,24	314,00	100,13	3010,67	1,11	6,33	93,67
LB (50-50)	0,81	17,42	317,65	6336,00	8,41	190,33	79,70	2133,33	0,82	4,42	95,58

¹ Considerando-se apenas o período do teste em que houve maior consumo de oxigênio

² Perda de massa total das cinzas, avaliadas por termogravimetria até 950 °C

³ Rendimento calculado a partir da perda de massa verificada na curva TG

Fonte: Autor.

Comparando-se os valores teóricos com os respectivos valores experimentais, pode-se constatar que as emissões máximas de CO₂ ficaram 21%, 5%, 4,3% e 13% acima do esperado para as amostras de lodo, bagaço e para as blendas LB (25-75) e LB (50-50), respectivamente. Já as emissões máximas verificadas de NO ficaram muito abaixo da estimativa teórica, para todas as biomassas avaliadas.

Os principais requisitos para a ocorrência de combustão completa (na razão estequiométrica) são temperatura, tempo de residência e turbulência (TTT), além da mistura adequada entre o combustível e a quantidade de ar aplicada, sendo este último o fator determinante para a qualidade da queima. No entanto, fora da razão estequiométrica podem ocorrer duas situações distintas (NUSSBAUMER, 2003): **1-** mistura (ar+combustível) “pobre em combustível” e **2-** mistura (ar+combustível) “rica em combustível”.

Pela combustão da biomassa, na razão estequiométrica, o nitrogênio do material combustível é a principal fonte de emissão de NO_x. No entanto, no caso de uma mistura pobre em combustível, o nitrogênio do ar tem maior influência na formação de NO_x em altas temperaturas, levando à máxima emissão deste poluente, o qual é designado como “NO_x térmico”. Assim, de acordo com Kazanc et al. (2011), o efeito da temperatura nas emissões de gases NO_x é muito significativo. Os mesmo autores afirmam que as emissões

de NO_x por meio da combustão de bagaço, carvão mineral e suas misturas não refletem claramente o conteúdo de nitrogênio presente nestes combustíveis.

Por outro lado, se a mistura é rica em combustível, ou seja, se a quantidade de combustível aplicada excede a quantidade estequiométrica de ar presente dentro da câmara de combustão, a combustão é incompleta. Esta situação leva à menor eficiência na oxidação do combustível, aumentando consideravelmente as emissões de hidrocarbonetos, monóxido de carbono e material particulado, uma vez que não há contato suficiente entre as partículas de biomassa e o ar para que haja uma queima completa do material. Nesse caso, a rápida conversão do carbono do combustível em CO compete pelo oxigênio, diminuindo sua disponibilidade para a produção de NO_x (NO + NO₂).

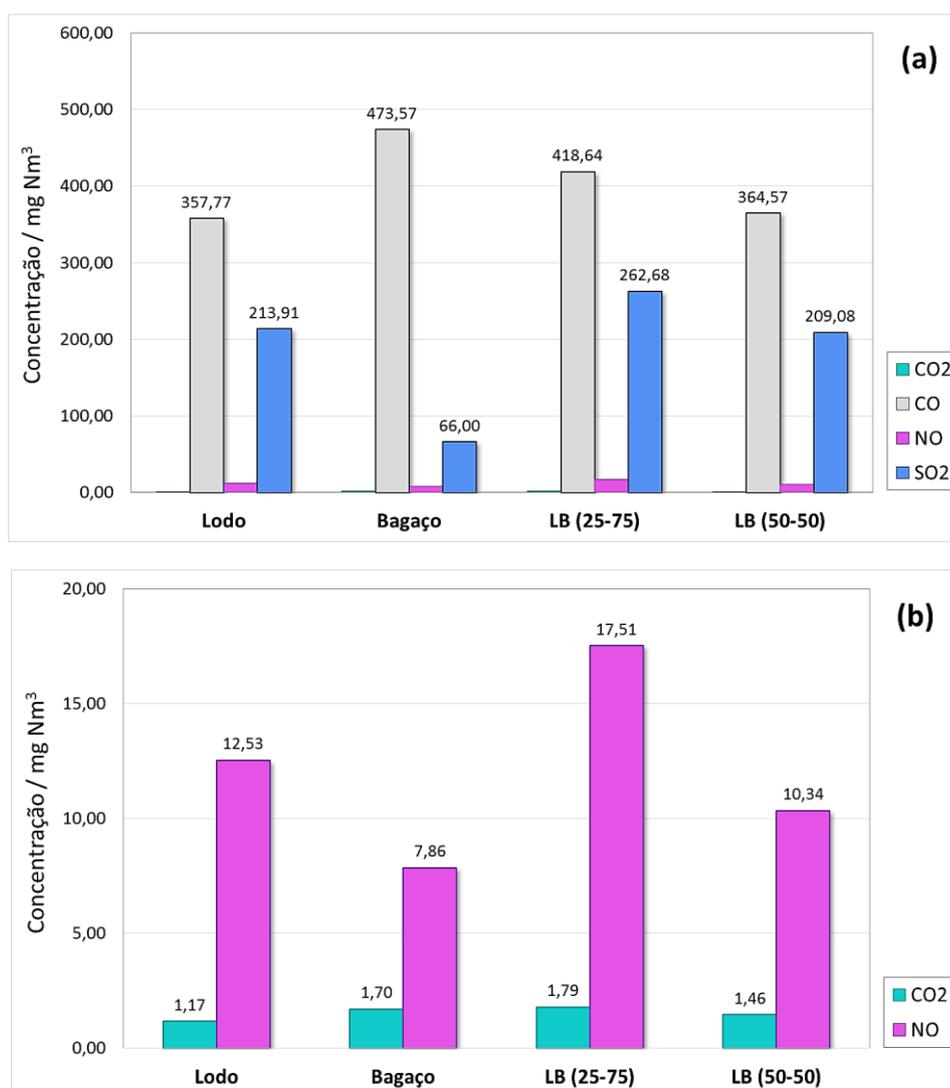
No processo em estudo, apesar de ser aplicado em excesso de ar de 40%, provavelmente não houve tempo suficiente para se alcançar uma adequada taxa de transferência de calor entre a mistura ar+combustível a fim de garantir a combustão completa das partículas de biomassa, o que é demonstrado pela elevada emissão de CO (valores médios e máximos), baixa emissão de CO₂ (valores médios), além da baixa emissão de SO₂ (valores médios) para todas as biomassas avaliadas.

Comparativamente, o lodo apresentou maior emissão de NO e SO₂ em relação ao bagaço, o que já era esperado de acordo com os dados da caracterização elementar realizada previamente. Entretanto, levando-se em consideração o bagaço, houve uma discrepância destes resultados em relação à análise elementar, haja visto que esta técnica não apontou enxofre na composição da referida biomassa. Além disso, seria razoável supor que com maior concentração de espécies oxigenadas associadas à estrutura lignocelulósica do bagaço, haveria um incremento em sua taxa de queima durante o processo, reduzindo assim a emissão de material particulado.

Apesar disso, a elevada emissão de CO foi observada principalmente durante a combustão do bagaço, cuja média ficou acima das demais biomassas, mesmo aplicando-se um excesso de O₂ de 40%. Cruz (2015) reportou a emissão de cerca de 6000 mg N⁻¹m⁻³ para cada grama de bagaço submetido à combustão em forno DTF, enquanto Mortari (2015) obteve 4500 mg Nm³ para a combustão desta biomassa sob condições operacionais semelhantes.

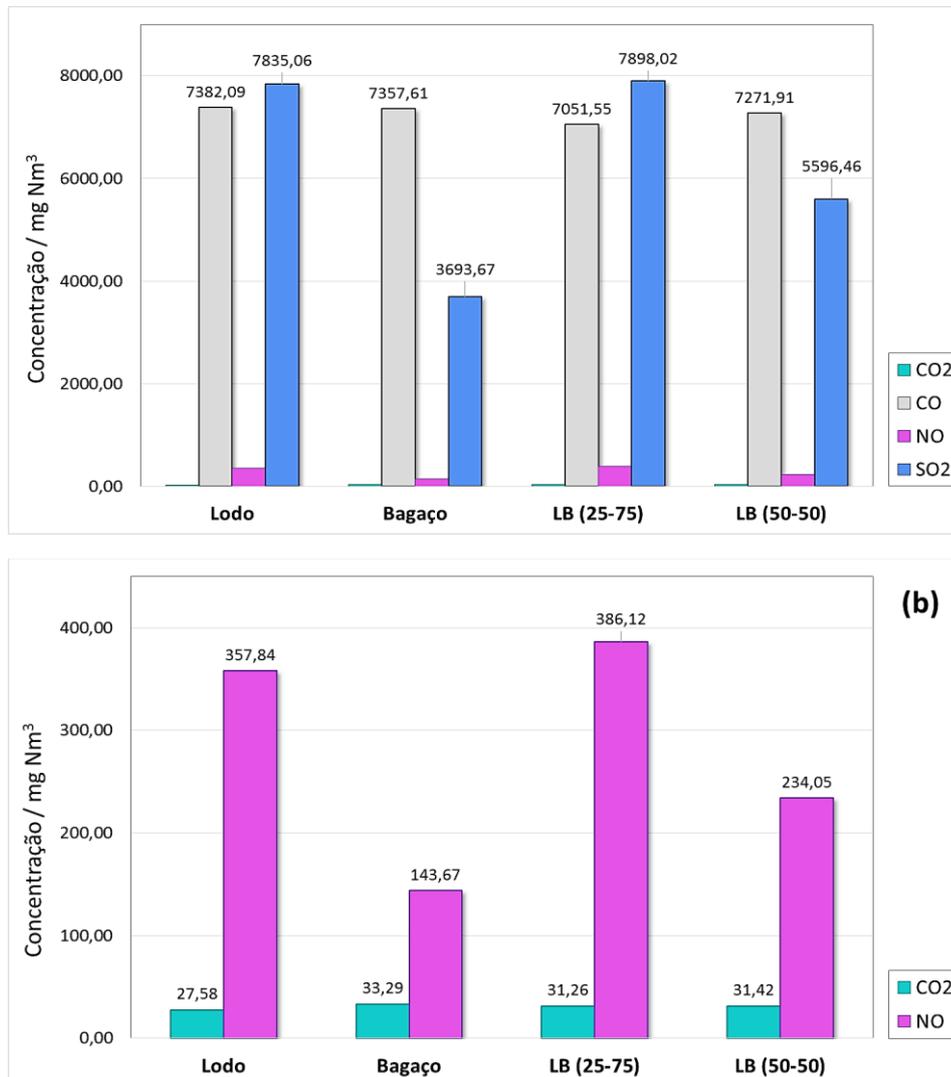
Uma característica interessante levantada pela **Figura 18** e pela **Figura 19** é o fato de os perfis de emissões gasosas das blendas não seguirem o comportamento esperado de acordo com a proporção das biomassas precursoras. A mistura de lodo com maior proporção de bagaço apresentou um efeito negativo nas emissões de SO_2 e NO , o que reforça a suposição de que interações entre os constituintes de ambas amostras levam à formação de biomassas com características próprias, corroborando com os resultados do estudo térmico e cinético.

Figura 18 - Valores médios (em $\text{mg N}^{-1}\text{m}^{-3}$) das emissões gasosas geradas durante a combustão das biomassas e blendas a $950\text{ }^\circ\text{C}$, em forno DTF. **(a)** Diagrama geral; **(b)** Destaque para os gases CO_2 e NO .



Fonte: Autor.

Figura 19 - Valores máximos (em $\text{mg N}^{-1}\text{m}^{-3}$) das emissões gasosas geradas durante a combustão das biomassas e blendas a $950\text{ }^{\circ}\text{C}$, em forno DTF. **(a)** Diagrama geral; **(b)** Destaque para os gases CO_2 e NO .



Fonte: Autor.

3.4.6 Volatilização dos compostos inorgânicos presentes nas cinzas

A emissão ou “volatilização” de compostos inorgânicos pode ocorrer ao longo de todo o processo de combustão das biomassas, no intervalo de 200 a $850\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os principais elementos volatilizados são Ca , Mg , K e Na , mas em menor extensão também pode haver

a volatilização dos elementos P, Si, Fe, Al, Mn originalmente associados à matéria orgânica que constitui a biomassa.

A mobilidade destes elementos dentro da câmara de combustão pode ser dar de diferentes maneiras: eles podem escapar do sistema como “cinzas volantes”, podem reagir entre si ou reagir com a matéria inorgânica original ou recém-formada, assim como formar outros componentes inorgânicos como cloretos, silicatos e sulfatos, por exemplo. Neste último caso, a formação de tais compostos ocorre simultaneamente com a formação e combustão do char, podendo levar à limitações na difusão do oxigênio neste material e, conseqüentemente, à redução na eficiência de sua queima (VASSILEV et al., 2013). Por outro lado, as deposições destes compostos dentro da câmara de combustão pode ocasionar seu mau funcionamento, comprometendo também a eficiência na transferência de calor dentro do processo (VAMVUKA et al., 2014).

A avaliação do conteúdo de metais alcalinos nas biomassas é muito importante para a prevenção e minimização de problemas tecnológicos. Isto porque, além dos problemas de transferência de calor mencionados anteriormente, a reação destes elementos com o silício, o cloro e o enxofre presentes nas cinzas deste material produz uma fase líquida e viscosa (escória), que pode causar o bloqueio das vias aéreas da caldeira (McKENDY, 2002). Além disso, a presença da escória gera incrustações e a corrosão das superfícies da câmara de combustão, reduzindo a eficiência e a vida útil das instalações, ao passo que onera sobremaneira o processo produtivo (VAMVUKA et al., 2014).

Dentre os metais alcalinos, o K é o mais representativo não apenas por estar presente em maior concentração nas biomassas, uma vez que é um nutriente essencial para o crescimento da planta, mas também por seu papel preponderante no comportamento das cinzas e na química da corrosão (JONES et al., 2007). O K é um elemento muito leve e, por isso, apresenta uma elevada tendência à mobilidade nas condições típicas de temperatura e turbulência dentro da câmara de combustão. A combinação de propriedades comumente encontradas nas biomassas como alto conteúdo de oxigênio e elevada quantidade de materiais orgânicos voláteis pode contribuir para o aumento da turbulência dentro da câmara de combustão, potencializando a liberação deste elemento no sistema (VASSILEV et al., 2013). Além disso, como no caso do bagaço, o elevado conteúdo de oxigênio pode acelerar a taxa de queima, assim como levar ao aumento da temperatura do processo.

Assim, se o oxigênio estiver disponível em alta temperatura, uma alta proporção de K pode ser oxidada. Como os óxidos de K têm temperaturas de devolatilização significativamente menores em relação aos sais de K, são quase que totalmente volatilizados, levando à formação de cinzas volantes. Caso contrário, se o oxigênio não estiver disponível em abundância no leito de queima do combustível, os sais de K podem ser convertidos em cinzas fixas. Assumindo-se um comportamento semelhante para outros componentes presentes nas cinzas do combustível, o conteúdo de oxigênio durante a conversão de um combustível sólido é considerado como um parâmetro-chave na formação de aerossóis (NUSSBAUMER, 2003).

O bagaço avaliado neste trabalho apresentou $4,92 \pm 1,53$ mg g⁻¹ de K (ou 0,50%), enquanto o lodo apresentou $6,26 \pm 0,58$ mg g⁻¹ de K (ou 0,60%). As biomassas lenhosas apresentam cerca de 0,5% de K₂O nas cinzas, enquanto nas palhas e gramíneas a quantidade deste óxido pode variar entre 1 a 3% (JENKINS et al., 1998). Faria, Gurgel e Holanda (2012) demonstraram que a quantidade de K nas cinzas de bagaço de cana de açúcar pode chegar a 6,22% (m/m), o que é consistente com os dados apresentados por Akram et al. (2009).

As cinzas “acidentais”, tais como silicatos cristalinos e argilominerais, são provenientes da incorporação de areia e outras partículas do solo e compõem a fração principal das cinzas presentes nas biomassas lenhosas e lignocelulósicas que são empregadas nas plantas de combustão. Uma vez que o solo é uma fonte inerente de potássio, este elemento pode ser agregado às cinzas da biomassa durante seu manejo (armazenamento e revolvimento) (JENKINS et al., 1998).

No caso do lodo, a presença de K pode ser devido à incorporação de areia e argilominerais remanescentes das etapas preliminares do tratamento, os quais podem ter sido carregados pelo próprio efluente sanitário para as etapas subsequentes desenvolvidas no referido STES. De acordo com Manara e Zabaniotou (2012), chega a 0,3% a quantidade de K presente no lodo, enquanto Kolat e Kadlec (2013) reportaram valores próximos (0,4%), os quais estão um pouco abaixo daqueles encontrados neste trabalho.

Apesar de sua ação indesejável na dinâmica das cinzas, o K desempenha um papel muito importante durante a pirólise e combustão das biomassas. Jones et al. (2007) demonstraram que o potássio exerce um efeito catalítico em ambas as etapas da combustão do salgueiro sob altas razões de aquecimento, promovendo o aumento da taxa de

decomposição desta biomassa, aumentando conseqüentemente o rendimento na geração de gases e biocarvão. O efeito catalítico do potássio também foi observado por Silva et al. (2015) durante a gaseificação de blendas dos resíduos da indústria sucroalcooleira, que levou à antecipação do evento térmico correspondente de 900 para 700 °C.

Em caldeiras movidas a biomassa, os problemas de corrosão mais severos estão associados aos depósitos inorgânicos contendo cloretos alcalinos, já que o cloro presente nas cinzas da biomassa interage com os metais alcalinos, aumentando sua mobilidade. Os cloretos alcalinos formados aceleram a oxidação direta das ligas metálicas das instalações energéticas bem abaixo de seu ponto de fusão (NIELSEN et al., 2000), particularmente na presença de SO₂.

Por outro lado, Elled, Davidsson e Åmand (2010) demonstraram que a formação de cloretos alcalinos nos gases de combustão, bem como dos depósitos corrosivos nas superfícies de transferência de calor podem ser controlados pela adição de lodo de esgotos à combustão de biomassas lignocelulósicas com alto teor de potássio, em leito fluidizado. Nesse caso, a mistura de combustíveis é composta por 24% de lodo de esgoto, 55% de peletes de madeira e 21% de pellets de palha de trigo (na base seca).

De acordo com os autores, a co-combustão destas biomassas com lodo de esgoto diminui a concentração de KCl nos gases de exaustão, restringindo assim a taxa de formação de depósitos. Os efeitos benéficos verificados devem-se tanto ao teor de enxofre nos lodos, que contribui para a sulfatação de potássio, quanto ao sequestro deste metal alcalino pelas fases cristalinas e amorfas (sílica, alumínio, cálcio, ferro e fósforo) presentes nas cinzas do lodo, cuja proporção varia de acordo com a origem do resíduo.

3.4.7 Autoprodução de energia por meio da combustão do lodo LG

Do ponto de vista da autoprodução, o STES da cidade de São José do Rio Preto é um dos pioneiros na implantação de uma unidade complementar de cogeração de energia a partir de biogás e do lodo proveniente de reatores anaeróbios UASB.

De acordo com o estudo técnico de viabilidade realizado pelo STES em questão (SÃO JOSÉ..., 2011), para que o sistema de geração de energia seja viabilizado técnica e economicamente, é preciso o atendimento às principais premissas: 1) a energia elétrica

gerada no sistema seja suficiente para manter a quantidade mínima de equipamentos funcionando, durante períodos de falta de energia, evitando assim transbordamento de esgoto *in natura* para o rio; 2) esta garanta o fornecimento nos horários de maior demanda estipulado pela concessionária (das 18:00 h às 21:00 h), cujo custo do kWh têm um sobre valor; 3) atenda o consumo pelo maior tempo possível, reduzindo ao máximo os custos com a compra de energia elétrica da concessionária e com a disposição do lodo gerado em aterro sanitário que, neste último caso, giram em torno de R\$ 149,00/ton.

O estudo técnico apontou a maior viabilidade de utilização de motores de combustão interna (ciclo Otto) para a queima do biogás gerado diariamente, que chega a 7.800 N m^3 . A quantidade de energia gerada pela queima do biogás ($27.614,40 \text{ kJ Nm}^{-3}$) é suficiente para suprir 94% das necessidades diárias de energia elétrica do STES (23.406 kWh). A cogeração neste sistema se caracteriza pela utilização do vapor residual para a secagem complementar do lodo, em secador térmico rotativo, passando de 75% para 5% de umidade, o que requer $26.503,43 \text{ kWh/dia}$.

Somente os gastos de energia com a secagem complementar do lodo já inviabilizariam seu emprego energético. No entanto, com o sistema de cogeração seria possível realizar a secagem complementar do lodo e, após este processo, este resíduo poderia ser empregado para a geração de energia por meio da combustão.

Considerando que a quantidade diária de lodo desaguado (75% de umidade) gerado neste sistema é de 50 ton, seria necessária a secagem térmica de 35 ton de água para o resíduo atingir 5% de umidade (semelhante ao avaliado neste trabalho, **Tabela 4**). Assim, após a secagem deste resíduo com o calor residual da queima do biogás, seriam geradas diariamente 14,375 ton de lodo com um PCI de $12,63 \text{ MJ kg}^{-1}$.

Com a combustão deste resíduo em caldeira acoplada à turbina a vapor (ciclo Rankine), cujo rendimento é da ordem de 33%, seria possível obter 59.913,56 MJ ou 16.642,66 kWh.

3.5 Considerações finais

Os estudos cinéticos demonstraram que as blendas, apesar de sofrerem influência das biomassas precursoras (principalmente do bagaço), apresentaram propriedades térmicas distintas destas durante o processo de combustão e dependentes das condições de aquecimento empregadas, corroborando a avaliação termogravimétrica preliminar.

Em termos de conteúdo energético, foi possível verificar que, inerentemente, o poder calorífico das blendas cresce de maneira proporcional à quantidade de bagaço adicionado ao lodo. Isso porque o bagaço contribui com o aumento do conteúdo de materiais orgânicos voláteis às blendas, aumentando também a reatividade destes materiais em relação ao lodo puro, durante a etapa de devolatilização do processo, o que seria particularmente muito desejável para o processo térmico de gaseificação.

Entretanto, levando-se em conta o processo de combustão em grande escala, a adição de grande quantidade de bagaço ao lodo não se mostrou viável, já que com o acréscimo de energia de ativação, para se alcançar o rendimento adequado na geração de calor este processo precisaria ser continuamente alimentado pela biomassa.

Ainda que possua menor poder calorífico que o bagaço, a amostra de lodo foi a que apresentou a menor variação da energia de ativação no decorrer do processo, em todas as condições de aquecimento empregadas. Por outro lado, mesmo que o conteúdo de voláteis no lodo seja 37% menor que o bagaço (o que é decorrente da estabilização anaeróbia ao qual o lodo é submetido), sua temperatura de ignição é menor (234 °C) que a deste resíduo lignocelulósicos (240 °C), característica que confere ao lodo o alcance antecipado da autossustentabilidade no processo de combustão. Portanto, apesar de o lodo necessitar de maior quantidade de calor (E_a) para iniciar o processo de combustão, este se inicia em menor temperatura e não precisa ser continuamente alimentado para manter o mesmo rendimento.

O método isoconversional aplicado demonstrou ser uma ferramenta adequada, fornecendo informações importantes sobre a cinética de degradação das biomassas, as quais são imprescindíveis para garantir a aplicação eficiente destes materiais como matrizes energéticas em sistemas de combustão e co-combustão.



Capítulo II

*Avaliação do potencial de aplicação do lodo granular
anaeróbio como inóculo para a produção biológica de
hidrogênio*

RESUMO

Os processos biológicos fermentativos de produção de hidrogênio podem ser uma alternativa promissora para o reaproveitamento de resíduos orgânicos como os lodos gerados pelos sistemas de tratamento de efluentes sanitários. Entretanto, devido às diferenças inerentes em sua composição, a caracterização destas biomassas é essencial a fim de garantir sua reutilização eficiente por meio de qualquer processo de conversão. Este capítulo traz uma abordagem acerca do potencial de produção de H_2 de lodos obtidos em diferentes sistemas de tratamento de efluentes sanitários. Foram avaliadas amostras de lodo granular anaeróbio (LG; ETE São José do Rio Preto), lodo ativado biodigerido (LA; ETE Ribeirão Preto), assim como de lodo anaeróbio de lagoa de sedimentação (LS; ETE Araraquara) e lodo granular anaeróbio resultante do tratamento dos efluentes da produção de cerveja (LC; cervejaria Heineken), as quais foram submetidas a etapas prévias de tratamento térmico ($100\text{ }^\circ\text{C}$ por 15 min), reativação e enriquecimento celular. Três ensaios em duplicatas com reatores anaeróbios operados em batelada foram montados para cada inóculo, com substrato sintético contendo $2,0\text{ g L}^{-1}$ de sacarose, pH 5,5 a $37\text{ }^\circ\text{C}$. O inóculo granular LG apresentou maior rendimento na produção de hidrogênio ($2,0\text{ mol H}_2\text{ mol}^{-1}$ sacarose; rendimento = 25,0%), resultado confirmado pela maior produção associada de ácido acético e butírico, assim como pela predominância de bactérias anaeróbias totais e bactérias produtoras de H_2 neste resíduo. Testes complementares com maiores concentrações de sacarose ($5,0$ e $10,0\text{ g L}^{-1}$) no substrato confirmaram a potencialidade do mesmo inóculo para a produção de hidrogênio por meio do processo de digestão anaeróbia, o que pode representar uma possibilidade de reaproveitamento deste resíduo utilizando como substrato efluentes industriais, contendo carboidratos em concentrações próximas às testadas. Além disso, deve-se destacar que as condições de pré-tratamento empregadas demonstraram ser eficientes, uma vez que favoreceram as rotas de maior produção de H_2 . A caracterização das amostras por meio das técnicas de TG-DTG e DTA forneceu informações valiosas que demonstraram as principais causas para os diferentes rendimentos obtidos durante o processo de fermentação, confirmando a versatilidade destas técnicas para a caracterização de biomassa, visando sua aplicação como matriz à geração de energia.

Palavras-chave: análise térmica; lodos de esgoto; sacarose; produção de biohidrogênio; bioenergia.

ABSTRACT

The fermentative biological processes of hydrogen production may be a promising alternative for the reuse of organic residues such as sludge generated in wastewater treatment systems (WWTS). Nevertheless, due to inherent differences in composition, the characterization of these biomasses is essential in order to ensure their efficient reuse by means of any conversion process. This chapter provides an approach about the potential of H₂ production from sludges obtained in different wastewater treatment systems. Anaerobic granular sludge samples (LG; WWTS São José do Rio Preto), activated sludge biodigested (LA; WWTS Ribeirão Preto), as well as anaerobic sludge from sedimentation pond (LS; WWTS Araraquara) and anaerobic granular sludge from the treatment of beer production wastewater (LC; Heineken) were evaluated. The samples were previously subjected to heat treatment (100 °C for 15 min), reactivation and cell enrichment. Three tests in duplicate were performed for each inoculum employing batch anaerobic reactors, containing synthetic substrate with 2.0 g L⁻¹ of sucrose, in pH 5.5 at 37 °C. The LG granular inoculum showed higher yield in hydrogen production of (2.0 mol H₂ mol⁻¹ sucrose, yield = 25.0%), result that was confirmed by the higher production of acetic acid and butyric acid, as well as by the predominance of total anaerobic bacteria and H₂-producing bacteria in this residue. Supplementary tests with higher concentrations of sucrose (5.0 and 10.0 g L⁻¹) in substrate confirmed the potential of the same inoculum for hydrogen production through anaerobic digestion process, which may represent an alternative for the reuse of this residue using as substrate industrial effluents containing carbohydrate in concentrations close to the evaluated. Furthermore, it is worth noting that the pretreatment conditions employed demonstrated to be efficient, since they allow to achieve the pathways of high H₂ production. The characterization of samples by means of TG-DTG and DTA techniques provide valuable information that demonstrated the main causes for the different yields obtained during the fermentation process, confirming the versatility of these techniques for the characterization of biomass, focused on their application as feedstock for power generation.

Keywords: *thermal analysis; sewage sludges; sucrose; biohydrogen production; bioenergy.*

4.1 Introdução

Além do tratamento de efluentes sanitários, muitos processos de produção de alimentos e bebidas também geram enormes quantidades de resíduos diariamente. O processo de clarificação da cerveja bruta, por exemplo, é uma das operações mais importantes dentro do processo de fabricação de cerveja, gerando grandes quantidades de lodos, com características tóxicas e cuja disposição é muito onerosa.

A cerveja é a quinta bebida mais popular do mundo, com um consumo médio de 23 L por pessoa por ano. Em 2014, a produção mundial de cerveja foi de cerca de 1,96 bilhões de hectolitros. Apenas nas Américas do Norte e do Sul, a produção de cerveja alcançou cerca de 572,47 milhões de hectolitros no mesmo período (STATISTA, 2016). Na Europa, por exemplo, a disposição de lodos provenientes da indústria cervejeira tem um custo médio de 170 € ton⁻¹, valor que varia de acordo com o tipo de processo empregado (FILLAUDEAU et al., 2007).

A grande motivação para a produção biológica de hidrogênio está na possibilidade do emprego de uma ampla variedade de recursos naturais e resíduos orgânicos, tanto como fontes de inóculo (lodos de tratamento de efluentes), quanto como substratos, como é o caso dos efluentes industriais que são ricos em açúcares, nutrientes e água.

O hidrogênio é o combustível com maior densidade energética (142,35 kJ g⁻¹) dentre todos os combustíveis amplamente empregados (gasolina, metano, diesel, querosene, biodiesel, etanol, propano), a qual é cerca de 3,0 vezes maior que gasolina, por exemplo (HU et al., 2013). Uma vez que o único produto de sua combustão é a água, o hidrogênio é considerado uma fonte de energia limpa e muito promissora para a substituição dos combustíveis fósseis (GUO et al., 2010).

Os processos fermentativos de geração de H₂ a partir de substratos orgânicos podem ser uma alternativa muito promissora para o aproveitamento do lodo como matriz energética, principalmente em países de clima tropical como o Brasil, com temperaturas médias anuais acima de 25 °C, favorecendo naturalmente a atividade dos consórcios bacterianos produtores de H₂ (MAINTINGUER et al., 2015).

A fim de tornar possível o desenvolvimento de um processo fermentativo mais eficiente é essencial não somente o conhecimento das condições operacionais mais

adequadas para a atividade do inóculo de interesse, como também o conhecimento prévio da composição destas matrizes biológicas.

Nesse sentido, a análise térmica se destaca, por ser uma técnica quantitativa, reprodutiva, rápida e versátil (FERNÁNDEZ et al., 2012), na qual é possível a caracterização do material por medida direta, sem a necessidade de longos períodos de preparo (extração ou fracionamento), além da possibilidade de se utilizar uma pequena quantidade da amostra. A termogravimetria se mostrou uma técnica muito útil para a predição da estabilidade química e biológica de resíduos de compostagem, caracterização necessária ao emprego deste material como adubo orgânico na agricultura (BAFFI et al., 2007; FERNÁNDEZ et al., 2012; GÓMEZ et al., 2007; SMIDT; LECHNER, 2005; PIETRO; PAOLA, 2004).

A termogravimetria e a análise térmica diferencial são amplamente empregadas para a caracterização de biomassas (BARNETO et al., 2009; CARRIER et al., 2011; CRUZ; CRNKOVICK, 2016; LAI et al., 2012; MUNIR et al., 2009; PÉCORA et al., 2014; SALDARRIAGA et al., 2015), visando sua aplicação como combustíveis, uma vez que fornecem informações muito importantes para essa finalidade tais como o teor de umidade presente nesses materiais, a quantidade de matéria orgânica e inorgânica (cinzas), assim como a natureza das reações responsáveis pela sua decomposição (endo ou exotérmicas), fornecendo subsídios à compreensão da composição destes materiais. No caso do processo fermentativo de produção de H₂ a partir de lodos, estas técnicas podem servir como indicativo da potencialidade biológica destas biomassas.

4.2 Objetivos

Avaliar o potencial microbiológico contido no lodo LG, voltado à produção de hidrogênio, por meio do processo de digestão anaeróbia. Além disso, aplicando-se o mesmo processo, realizou-se uma avaliação comparativa com outros lodos gerados por diferentes sistemas de tratamento de efluentes (sanitários e industrial) do Estado de São Paulo.

Previamente ao testes de geração de H₂, foram utilizados os dados obtidos por meio da caracterização térmica das amostras de lodo como indicativos da potencialidade microbiológica destas para a finalidade proposta.

4.3 Materiais e Métodos

4.3.1 Origem das amostras de lodo

Para a realização dos ensaios voltados à produção de H₂, foram empregadas como fonte de inóculo amostras de lodos anaeróbios de diferentes sistemas de tratamento de efluentes sanitários (STES). A primeira delas, o lodo granular anaeróbio (LG), foi obtida no STES da cidade de São José do Rio Preto. A segunda amostra, de lodo ativado (LA), foi obtida no STES da cidade de Ribeirão Preto, após submetido à digestão anaeróbia em biodigestores. A terceira amostra (LS) foi obtida na lagoa de sedimentação do STES da cidade de Araraquara e a quarta amostra (LC), trata-se do lodo granular resultante do tratamento anaeróbio dos efluentes gerados no processo de produção de cerveja da cervejaria Heineken, situada na cidade de Araraquara-SP.

O primeiro STES, conforme descrito no Capítulo I (item 3.3.1), baseia-se no emprego de um sistema misto para o tratamento biológico do efluente sanitário, o qual inicia-se em reatores anaeróbios RAFA passando, posteriormente para tanques de aeração, contendo lodo ativado. É válido lembrar que nesse sistema, a estabilização⁷ do lodo excedente é feita nos reatores RAFA e, diferentemente da amostra utilizada para o estudo voltado aos processos térmicos (torta), a amostra empregada para a geração de H₂ foi coletada antes do processo de desaguamento, na junção de descarte dos reatores anaeróbios. A amostra LC também foi gerada em reatores RAFA, mas a partir do tratamento do efluente industrial citado.

O segundo STES, por outro lado, utiliza a tecnologia de lodos ativados convencionais para o tratamento do efluente em questão. Por se tratar de um processo aeróbio de tratamento, há geração de grande quantidade de biomassa potencialmente

⁷ Processo necessário para reduzir a quantidade de matéria orgânica biodegradável presente no resíduo, bem como de sólidos voláteis e, neste último caso, a redução chega a 60%.

ativa, a qual é recirculada ao tanque de aeração. A recirculação promove um incremento considerável da população microbiana nesta unidade, garantindo uma elevada eficiência na remoção da DBO, já que a biomassa tem maior tempo hábil para metabolizar a matéria orgânica presente no efluente sanitário. Após um determinado período em atividade (idade do lodo), esta biomassa precisa ser removida do sistema e submetida a um processo de estabilização que, nesse caso, é realizado em biodigestores (VON SPERLING, 1996). A estabilização leva à diminuição do volume de lodo a ser disposto, à redução significativa do número de organismos patogênicos, bem como à redução na dispersão de odores, evitando assim a proliferação de insetos e parasitas.

Assim como no caso da amostra LA, a amostra LS é originada de um processo aeróbio de tratamento. Entretanto, os efluentes sanitários da STES de Araraquara são submetidos à aeração mecânica em lagoas de mistura completa, que promove a dispersão dos sólidos de forma turbulenta, promovendo assim a mistura entre a matéria orgânica biodegradável (DBO) e a biomassa bacteriana. No entanto, devido à turbulência gerada, a biomassa resultante (lodo) fica misturada ao efluente tratado e precisa ser separada deste em um módulo à jusante, no caso, a lagoa de sedimentação (TORQUATO, 2012).

4.3.2 Caracterização térmica

Para a caracterização térmica das amostras de lodo, estas foram submetidas primeiramente à secagem em estufa, durante 24 h a 100 ± 5 °C e, os sólidos resultantes, triturados e peneirados até a obtenção de granulometria igual a 425 μm . As curvas TG / DTG e DTA foram obtidas no equipamento de análise térmica simultâneo SDT-2960 (TA Instruments; New Castle, Delaware, EUA), utilizando-se 7 mg de amostra em cadinho de alumina sob atmosfera de ar comprimido (100 mL min^{-1}), com razão de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ da temperatura ambiente até 800 °C.

Previamente às medidas termogravimétricas, o equipamento foi calibrado para os parâmetros linha base, massa e temperatura, nas mesmas condições experimentais.

4.3.3 Pré-tratamento e enriquecimento celular

Para a avaliação da potencialidade de geração de H_2 das amostras de lodo, inicialmente alíquotas contendo 20% (v/v) dos inóculos LG, LA, LS e LC foram ativadas em reatores anaeróbios de 100 mL, preenchidos com 50 mL de meio nutritivo PYG (glicose, 10 g L^{-1} ; peptona, 5 g L^{-1} ; extrato de levedura, 5 g L^{-1} ; extrato de carne, 5 g L^{-1}) e 50 mL de N_2 (100 % de pureza) no *headspace*. Estes sistemas foram mantidos a $37 \text{ }^\circ\text{C}$ (pH 7,0) por 7 dias e, em seguida, foram submetidos a tratamento térmico ($100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 15 min, seguido de banho de gelo por 5 min) a fim de inibir a atividade metanogênica (MAINTINGUER et al., 2008). Após este procedimento, os inóculos foram submetidos a diluições seriadas em reatores contendo meio PYG, em pH 5,5, para enriquecimento celular e obtenção dos consórcios bacterianos geradores de H_2 .

Confirmada a ausência de atividade metanogênica por cromatografia gasosa, os inóculos enriquecidos foram reativados separadamente em reatores anaeróbios (2 L), contendo 1 L de meio de cultivo Del Nery (DEL NERY, 1987) modificado, pH 5,5, com a seguinte composição (expressa em mg L^{-1}): sacarose (2.000), peptona (1.000), uréia (40,0) e $2,5 \text{ mL L}^{-1}$ das soluções (**A**, **B**, **C** e **D**): **A**- $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,50), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (2,5), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,25), $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,04); **B**- $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2,06); **C**- SeO_2 (0,14); **D**- KH_2PO_4 (5,36), K_2HPO_4 (1,30), $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2,76); além das soluções de vitamina (em mg L^{-1}): **1**- ácido p-aminobenzóico (40,0), biotina (10,0); **2**- vitamina B12 (40,0) (LAZARO et al., 2012).

O *headspace* (1 L) foi preenchido com N_2 (100% de pureza) e os reatores, mantidos a $37 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 72 h. Tanto o substrato sintético, quanto as soluções de vitaminas foram submetidas à esterilização prévia por meio de filtração em membrana de $0,22 \text{ } \mu\text{m}$ de porosidade, sob condições assépticas.

4.3.4 Ensaio com reatores anaeróbios operados em batelada

Após a etapa de reativação, a biomassa celular resultante em cada caso foi separada por centrifugação (9000 rpm, por 10 minutos a $4 \text{ }^\circ\text{C}$) e, posteriormente, inoculada em volumes iguais (10 mL) nos respectivos reatores para a realização dos ensaios em batelada.

Realizou-se um ensaio para cada inóculo (em duplicata), utilizando-se reatores de 2 L preenchidos com 1 L do meio de cultivo Del Nery (pH 5,5), com a mesma composição descrita anteriormente, e 1 L de *headspace*, o qual também foi preenchido com N₂ (100% de pureza) durante 20 min, a fim de proporcionar a condição anaeróbia necessária para o desenvolvimento do processo fermentativo. Posteriormente, estes reatores foram lacrados e mantidos a 37 °C, durante todo o período de monitoramento dos ensaios, no qual se avaliou a geração de H₂, o crescimento celular, o consumo de sacarose, a produção de ácidos graxos e álcoois voláteis, além da contagem de bactérias anaeróbias totais e de bactérias produtoras de hidrogênio, por meio da técnica de Número Mais Provável.

Realizou-se ainda uma avaliação complementar acerca do potencial de atividade (crescimento e geração de H₂) do inóculo LG em concentrações crescentes de sacarose no meio de cultivo Del Nery, com as mesmas condições operacionais mencionadas acima. Para tanto, foram montados três ensaios (duplicata), nos quais se variou a concentração de sacarose do meio nutritivo de (1) 2,0 g L⁻¹ para (2) 5,0 g L⁻¹ e (3) 10,0 g L⁻¹.

4.3.5 Monitoramento dos ensaios

4.3.5.1 Análises químicas

A avaliação do consumo de sacarose foi realizada de acordo com o método de Dubois et al. (1956), adaptado por Herbert, Philipps e Strange (1971). O pH inicial do substrato foi ajustado para pH 5,5, com adições de HCl (1 M) ou NaOH (1 M), uma vez que se trata de um valor adequado para evitar a metanogênese (FANG; LIU, 2002). Ao final dos ensaios mediu-se novamente o pH dos substratos.

O crescimento celular do inóculo foi avaliado por espectrofotometria, considerando-se a absorvância da cultura em 600 nm (AMERICAN..., 2005).

4.3.5.2 Análises cromatográficas

A determinação simultânea de metano, hidrogênio e dióxido de carbono presentes no biogás foi realizada em uma única corrida cromatográfica, utilizando-se um sistema

TOGA (Transformer Oil Gas Analyzer) acoplado ao cromatógrafo TRACETM GC Ultra, Ultra Gas Chromatograph (Thermo Scientific, Rodano, Itália). Este é equipado com injetor split/splitless, detector de condutividade térmica (TCD) e detector de ionização por chama (FID), com metanizador. Como gás de arraste, utilizou-se Argônio com fluxo de $1,5 \text{ mL min}^{-1}$, no modo splitless.

A fração do biogás recolhida (1,0 mL) nos reatores anaeróbios, contendo hidrogênio, nitrogênio e metano foi analisada com uma coluna RT-MSieve 5A° (30 m x 0,53 i.d.; Restek, Pensilvânia, EUA) e o dióxido de carbono, foi analisado por uma coluna Carboxen 1006 plot (30 m x 0,53 mm i.d.; Supelco, Pensilvânia, EUA). O hidrogênio e o nitrogênio foram detectados por TCD. Já o metano e o dióxido de carbono, por FID, após passarem através do metanizador. As condições utilizadas foram as seguintes: injetor TCD a $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e detector FID a $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$, sendo a programação de temperatura do forno: $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (4,5 min), seguido de aquecimento a $40^{\circ}\text{C min}^{-1}$, até $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (1,5 min) e resfriamento a $50 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, até $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (3,15 min). A aquisição dos dados foi possível pelo uso do software ChromQuest 5.0.

A geração dos metabólitos (ácidos orgânicos, álcoois) do processo fermentativo de produção de hidrogênio foi avaliada também por cromatografia gasosa, em coluna HP INNOWAX, com 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm de espessura de filme, utilizando-se o cromatógrafo GC-2010 (Shimadzu, Quioto, Japão), equipado com FID e amostrador automático para *headspace* CombiPAL AOC 5000 (CTC Analytics, Zwingen, Suíça), de acordo com o método desenvolvido por Adorno et al. (2014).

4.3.6 Ajuste de dados experimentais

Os dados experimentais referentes à geração de hidrogênio, obtidos durante os ensaios anaeróbios operados em batelada (valores médios das duplicatas), foram submetidos a um ajuste sigmoidal não linear por meio da função Gompertz modificada (LAY; LI; NOIKE, 1998) (Equação 13) para a obtenção dos parâmetros P , R_m , e λ , com auxílio do software Origin® 8.5 (OriginLab, Northampton, Massachusetts, EUA).

$$H(t) = P \cdot \exp \left\{ -\exp \left[\frac{Rm \cdot e}{P} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (13)$$

em que H representa a produção cumulativa de hidrogênio ($\text{mmol H}_2 \text{ L}^{-1}$ de substrato), P é o potencial de produção de hidrogênio ($\text{mmol H}_2 \text{ L}^{-1}$), Rm é a taxa máxima de produção de hidrogênio ($\text{mmol H}_2 \text{ L}^{-1} \text{ h}$), t é o período de incubação (h), λ é o período da fase lag (h), e a constante e representa o número de Euler (2,7183).

4.3.7 Contagem de Bactérias pela técnica de Número Mais Provável (NMP)

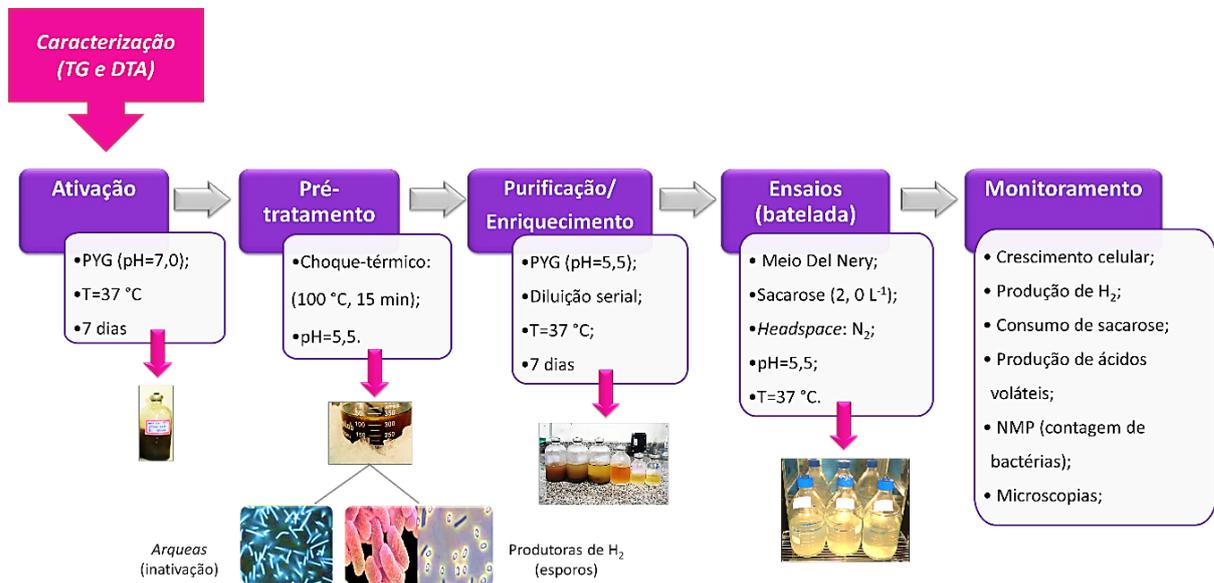
Os ensaios de NMP foram montados, separadamente, ao final dos ensaios em batelada, empregando-se diluições sucessivas de cada inóculo (três replicatas) em reatores anaeróbios de 100 mL, contendo 50 mL de meio de cultivo PYG, pH 7,0 e *headspace* preenchido com N_2 (100% de pureza), sob condições estéreis. Os ensaios foram mantidos a 37 °C por 7 dias.

Após esse período, realizou-se a contagem de bactérias anaeróbias totais, observando-se a turvação do meio de cultivo (células / 100 mL). Já a contagem de bactérias produtoras de H_2 foi realizada por meio da detecção deste gás no *headspace* dos frascos incubados por cromatografia gasosa. A leitura foi realizada com auxílio da Tabela Padrão de Probabilidade (AMERICAN..., 2005).

4.3.8 Análise morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização morfológica das amostras de lodo por SEM foi realizada no microscópio TOPCON SM-300 (Tóquio, Japão). Previamente as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro com o uso do vaporizador BALTEC, modelo SCD 050 (Balzers, Liechtenstein). Foram exploradas diferentes regiões das amostras, sob aumento de 500 vezes (10 μm) e 3000 vezes (1 μm), utilizando-se uma diferença de potencial de 2 kV. Na **Figura 20**, é exibido um esquema ilustrativo das etapas que compreendem o procedimento experimental descrito, desde a caracterização até o monitoramento dos ensaios em batelada com cada amostra de lodo.

Figura 20 - Representação das etapas realizadas para o desenvolvimento dos ensaios com reatores anaeróbios operados em batelada.



Fonte: Autor.

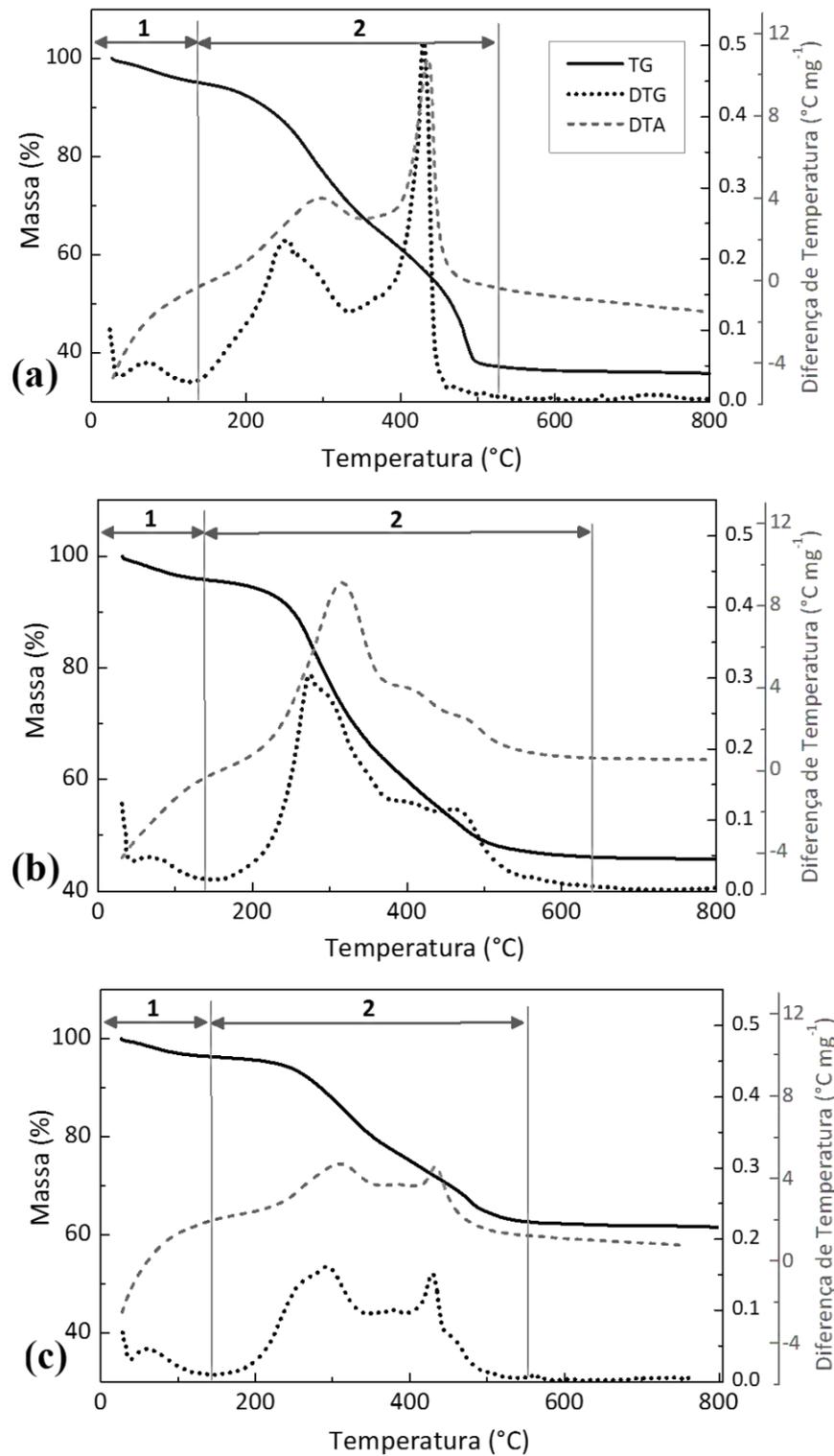
4.4 Resultados e Discussão

4.4.1 Produção biológica de H₂ empregando diferentes amostras de lodo, em substrato sintético contendo 2 g L⁻¹ de sacarose

As curvas TG, DTG e DTA correspondentes aos inóculos LG, LS e LC são exibidas, respectivamente, nas **Figura 21a**, **21b** e **21c**. Um estudo aprofundado da amostra LA foi realizado previamente por Santos (2014) e as informações referentes à sua caracterização térmica serão aqui apresentadas como parâmetro para a discussão das demais amostras de lodo avaliadas.

Todas as amostras apresentaram perfis de decomposição muito semelhantes, com dois eventos principais de perda de massa. O primeiro evento (1) é atribuído à perda da umidade remanescente nestes resíduos após o procedimento de secagem das amostras, equivalente à 4,8%, 8,6%, 4,0% e 3,5%, respectivamente.

Figura 21 - Curvas TG, DTG e DTA das amostras de lodo (a) LG, (b) LS e (c) LC, empregadas para a produção biológica de hidrogênio.



Fonte: Autor.

O segundo, e principal, evento de perda de massa (2) ocorre em duas etapas bem definidas, entre 150 a 550 °C, sendo a etapa inicial até 350 °C (380 °C para LA) e a etapa seguinte, de 350 a 550 °C. Este evento é atribuído à combustão da matéria orgânica (MO) presente nas amostras, a qual é gerada durante o tratamento biológico do efluente e é composta, portanto, pelos constituintes celulares dos microrganismos (biomassa) resultantes desse processo de tratamento (TYAGI e LO, 2013).

Apesar de intervalos de decomposição semelhantes, as amostras se distinguem em quantidade, 57,2% (LG), 51,4% (LA), 49,1% (LS), 33,8% (LC), assim como no tipo de matéria orgânica, o que se reflete claramente na forma e na intensidade dos eventos térmicos (curvas DTG), assim como na quantidade de calor liberado durante a decomposição de tais constituintes orgânicos (curvas DTA).

Em todos os casos, o processo de combustão da MO apresenta duas etapas e se inicia com a liberação dos componentes orgânicos menos estáveis (devolatilização) como carboidratos, aminoácidos, ácidos graxos e outros compostos orgânicos alifáticos facilmente degradáveis (FERNÁNDEZ et al., 2012; BAFFI et al., 2007). À medida que estes compostos se decompõem e a temperatura do sistema aumenta, seus produtos gasosos alcançam à ignição, liberando grande quantidade de calor. Esta primeira etapa é responsável por uma perda de massa expressiva observada em todas as amostras, 27,0% (LG), 29,5% (LA), 32,7% (LS) e 18,0% (LC), com picos exotérmicos nas curvas DTA respectivamente em 330, 350, 317 e 343 °C.

Particularmente no caso do lodo proveniente da lagoa de sedimentação (LS), é possível observar que nesta primeira etapa a decomposição se deu às custas de uma grande liberação de calor de 150 até 350 °C e, a partir desta temperatura, a perda de massa foi gradual até 550 °C.

A perda dos componentes orgânicos voláteis da origem ao “*biochar*” ou biocarvão, um resíduo carbônico remanescente após a combustão parcial da biomassa, que está associado aos constituintes inorgânicos presentes nos resíduos. O calor liberado após a perda dos compostos orgânicos voláteis dá início à combustão do biocarvão e posterior formação das cinzas a partir de 550 °C, etapa representada por picos exotérmicos (curvas DTA) em torno de 480 °C.

Conforme o exposto no Capítulo I, em se tratando de um processo desenvolvido em uma atmosfera com característica altamente oxidante, todas essas etapas que compreendem a decomposição da MO se desenvolvem sucessivamente e estão associadas a diversas transformações simultâneas entre os constituintes orgânicos e inorgânicos, os quais estão sendo decompostos ou formados ao longo do processo (VASSILEV et al., 2013). Sendo assim, por se tratar de um processo muito complexo, a extensão dessas transformações, assim como a natureza dos produtos formados depende tanto da composição original da biomassa (orgânica e inorgânica), quanto do calor liberado durante a combustão do material.

Fernández et al. (2012) observaram perfis de perda de massa e liberação de calor semelhantes aos obtidos no presente trabalho, empregando atmosfera de ar sintético. No caso da amostra LC, o perfil de liberação de calor com duas etapas bem definidas foi muito semelhante ao reportado para um resíduo sólido municipal, submetido ao processo de compostagem. Já a amostra de lodo LG apresentou um perfil muito semelhante ao reportado para uma amostra de lodo termicamente seca, que não passou pelo processo de incubação desenvolvido. Nesse caso, os autores supracitados atribuem à ocorrência de um pico intenso de liberação de calor próximo a 500 °C à presença de substâncias de elevada massa molecular, elevada estabilidade e alto grau de aromaticidade. Após submetida a um processo biológico de estabilização, eles observaram uma redução considerável da intensidade do pico em questão.

Por outro lado, a amostra LS se difere das demais pela ausência de um padrão bimodal claro, apresentando um pico intenso em torno de 330 °C, seguido de um ombro por volta de 445 °C e um pico secundário perto de 550 °C. De acordo com os mesmos autores, este perfil se assemelha ao observado para a decomposição de matéria orgânica presente em solos, o qual sugere-se ser um resultado de interações organo-minerais nessa matriz.

De fato, tal observação é plausível tendo em vista a alta porcentagem de cinzas remanescentes neste resíduo: 53,6%. Nestas cinzas possivelmente estão presentes areia, argilominerais e outros materiais particulados, os quais podem ser provenientes da etapa preliminar do respectivo sistema de tratamento e foram carreados pelo efluente para o módulo a jusante, a lagoa de mistura completa. Dessa forma, devido à turbulência gerada

nessa lagoa, estes compostos minerais podem ter sido transferidos e acumulados juntamente como o lodo na lagoa de sedimentação.

Os perfis térmicos bimodais das amostras LC e LG são semelhantes ao obtido por Francioso et al. (2010) durante a caracterização de lodo anaeróbico acetogênico para a produção de biogás; sendo o primeiro pico exotérmico em 293 °C referente à decomposição de compostos menos estáveis como carboidratos e ácidos graxos, ao passo que o pico exotérmico em 476 °C foi atribuído à decomposição de compostos orgânicos com maior grau de aromaticidade.

Baffi et al. (2007), Smidt e Lechner (2005) e Pietro e Paola (2004) também atribuem à presença de substâncias orgânicas termicamente recalcitrantes, ou seja, ao aumento do grau de estabilização da amostra o aparecimento de um segundo pico exotérmico intenso observado em altas temperaturas (por volta de 500 °C), durante a maturação de resíduos sólidos municipais. As observações acima descritas estão de acordo com os resultados reportado por Gómez et al. (2007), que estudaram a evolução da matéria orgânica durante o processo de digestão anaeróbica de lodos provenientes de uma indústria farmacêutica e de esterco bovino, sob condições mesofílicas.

A razão entre as perdas de massa associadas ao segundo e ao primeiro evento exotérmico pode ser utilizada como um parâmetro para descrever a termoestabilidade das amostras ($R1$), isto é, a quantidade relativa de matéria orgânica termicamente estável frente à fração termicamente lábil. A termoestabilidade foi descrita por Baffi et al. (2007) e pode ser expressa pela Equação (14):

$$R1 = \frac{\Delta m \text{ Exo}_2}{\Delta m \text{ Exo}_1} \quad (14)$$

Dentre as amostras avaliadas, a LG apresentou maior índice de termoestabilidade 1,15 em relação às amostras LC (0,91) e LA (0,74). No caso da amostra LS, é difícil inferir acerca de sua termoestabilidade dada a ausência de um segundo pico exotérmico bem definido. O maior grau de estabilização observado para a amostra LG é um indicativo da melhor performance do processo anaeróbico que deu origem a tal amostra. Por outro lado, a maior quantidade de matéria orgânica prontamente biodegradável neste resíduo (27%), provavelmente devido aos componentes presentes nas paredes celulares das células

bacterianas (BAFFI et al., 2007), sugere maior viabilidade do resíduo LG para o processo anaeróbio de produção de hidrogênio, em termos de densidade celular.

Durante os ensaios operados em batelada, verificou-se que todos os inóculos apresentaram potencial para produção de H₂, após serem submetidos ao pré-tratamento térmico, purificação e enriquecimento celular. Os dados referentes aos ensaios biológicos de produção de H₂ estão sumarizados na **Tabela 9**.

Tabela 9 - Resultados obtidos com os inóculos LG, LA, LS e LC, durante os ensaios em reatores operados em batelada, contendo substrato sintético com 2 g L⁻¹ de sacarose.

Parâmetros	Ensaio			
	Inóculo LG	Inóculo LA	Inóculo LS	Inóculo LC
Sacarose (g L ⁻¹)	2,0	2,0	2,0	2,0
Tempo de ensaio (h)	173,5	160,0	186,0	166,5
Crescimento máximo (g L ⁻¹) ^a	0,5	0,3	0,2	0,17
Período (h) ^b	49,0	66,4	95,0	31,0
Consumo sacarose (%)	75,0	47,5	65,2	88,7
<i>P</i> (mmol H ₂ L ⁻¹) ^{c*}	8,0	5,4	4,6	4,5
<i>Rm</i> (mmol H ₂ L ⁻¹ h ⁻¹) ^{d*}	0,40	0,12	0,05	0,20
<i>Fase lag</i> (h)*	22,0	10,0	18,0	13,0
Período (h) ^e	49,0	71,0	90,0	52,0
Rendimento (mol H ₂ mol ⁻¹ sacarose)	2,0	1,8	1,3	0,9
Rendimento (%)	25,0	22,0	16,3	10,8
Subprodutos (mg L ⁻¹) ^f				
Ácido acético	173,0	181,6	43,0	18,0
Ácido butírico	234,0	-	157,0	106,0
Etanol	-	1174,6	-	-
Metanol	-	281,0	-	-
pH inicial	5,5	5,5	5,5	5,5
pH final	3,3	4,1	4,4	4,4

^a Expresso como absorvância em 600 nm

^b Período para alcançar o crescimento máximo

^c Produção máxima

^d Taxa máxima de produção

^e Período do ensaio para se atingir a máxima produção de H₂

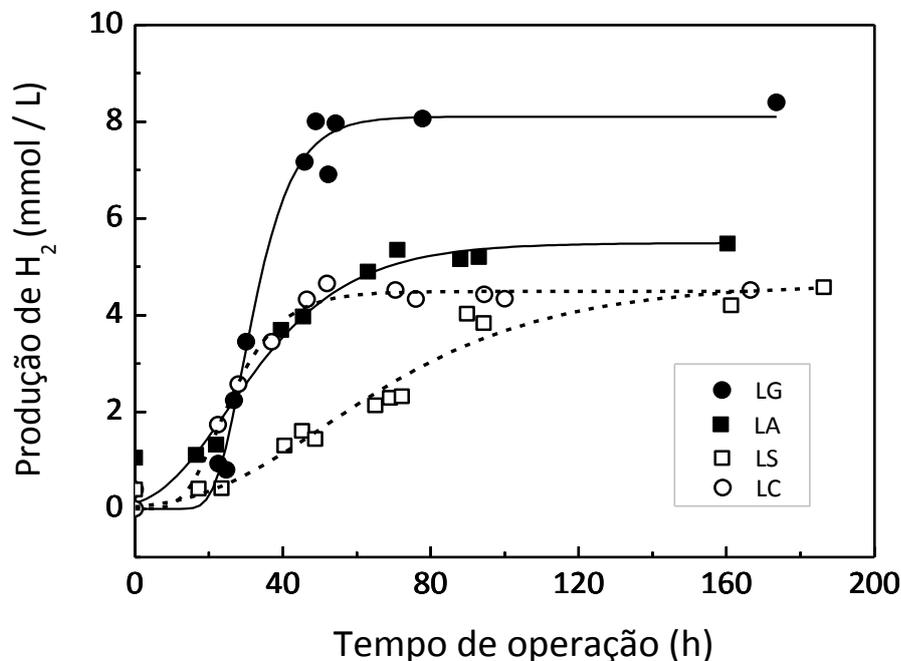
^f Principais subprodutos gerados

* Parâmetros calculados a partir da função Gompertz modificada

Fonte: Autor.

Apesar de necessitar de um período maior de adaptação após o pré-tratamento térmico (fase lag de 22,0 h), o inóculo LG apresentou o melhor desempenho em período menor de ensaio (49,0 h), nas mesmas condições operacionais. Seu potencial de produção de H_2 ($8,0 \text{ mmol } H_2 \text{ L}^{-1}$) foi 50% maior em relação ao inóculo LA, 74% maior em relação ao inóculo LS e 78% maior em relação ao inóculo LC ($4,5 \text{ mmol } H_2 \text{ L}^{-1}$) (**Figura 22**). Além disso, seu crescimento celular também foi maior nesse período. Tais resultados corroboram com as informações obtidas previamente, para a caracterização térmica das amostras.

Figura 22 - Produção de hidrogênio pelos inóculos LG, LA, LS e LC, durante os ensaios anaeróbios.



Fonte: Autor.

Maintinguer et al. (2008) operaram reatores anaeróbios em batelada com inóculo proveniente de reatores UASB, usados no tratamento de resíduos de suinocultura e aplicaram as mesmas condições de pré-tratamento. Nos ensaios com concentração de sacarose próxima a testada, os autores obtiveram produção máxima de H_2 igual a $1,2 \text{ mol } H_2 \text{ mol}^{-1}$ sacarose, correspondente a uma eficiência de 15% na conversão da sacarose. Os

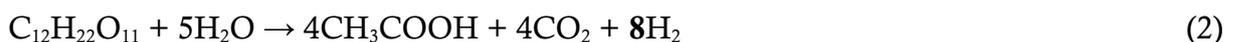
resultados reportados estão abaixo do obtido para os inóculos LG e LA, mas são semelhantes aos obtidos para o inóculo LS no presente estudo.

Utilizando culturas anaeróbias mistas, Fang e Liu (2002) também observaram rendimentos próximos (2,1 mols H₂ mol⁻¹ glicose) aos obtidos neste trabalho para o inóculo LG, empregando glicose como substrato, em condições operacionais semelhantes: pH 5,5, a 36 °C. Rendimentos semelhantes (2,18 mols H₂ mol⁻¹ glicose) também foram observados empregando-se lodo digerido anaerobicamente como inóculo (BAGHCHEHSARAE et al., 2010), em condições mesofílicas. Entretanto, os rendimentos obtidos no presente trabalho com lodos de origem aeróbia (LA e LS) foram superiores ao reportado pelos mesmos autores, quando estes empregaram lodo ativado (0,56 mol H₂ mol⁻¹ glicose). Tal fato pode ser devido aos processos anaeróbios de estabilização pelos quais ambos os inóculos citados foram submetidos, que possivelmente contribuíram para o aumento da densidade e biodiversidade celular, em relação ao lodo ativado original.

A eficiência energética na conversão da sacarose, ou seja, o rendimento total do processo fermentativo pode ser calculado levando-se em consideração a relação entre o consumo de carboidratos e a produção de H₂, de acordo com a Equação (15) (DE GIOANNIS et al., 2013):

$$\text{Rendimento (\%)} = \left(\frac{\frac{\text{mol H}_2 \text{ produzido}}{\text{mol de açúcar no substrato}}}{\frac{\text{máxima produção teórica de H}_2}{\text{mol de açúcar no substrato}}} \right) \times 100 \quad (15)$$

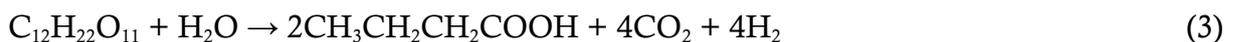
Para a conversão 1 mol de sacarose, a máxima produção teórica de H₂ é de 8 mols, com a geração conjunta de 4 mols de ácido acético e 4 mols de dióxido de carbono, de acordo com a reação (2) (KHANAL et al., 2004):



Considerando a máxima produção de H₂, calculada pela Equação (13), os rendimentos totais obtidos para a conversão da sacarose (Equação 15) foram, respectivamente, de 25,0%, 22,0%, 16,3% e 10,8% para os inóculos LG, LA, LS e LC (Tabela 9).

Conforme pode ser observado na reação (2), a maior produção teórica de hidrogênio leva à geração de ácido acético (KHANAL et al., 2004) e este ácido serve, portanto, como um indicador da ocorrência da via metabólica de maior rendimento para a produção de H₂ durante processo fermentativo. Uma concentração elevada de ácido acético no meio pode ser atribuída à presença de bactérias anaeróbias facultativas, enquanto a produção de ácido butírico é uma reação típica de bactérias anaeróbicas estritas (NATH; DAS, 2004).

Na prática, porém, a produção elevada de H₂ durante a fermentação está associada a uma mistura dos produtos como ácido acético e ácido butírico (reação 3). Por outro lado, uma produção reduzida de hidrogênio pode ser decorrente da formação de outros produtos finais como ácido propiônico, álcoois e ácido láctico (LEVIN et al., 2004; ANGENENT et al., 2004), uma vez que estas vias metabólicas ocorrem a partir do consumo de H₂.



Considerando a produção de etanol durante o processo fermentativo, esta pode ocorrer tanto a partir do consumo de H₂ e ácido acético dissolvidos no substrato, reação (4) (ANGENENT et al., 2004), quanto por meio do consumo de carboidrato, conforme representado na reação (5). Neste último caso, além de não contribuir para a produção de H₂ no processo essa via metabólica leva à diminuição do substrato disponível para os organismos produtores de H₂.



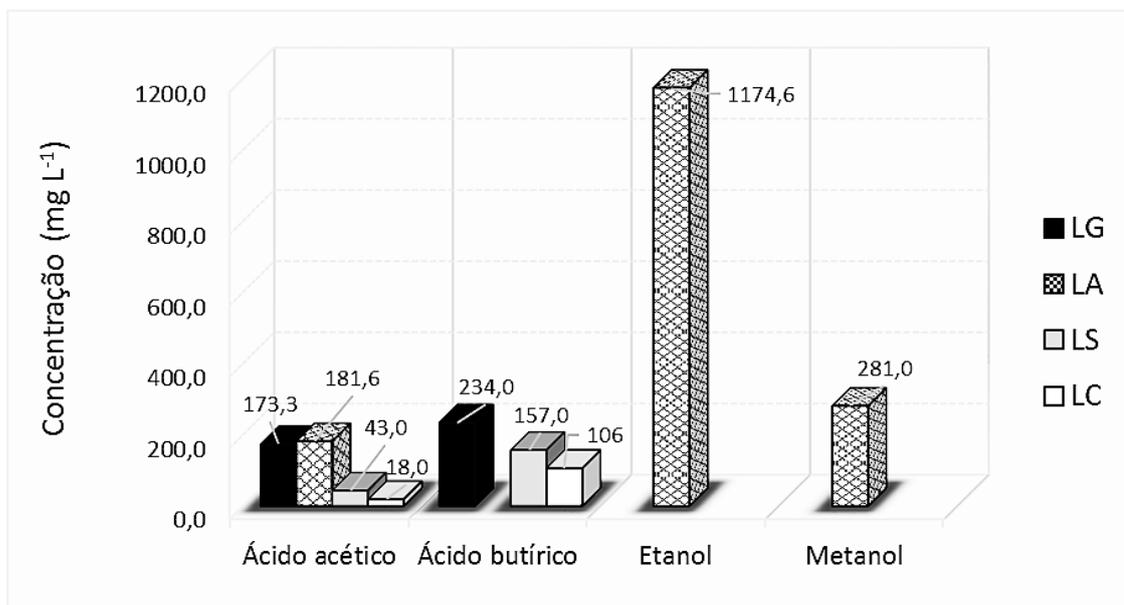
Na **Figura 23** são apresentados os principais subprodutos gerados durante os processos fermentativos de produção de H₂, com os diferentes inóculos avaliados.

Os ácidos acético e butírico foram os principais subprodutos obtidos na produção de H₂ com os inóculos LG, LS e LC. Já no caso do inóculo LA, a maior produção de ácido acético (181,6 mg L⁻¹) observada deveria vir acompanhada de maior produção de H₂, conforme anteriormente expresso pela reação (2). No entanto, concomitantemente à produção de ácido acético houve uma produção expressiva de metanol (281,0 mg L⁻¹) e

etanol ($1174,0 \text{ mg L}^{-1}$). Tendo em vista que a geração destes subprodutos pode se dar por meio de consumo de H_2 , conforme mencionado anteriormente (reação 4), isto pode explicar o menor rendimento na produção H_2 , em relação aos demais inóculos avaliados.

A diminuição do pH do meio de cultura de 5,5 para 3,3 (LG), 4,1 (LA) e 4,4 (LS e LC) no final da operação dos reatores anaeróbios é decorrente da produção de tais metabólitos, uma vez que esgota a capacidade tamponante do meio de cultura (KHANAL et al. 2004). A maior produção de ácidos nos ensaios com o inóculo LG levou ao maior decréscimo de pH observado e está associada, conseqüentemente, à maior produção de H_2 , confirmada pelas medidas cromatográficas e exibida na **Figura 22**.

Figura 23 - Principais subprodutos gerados (em mg L^{-1}) durante a produção de H_2 pelos inóculos LG, LA, LS e LC.



Fonte: Autor.

Segundo Kapdan e Kargi (2006), avaliações acerca da diversidade microbiana de consórcios bacterianos produtores de H_2 revelaram a predominância das espécies *Clostridia* (64,3%), após tratamento térmico do inóculo seguido de reativação em condições ambientais adequadas. Estas espécies produzem H_2 e ácidos voláteis (acético, butírico e propiônico) durante a fase exponencial de seu crescimento celular e, durante a operação

em batelada, seu metabolismo pode ser alterado para a produção de solventes (solventogênese) como álcoois pelo acúmulo de subprodutos no meio de cultura, quando a população bacteriana atinge a fase estacionária de crescimento.

Isso porque a fração não dissociada destes metabólitos pode permear a membrana celular das bactérias produtoras de hidrogênio, levando a um desequilíbrio fisiológico no interior da célula. Assim, é necessário um gasto de energia a fim de restaurar este equilíbrio, limitando a energia disponível para o crescimento das bactérias. Por outro lado, se há no sistema uma grande quantidade de metabólitos na forma dissociada, haverá um aumento na força iônica do meio, podendo resultar na lise celular das bactérias produtoras de hidrogênio. Em suma, em concentração elevada, estes metabólitos solúveis podem inibir definitivamente a produção fermentativa de hidrogênio (WANG; WAN; WANG, 2008).

A distribuição dos subprodutos depende das condições ambientais, tais como pH, pressão parcial de H_2 no biogás, espécies de microrganismos presentes e a concentração do substrato (KHANAL et al., 2004; SAADY, 2013). De acordo com Lay (2000), esta mudança no metabolismo das bactérias produtoras de H_2 para a solventogênese pode ocorrer quando o pH do meio de cultura atinge 4,1. Como pode ser observado na **Tabela 9**, o pH final do meio chegou a 4,1 ao final dos ensaios com o inóculo LA. Entretanto, apesar de o pH final dos outros ensaios chegar a valores próximos (LS e LC) ou até mais baixos, como no caso do inóculo LG, a produção de álcoois só foi verificada nos ensaios como o inóculo LA, conforme exibido na **Figura 23**.

O pH é um fator operacional muito importante durante o processo fermentativo de geração de H_2 e tem impacto tanto nos organismos produtores, quanto nos consumidores de H_2 , os quais usualmente estão presentes em consórcios anaeróbios provenientes de matrizes ambientais. Além disso, as variações no pH podem afetar as taxas de crescimento dos vários grupos tróficos existentes nas culturas anaeróbias, assim como causar mudanças drásticas no número, assim como na atividade das diferentes espécies em uma população heterogênea, como as culturas mistas (SAADY, 2013).

Baghchehsaraee et al. (2010) demonstraram que o rendimento, bem como a taxa na produção de hidrogênio e as comunidades microbianas responsáveis pela realização do processo fermentativo são influenciados pelas condições experimentais adotadas e o seu efeito depende do tipo de inóculo empregado. *Clostridium acetobutyricum* é uma das espécies

mais frequentemente reportadas em culturas mistas aplicadas à produção de hidrogênio e foi identificada tanto no lodo ativado, quanto nas demais amostras de lodo anaeróbio avaliadas pelos autores. Esta espécie tem potencial para a mudança metabólica da produção de hidrogênio para a produção de solventes como acetona e butanol, a qual pode ocorrer no final da fase exponencial de seu crescimento.

Para reduzir o estado de estresse devido à inibição causada pelos subprodutos gerados, os microrganismos mudam seu metabolismo para reações termodinamicamente mais favoráveis, desde que possuam enzimas específicas para catalisá-las. Os microrganismos acidogênicos (produtores de ácidos) geralmente respondem ao acúmulo de ácidos orgânicos voláteis (AOV) deslocando o seu metabolismo da produção de ácido acético para a produção de outros ácidos tais como propiônico, butírico, láctico ou até mesmo para a produção de álcoois. Os pré-tratamentos usualmente aplicados para a inibição da metanogênese impõem uma condição ambiental brusca que leva à formação de esporos nos microrganismos tolerantes. No entanto, nem todos os microrganismos capazes de formar esporos são produtores de H₂ (SAADY, 2013).

Até o momento não há meios eficientes o bastante para impedir o consumo de H₂ durante o processo fermentativo na ausência de luz, empregando-se culturas mistas, uma vez que os organismos que consomem H₂ são persistentes, dada sua diversidade filogenética e versatilidade trófica. Portanto, a produção de H₂ parece depender não somente dos organismos produtores de hidrogênio, mas também do metabolismo da comunidade bacteriana (ou consórcio) como um todo.

Sendo assim, para compreender a diferença nos rendimentos obtidos neste trabalho é preciso olhar para a estrutura morfológica de cada lodo avaliado, a qual é intrínseca a cada amostra e se deve ao tipo de tratamento que a originou.

A chave para o processo de produção biológica de hidrogênio por meio das bactérias do gênero *Clostridium* é a enzima hidrogenase (DAS; VEZIROGLU, 2008; HAWKES et al., 2007), que catalisa a formação de H₂. Conforme citado anteriormente, estas espécies de bactérias são predominantes nas culturas mistas empregadas para a produção de H₂ e, por serem estritamente anaeróbias, são extremamente vulneráveis à presença de oxigênio. A presença de bactérias anaeróbias facultativas nas culturas mistas pode auxiliar na manutenção do ambiente anaeróbio, tornando o consórcio mais tolerante, uma vez que estes microrganismos são capazes de consumir o oxigênio residual. Por outro

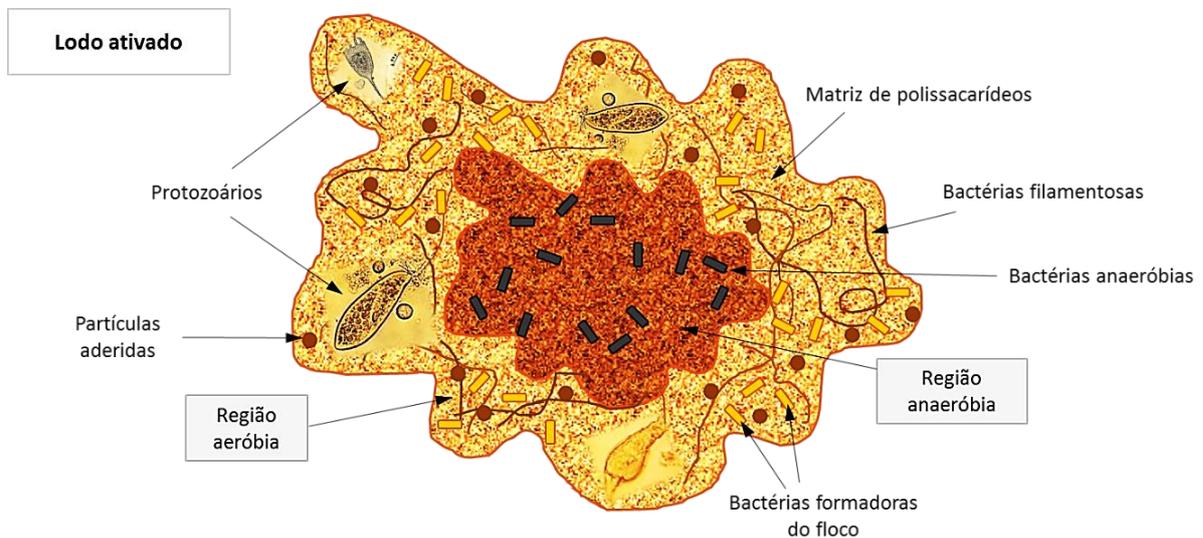
lado, as bactérias anaeróbias facultativas apresentam um menor rendimento na produção de H_2 ($1 \text{ mol } H_2 \text{ mol}^{-1}$ glicose) e estão presentes em maior quantidade no lodo ativado (BAGHCHEHSARAEI et al., 2010).

Conforme anteriormente relatado, a amostra LA foi originada pela estabilização anaeróbia do lodo ativado em biodigestores. O floco de lodo ativado contém uma grande variedade de organismos procarióticos e eucarióticos vivendo em simbiose, dos quais as bactérias e os protozoários são, respectivamente, os maiores representantes. Eles ficam dispersos em uma matriz de polissacarídeos e outras substâncias poliméricas extracelulares (SPE) produzidas pelas bactérias a partir da oxidação da matéria orgânica que adere à estrutura do floco. Esses metabólitos são compostos por proteínas (40 a 60%), ácidos húmicos (20 a 30%), polissacarídeos (10 a 20%), lipídeos (5 a 10%) e uma pequena fração de ácidos nucleicos (2 a 5%) (BITTON, 2005a).

Dentre estes organismos, as bactérias constituem o principal componente, podendo estar presentes mais de 300 espécies (FREIRE et al., 2000). Mas a estruturação do floco depende do equilíbrio entre os microrganismos filamentosos e os chamados formadores de floco. Quando poucos organismos filamentosos estão presentes, o floco é fraco e fica muito disperso no efluente, tornando-o turvo. No entanto, quando estes organismos estão presentes em abundância, o floco é muito denso e se torna facilmente sedimentável. Já o excesso de microrganismos formadores de floco (excesso de SPE) resulta na reduzida sedimentação e compactação do floco. Em ambos os casos, a eficiência do tratamento aeróbio fica comprometida, uma vez que a agregação dos microrganismos é fundamental para proporcionar a separação efetiva entre a biomassa e o efluente tratado (MEYER et al., 2003).

A composição típica de um floco de lodo ativado é ilustrada na **Figura 24**. Por meio desta pode-se observar, além dos organismos e componentes anteriormente citados, a existência de duas regiões distintas: a aeróbia e a anaeróbia. A formação de bolsões anaeróbios na região interna do floco favorece o desenvolvimento de bactérias estritamente anaeróbias, como as metanogênicas, mas é dependente da concentração de oxigênio dentro do tanque de aeração. Quando a concentração de oxigênio excede $4,0 \text{ mg L}^{-1}$, por exemplo, estes bolsões desaparecem.

Figura 24 - Composição típica de um floco de lodo ativado.



Fonte: Autor.

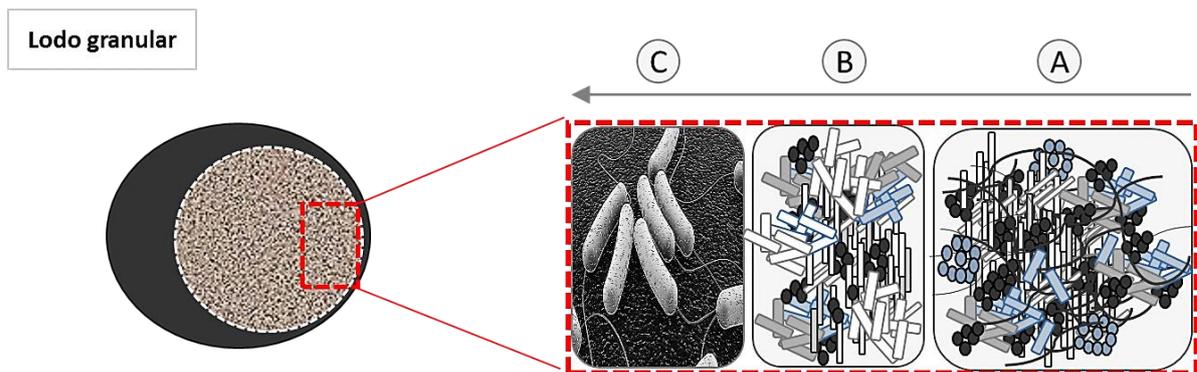
O nível de oxigênio dissolvido deve estar entre $0,5$ e $0,7 \text{ mg L}^{-1}$ e como este é limitado por difusão, o aumento do tamanho do floco leva a uma diminuição na concentração interna deste gás e, conseqüentemente na atividade das bactérias aeróbias. Em contrapartida, essa condição favorece o desenvolvimento das bactérias anaeróbias. Após a estabilização anaeróbia deste resíduo nos biodigestores, o nível de oxigênio no interior do floco é reduzido consideravelmente, favorecendo o desenvolvimento de bactérias anaeróbias, incluindo as produtoras de H_2 .

Apesar de alguns tipos de fungos e protozoários estarem presentes nos biodigestores, as bactérias (anaeróbias facultativas e estritas), assim como as arqueias metanogênicas são, sem dúvida, os organismos predominantes, os quais estão em constante interação para promover a digestão anaeróbia da matéria orgânica presente no lodo (BITTON, 2005a).

O processo anaeróbio de estabilização desenvolvido nos reatores RAFA leva à formação de um resíduo densamente agregado, o lodo granular (amostra LG), que difere do lodo ativado tanto pelas suas características morfológicas, quanto pelo arranjo de microrganismos em seu interior. Na **Figura 25** pode-se observar um esquema ilustrativo

da estrutura do lodo granular, bem como da distribuição dos microrganismos que o compõem.

Figura 25 - Distribuição de microrganismos dentro da estrutura do lodo granular anaeróbio.



Fonte: Autor.

O lodo granular é uma estrutura compacta e facilmente sedimentável (de 1 a 5 mm) composta por agregados de microrganismos com múltiplos grupos tróficos capazes de trabalhar em simbiose, promovendo assim uma melhora no processo de degradação (MEYER et al., 2003). Estes agregados são dispostos em diferentes microambientes, semelhantes a camadas. A camada externa (A) consiste em uma mistura de bactérias filamentosas, bacilos e cocos. A segunda camada (B) é composta principalmente por bacilos, incluindo organismos acetogênicos, produtores e consumidores de H_2 . Já a camada mais interna (C) é composta majoritariamente por arqueias e age como um sítio de nucleação para a formação do grânulo de lodo. A composição microbiana do grânulo, assim como a taxa de granulação depende das características do efluente, tais como quantidade de carboidratos solúveis, disponibilidade de nutrientes essenciais, temperatura, pH, idade do lodo, dentre outros (BITTON, 2005b; MEYER et al., 2003).

Sendo assim, provavelmente a estrutura morfológica peculiar do lodo granular (LG) favoreceu a atividade dos consórcios bacterianos anaeróbios, quando comparada aos lodos provenientes de sistemas de lodos ativados (LA e LS), que são sistemas aeróbios de tratamento biológico. A amostra LC, entretanto, apesar se tratar de um lodo granular, apresentou um rendimento bem inferior à amostra LG (**Figura 22**). Isso pode ser devido

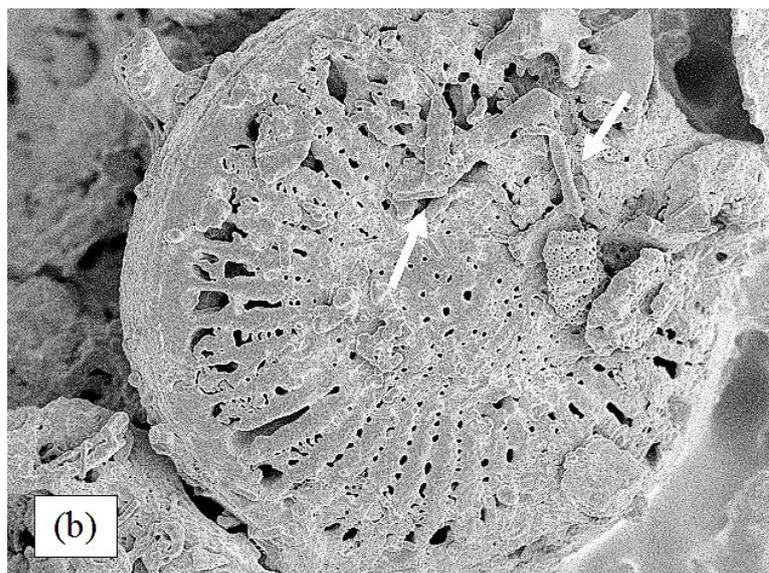
ao tipo de efluente que a originou, o qual pode prejudicar a formação do grânulo de lodo e, por conseguinte, sua funcionalidade. Alguns possíveis problemas relacionados à granulação incluem sua baixa compactação, a adesão de bactérias de crescimento rápido, flotação, excesso de carbonato de cálcio, assim como a presença de substâncias tóxicas, por exemplo.

Grânulos com estrutura fortemente agregada e densos são fundamentais para que o processo anaeróbio desenvolvido em reatores UASB seja bem sucedido (LIU; SHENG; YU, 2009). Por conseguinte, a estrutura do grânulo bem como a distribuição dos consórcios bacterianos dentro desta é um fator determinante para seu desempenho tanto no processo de tratamento de efluentes, quanto no processo de geração de H₂ e sua compreensão certamente pode contribuir para o aperfeiçoamento de ambos os processos.

Por meio de uma avaliação mais detalhada das curvas TG e DTA (**Figura 21c**) pode-se observar a presença de maior quantidade de compostos inorgânicos no lodo LC (62,7%), em relação aos demais. Este também pode ser um fator determinante para o baixo rendimento na produção de H₂ do inóculo LC, uma vez que estes compostos podem causar toxicidade aos consórcios bacterianos geradores de H₂.

A caracterização morfológica por MEV revelou o predomínio de diatomáceas no lodo da cervejaria (LC) (**Figura 26**). A chamada terra de diatomáceas é um mineral não-metálico em pó composto por esqueletos remanescente de algas unicelulares (diatomáceas), conhecidos como diatomita, a qual é composta principalmente por sílica (até 90%). Como pode ser visto na **Figura 26b**, a estrutura da diatomita possui numerosos poros microscópicos, assim como cavidades e canais que resultam em um material com pequeno tamanho de partícula, alta porosidade, elevada área superficial específica, baixa densidade e, por conseguinte, elevada capacidade de adsorção (MARTINOVIC et al., 2006).

Figura 26 - Caracterização morfológica do lodo granular LC por MEV. **(a)** predominância de diatomáceas; **(b)** expansão da imagem de uma diatomácea, com destaque para a presença de bacilos sobre essa estrutura.



Fonte: Autor.

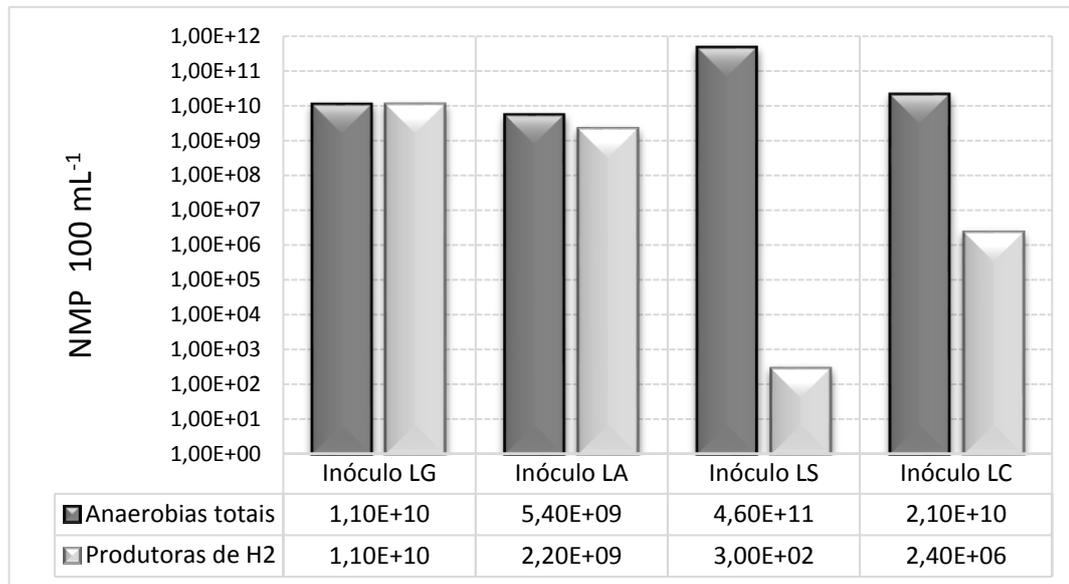
Estas propriedades fazem da terra de diatomáceas um excelente filtro, o qual é amplamente aplicado no processo de clareamento da cerveja bruta (uma das operações mais importantes do processo de produção da cerveja), o que provavelmente explica a presença de diatomáceas nesse resíduo. Na **Figura 26b** é possível visualizar, em destaque, a presença de bacilos associados à estrutura da diatomita.

Aproximadamente 67% da produção de terra de diatomáceas é destinada à indústria de bebidas (cerveja, vinho, sumo de fruta). Só na Europa, o uso de terra diatomácea é de cerca de $1,7 \text{ g L}^{-1}$ de cerveja clarificada. No final do processo de filtração, o lodo contendo terra de diatomáceas mais que triplica em massa e a sua disposição é muito difícil, devido à característica poluidora deste resíduo, assim como pelo seu custo elevado (FILLAUDEAU et al., 2007).

Já a caracterização da amostra LG por MEV (TORQUATO, 2012) evidenciou a diversidade, tanto na morfologia, quanto no tamanho das partículas que compõem esse resíduo, corroborando com o perfil termogravimétrico exploratório que demonstrou a presença de maior quantidade de matéria orgânica (visivelmente disforme e disposta em aglomerados) frente ao conteúdo de cinzas. Observações semelhantes acerca das características morfológicas do lodo LA foram relatadas por Santos (2014). O lodo proveniente da lagoa de sedimentação (LS), por outro lado, exibiu a presença de formas mais definidas com tamanhos regulares, características típicas de compostos inorgânicos. Estes resultados estão de acordo com a caracterização termogravimétrica, a qual evidenciou seu maior conteúdo de cinzas.

Apesar do menor potencial de produção de hidrogênio em relação ao lodo granular LG, o lodo LC apresentou um desempenho melhor do que o observado para outras amostras de lodo anaeróbio, aplicadas à produção de H_2 a partir de diferentes tipos de águas residuárias em condições operacionais semelhantes, tais como: águas residuárias da produção cereal, lagoa anaeróbia, águas residuais da fabricação de café, molases condensadas e águas residuárias contendo ácido cítrico, conforme reportado por Lin et al. (2012). Portanto, a produção de H_2 por meio de digestão anaeróbia é uma alternativa viável e pode representar uma solução mais rentável para a disposição de lodo contendo terra de diatomáceas.

A contagem de bactérias pela técnica de NMP, apresentada na **Figura 27**, revelou a presença de uma maior quantidade de bactérias anaeróbias totais nas amostras LS ($4,6 \cdot 10^{11}$ MPN 100 mL^{-1}) e LC ($2,10 \cdot 10^{10}$ MPN 100 mL^{-1}) em relação às outras amostras de lodo.

Figura 27 - Contagem de bactérias anaeróbias totais e bactérias produtoras de H₂.

Fonte: Autor.

Porém, conforme esperado, a amostra LA demonstrou ser composta predominantemente por bactérias geradoras de H₂ ($2,20 \cdot 10^9$ MPN 100 mL⁻¹) e a amostra LG, totalmente ($1,10 \cdot 10^{10}$ MPN 100 mL⁻¹). Tais resultados justificam o maior potencial de produção de H₂ observado para o inóculo LG, assim como a produção crescente de H₂: LS>LC>LA>LG (exibida na **Figura 22**).

Por outro lado, eles demonstram claramente a diferença composicional entre os resíduos avaliados, a qual está diretamente relacionada ao sistema de tratamento gerador, tanto no que diz respeito às características do efluente, quanto ao processo de estabilização pelo qual eles foram submetidos. Pelo exposto, pode-se concluir que os processos de estabilização realizados pelos reatores RAFA e pelos biodigestores foram eficientes, favorecendo o desenvolvimento de bactérias anaeróbias e, dentre estas, as bactérias produtoras de H₂.

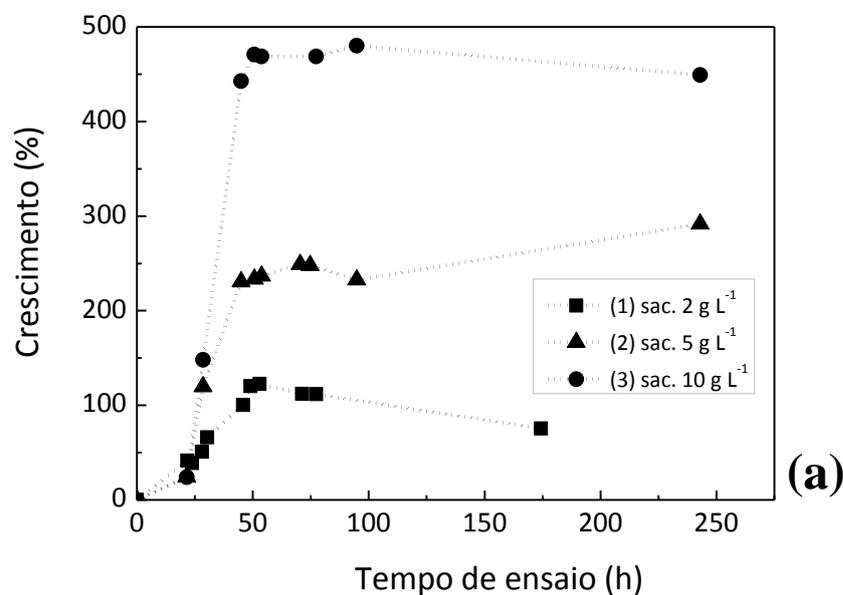
Além disso, estes resultados corroboram com a caracterização térmica das amostras pelas técnicas TGA e DTA, a qual apontou previamente a maior densidade e diversidade celular do lodo granular LG.

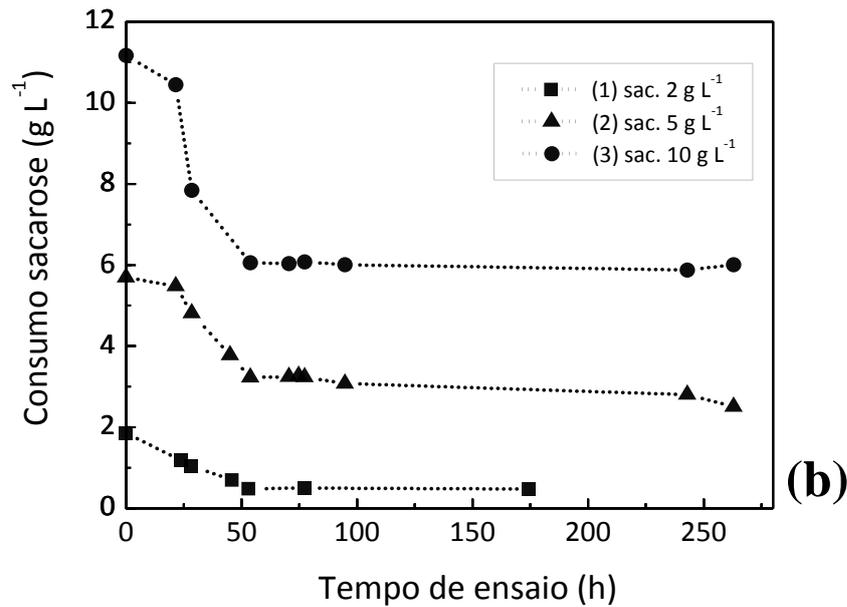
4.4.2 Produção biológica de H₂ pelo lodo anaeróbio granular (LG) utilizando concentrações crescentes de sacarose no substrato

Com o aumento da concentração de sacarose no substrato, verificou-se um aumento no crescimento celular do inóculo, conforme exibido na **Figura 28a**. Quando 2,0 g L⁻¹ de sacarose foram empregados, o maior crescimento foi obtido após 48h de ensaio. Por outro lado, quando empregados 10,0 g L⁻¹ de sacarose, apesar de o inóculo só iniciar o crescimento após um período de 21h, este obteve valor máximo também após 48h de ensaio, o qual foi 57% maior em relação ao ensaio com menor concentração de sacarose. Já no ensaio com 5,0 g L⁻¹ de sacarose, observou-se o menor crescimento do inóculo LG.

Em contrapartida, o inóculo apresentou maior consumo de sacarose (**Figura 28b**) para o ensaio (1) 74,6%, mas este se manteve praticamente estagnado em 46% do ensaio (2) para o ensaio (3).

Figura 28 - (a) Crescimento (expresso em %) e **(b)** consumo de substrato do inóculo LG durante os ensaios com 2, 5 e 10 g L⁻¹ de sacarose.



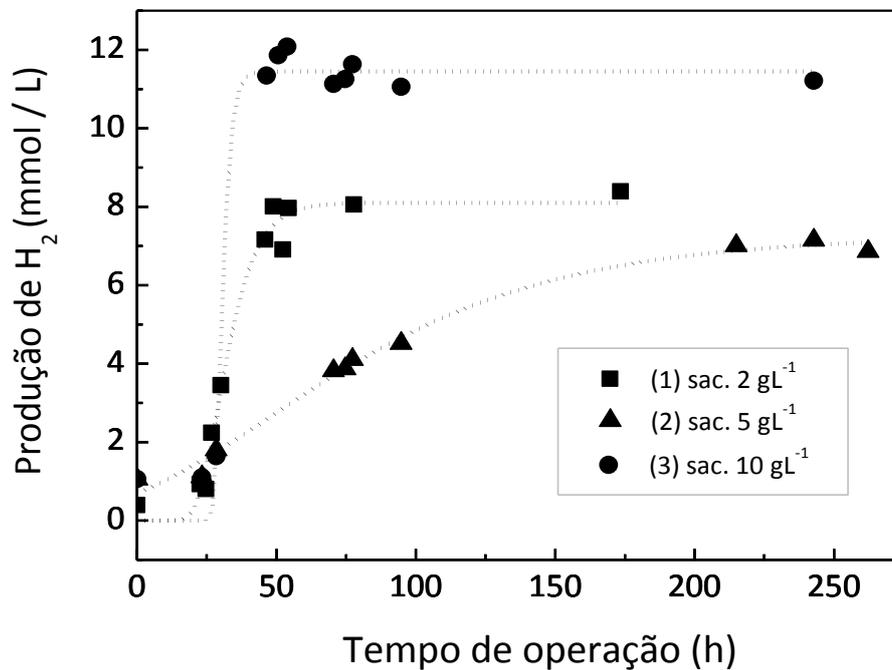


Fonte: Autor.

Quanto à produção de H₂, os dados apresentados na **Figura 29** demonstram que a produção máxima, 11,5 mmol H₂ L⁻¹, foi obtida após 54h de operação no ensaios (3) realizado com 10 g L⁻¹ de sacarose. Neste caso, a taxa máxima de geração (T_m) foi de 2,0 mmol H₂ L⁻¹ cultura⁻¹ h⁻¹. O mesmo inóculo apresentou um bom desempenho também durante o ensaio (1), como reportado previamente (8,0 mmol H₂ L⁻¹; T_m=0,4 mmol H₂ L⁻¹ cultura. h⁻¹). No entanto, no caso do ensaio (2) a produção máxima de 7,3 mmol L⁻¹ (T_m=0,05 mmol H₂ L⁻¹. h) foi inferior aos demais ensaios realizados e somente após 215h de operação.

Durante os ensaios (1), (2) e (3) foram gerados 173,2, 93,9 e 363,8 mg L⁻¹ de ácido acético, além de 234,0, 96,1 e 402,4 mg L⁻¹ de ácido butírico, levando a obtenção de valores médios de pH iguais a pH 3,3, pH 3,8 e pH 3,5, respectivamente. Tais resultados confirmam que as condições de pré-tratamento, bem como as concentrações de substrato empregadas favoreceram a ocorrência das rotas metabólicas de maior eficiência na geração de H₂.

Figura 29 - Produção de H₂ pelos consórcios anaeróbios presentes no inóculo LG, durante os ensaios (1), (2) e (3) realizados com concentrações crescentes de sacarose.



Fonte: Autor.

Levando-se em consideração a eficiência energética (Equação 15) dos ensaios, pode-se inferir que o ensaio (1) foi o que apresentou maior rendimento total, possibilitando a recuperação de 24,8 % da energia do substrato na forma de hidrogênio (2,0 mol H₂ mol⁻¹ sacarose). No ensaios (2) e (3) o rendimento foi, respectivamente, de 11,8% (1,0 mol H₂ mol⁻¹ sacarose) e 9,5% (0,8 mol H₂ mol⁻¹ sacarose), o que provavelmente é devido ao baixo consumo de sacarose por parte do inóculo à despeito de seu crescimento satisfatório.

Contrariamente, Maintinguer et al. (2008) observou que a aplicação de concentrações crescentes de sacarose (0,63 a 4,2 g L⁻¹) causou inibição à atividade fermentativa do lodo granular proveniente do tratamento de resíduos de suinocultura. Por outro lado, os resultados obtidos corroboram com o reportado pelos mesmos autores, uma vez que a melhor condição para a geração de H₂ pelo inóculo granular anaeróbio foi obtida empregando-se 2 g L⁻¹ de sacarose. Conforme demonstrado, esta condição foi a melhor observada também para a produção de H₂ a partir do consórcio obtido dos biodigestores.

Levando-se em consideração as diferentes concentrações de substrato empregadas, é importante ressaltar que o inóculo foi tolerante à maior concentração de sacarose aplicada (ensaio 3). Neste caso, deve-se destacar ainda o aumento de 50% na taxa de geração de H_2 à medida que a concentração de sacarose aumentou de 2 para 10 g L^{-1} . Quanto ao ensaio (2), seu baixo desempenho foi inesperado e possivelmente é decorrente da biomassa inoculada nos reatores, a qual continha consórcios com menor quantidade de bactérias produtoras de H_2 , o que é plausível supor, dada a heterogeneidade da amostra.

4.5 Considerações finais

Todas as amostras de lodo avaliadas demonstraram potencial para a geração biológica de hidrogênio. Entretanto, a amostra LG, proveniente da estação de tratamento de efluentes sanitário de São José do Rio Preto apresentou o maior rendimento na geração deste combustível, devido a predominância de bactérias geradoras de H_2 neste resíduo. Tais resultados ilustram a viabilidade de reaproveitamento deste resíduo como fonte de inóculos para a obtenção de energia limpa, sugerindo sua potencialidade inclusive em substratos com concentrações mais elevadas de sacarose, como é o caso dos efluentes gerados pelas indústrias alimentícias e agrícolas.

O desempenho do inóculo no ensaio com 10 gL^{-1} de sacarose abre novas perspectivas para a utilização deste para o tratamento de efluentes industriais que possuem concentrações de sacarose próximas às aplicadas neste estudo, como é o caso das indústrias alimentícias, de refrigerantes e de processamento de laranja, por exemplo. Dessa forma, o emprego de tais matrizes pode levar à redução dos custos efetivos com o tratamento das águas residuárias, ou até mesmo gerar um balanço energético positivo para a indústria geradora, por meio da autoprodução de energia.

Além disso, a caracterização térmica das amostras pelas técnicas TGA e DTA serviu como um indicativo da potencialidade biológica de cada resíduo, corroborando com resultados obtidos posteriormente durante os ensaios de geração de H_2 . Tais resultados comprovam a funcionalidade e versatilidade das técnicas termogravimétricas como ferramentas à caracterização de biomassas.

Considerando a enorme quantidade de resíduos gerada nos sistemas de tratamento de efluentes sanitários, assim como a legislação vigente é urgente a adoção de soluções sustentáveis e economicamente viáveis para sua disposição. A produção biológica de H₂ pode, portanto, ser uma medida mitigatória para sua reutilização, particularmente em países com condições climáticas naturalmente favoráveis como é o caso do Brasil. Por outro lado, a produção conjunta de metabólitos de alto valor agregado, como os ácidos acético e butírico, pode ser um outro atrativo para a reutilização deste resíduo por meio do processo de digestão anaeróbia.



Capítulo III

Avaliação da viabilidade de aplicação prática do lodo de esgoto anaeróbio como inóculo para a produção biológica de hidrogênio, usando efluentes da indústria citrícola como substratos

RESUMO

As culturas cítricas estão entre as culturas mais abundantes no mundo, cujo processamento é baseado, principalmente, na extração de suco. Esta atividade gera grandes quantidades de efluentes, que são ricos em carboidratos, água e nutrientes. Tais propriedades podem causar graves impactos ambientais se estes efluentes forem dispostos inadequadamente, entretanto, podem transformá-los em excelentes substratos para a produção biológica de hidrogênio por meio do processo de fermentação na ausência de luz. Este capítulo traz uma avaliação acerca do potencial de produção biológica de hidrogênio a partir dos efluentes gerados na indústria de processamento de citrus, a água residuária bruta e a vinhaça citrícola, empregando o lodo granular anaeróbio como inóculo. Os ensaios anaeróbios foram realizados em batelada empregando-se concentrações de cada efluente ao substrato, em condições mesofílicas (37 °C). Os efluentes demonstraram perspectivas de reutilização energética notáveis, quando comparados a outros efluentes industriais, em condições operacionais semelhantes, atingindo o rendimento de 85,3 mmol H₂ L⁻¹ (24,0 MJ m⁻³) e 13,4 mmol de H₂ L⁻¹ (4,0 MJ m⁻³) com 100% de água residuária e vinhaça como substratos, respectivamente. Além de promover a gestão integrada e a mitigação de ambos os resíduos (lodo de esgoto e efluentes industriais), a produção biológica de hidrogênio pode ser uma alternativa para o fornecimento de energia local, reduzindo os custos operacionais dentro da própria unidade geradora. Este estudo é uma nova abordagem, que pode contribuir para tornar a reciclagem dos resíduos da indústria de processamento de frutas cítricas um processo mais sustentável e economicamente viável ao mesmo tempo que permite o melhor aproveitamento do potencial biológico (consórcios anaeróbios) contido no lodo de esgoto anaeróbio (LG).

Palavras-chave: produção de biohidrogênio; resíduos citrícolas; agroenergia; valorização de resíduos; digestão anaeróbia; lodo de esgoto.

ABSTRACT

Citrus crops are among the most abundant crops in the world, whose processing is mainly based on juice extraction. This activity generates large amounts of effluents, which are rich in carbohydrates, water, and nutrients. These properties are able to cause serious environmental impacts if these effluents are improperly disposed, but can make them into excellent substrates for biological production of hydrogen through the dark fermentation process. This chapter focuses on the evaluation of the biohydrogen production potential of effluents generated in citrus processing industry, the raw wastewater and citrus vinasse, by employing an anaerobic sewage sludge as inoculum. The anaerobic batch tests were performed with increasing concentrations of both residues in substrate, under mesophilic conditions. The effluents demonstrated remarkable energetic reuse perspectives, when compared to other industry wastewaters in similar operational conditions, reaching the yield of 85.3 mmol H₂ L⁻¹ (24.0 MJ m⁻³) and 13.4 mmol H₂ L⁻¹ (4.0 MJ m⁻³) with 100% of wastewater and vinasse as substrate, respectively. Besides promoting the integrated management and mitigation of both residues (sewage sludge and industrial wastewaters) the biohydrogen production may be an alternative for the local energy supply, lowering the operational costs in own facilities. This study is a new approach, which may contribute to make the citrus waste recycling an even more sustainable and cost-effective process while enabling a better utilization of biological potential of anaerobic bacteria contained in LG sewage sludge sample.

Keywords: *biohydrogen production; citrus waste; agroenergy; waste valorization; anaerobic digestion; sewage sludge.*

5.1 Introdução

Projeções demográficas da Organização das Nações Unidas (ONU) inferem que a população mundial pode chegar a 9 bilhões de pessoas em até 2050 (UNITED NATIONS, 2009). Contudo, o “sucesso” do progresso econômico e populacional contribuiu, inevitavelmente, para o aumento dos impactos das atividades antropogênicas sobre o meio ambiente e o maior desafio reside na busca da qualidade de vida da população em conformidade com a conservação e preservação ambiental.

A energia desempenha um papel fundamental para sustentar o mundo tecnológico e globalizado nos dias de hoje. No entanto, as fontes convencionais de energia, como petróleo, carvão e gás natural não seriam capazes de sustentar a demanda crescente por energia, uma vez que estas reservas estão previstas para esgotar até o ano de 2050 (GOYAL et al., 2008). A diversificação das fontes de energia por meio de biomassas como os lodos gerados pelo tratamento de efluentes tem se tornado uma alternativa promissora para atender à demanda mundial crescente por energia, enquanto crescem também as preocupações com os inúmeros impactos ambientais causados pela queima de combustíveis fósseis (TYAGI E LO, 2013).

Cerca de 200 bilhões de toneladas de biomassa lignocelulósica são geradas anualmente em todo o mundo pelo setor agrícola primário (GUO et al., 2010). O Brasil é o segundo maior exportador agrícola mundial e o maior fornecedor de açúcar, suco de laranja e café. A agroindústria brasileira ocupa uma área de 28.840.726 ha, produzindo cerca de 597 milhões de toneladas de resíduos por ano a partir de várias culturas como cana de açúcar, milho, arroz, soja, mandioca, trigo, coco e frutas cítricas (FERREIRA-LEITÃO et al., 2010).

As culturas cítricas (laranja, limão, tangerina e toranja) estão entre as culturas mais abundantes no mundo, sendo a laranja, a mais representativa com cerca de 82% de toda a produção. O processamento destas frutas é voltado principalmente à extração de suco, mas também podem ser utilizadas para a produção de inúmeros derivados, tanto para a indústria química (flavonóides, óleos essenciais, limoneno e pectina) (POURBAFRANI et al., 2010), quanto para a indústria alimentícia (preparo de conservas, doces e produção de fibras dietéticas solúveis) (FERREIRA-LEITÃO et al., 2010; MARÍN et al., 2007).

Em 2014, a produção de laranja no Brasil atingiu 16,9 milhões de toneladas, caracterizando-o como o maior produtor de frutas cítricas (33% da produção mundial). Dentro deste contexto, deve-se enfatizar a contribuição do Estado de São Paulo, com 12,3 milhões de toneladas (72,6% da produção nacional). Inerentemente, no entanto, a quantidade total de resíduos gerados pelo processamento de laranja na indústria brasileira alcançou cerca de 8,4 milhões de toneladas, no mesmo período (UNITED STATES..., 2015).

Os resíduos das frutas cítricas, obtidos após a extração de sucos e derivados (cascas, membranas e sementes) (WILKINS; WIDMER; GROHMANN, 2007), são compostos por um alto teor de carboidratos facilmente fermentáveis e, portanto, sua disposição em aterros sanitários além de muito onerosa pode contribuir com o aumento na geração de chorume e metano, causar graves impactos ambientais (NEGRO et al., 2016). Geralmente, após submetido à secagem e prensagem, este resíduo é utilizado para produzir o chamado farelo de polpa cítrica, empregado como suplemento para a alimentação de gado que, apesar de ser uma solução a curto prazo, não é uma aplicação rentável (AWAN et al., 2013, FERREIRA-LEITÃO et al., 2010 e LOHRASBI et al., 2010).

A produção do etanol de segunda geração (etanol 2G) é uma iniciativa inovadora e promissora para o manejo e a recuperação de energia a partir do bagaço de laranja (AWAN et al., 2013, LOHRASBI et al., 2010, POURBAFRANI et al., 2010; WIDMER et al., 2010) e demais frutas cítricas, sendo realizada com sucesso por empresas de processamento de laranja do estado de São Paulo. Entretanto, de maneira semelhante à produção de etanol a partir de cana de açúcar (MORAES et al., 2014), quantidades expressivas de vinhaça são geradas tanto no processo de produção do etanol de primeira geração (1G), quanto para o etanol 2G.

Este efluente, assim como o efluente final da indústria de processamento de frutas cítricas precisam passar por um tratamento, devido ao seu alto conteúdo de matéria orgânica e nutrientes que podem causar vários impactos ambientais quando estes são dispostos indevidamente, incluindo a contaminação dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos, a proliferação de vetores de doenças, bem como as emissões de gases de efeito estufa durante a sua degradação no solo (CHRISTOFOLETTI et al., 2013). Em vez de prejudicial, esta carga orgânica pode transformá-los em substratos muito promissores para a geração de hidrogênio por meio do processo de fermentação na ausência de luz.

Esta pode ser uma alternativa muito interessante para a produção de energia em pequena escala, como por exemplo em plantas industriais que dispõem de resíduos em grande quantidade (DAS; VEZIROGLU, 2008), proporcionando o fornecimento de energia local a baixo custo.

5.2 Objetivos

Realizar um estudo complementar com o lodo granular LG, empregando como substrato à geração de H_2 resíduos líquidos reais produzidos em abundância pelo setor agroindustrial na região de Araraquara, os efluentes da indústria de processamento de laranja e outras frutas cítricas.

5.3 Materiais e Métodos

5.3.1 Origem do inóculo e condições de adaptação

Para a realização dos ensaios empregou-se o inóculo granular LG proveniente dos reatores RAFA da STES da cidade de São José do Rio Preto-SP, cujo processo já fora anteriormente descrito no Capítulo I (item 3.3.1). Após passar pelo processo de produção de H_2 reportado, este inóculo foi novamente submetido a um período de reativação em meio sintético Del Nery, contendo 5 g L^{-1} de frutose e a mesma composição descrita no item 4.3.3, também do capítulo anterior.

Após a etapa de reativação, a biomassa celular foi centrifugada (a 9000 rpm, por 10 minutos a $4 \text{ }^\circ\text{C}$) para ser inoculada em volumes iguais (10 mL) nos reatores anaeróbios para a realização dos ensaios em batelada.

5.3.2 Substratos para a produção biológica de hidrogênio

Dois efluentes da indústria de processamento de frutas cítricas foram utilizados como substrato para a produção de H_2 : a água residuária bruta e a vinhaça citrícola. Eles

foram fornecidos por uma empresa de produção de suco (21°35'40,9" S 48°22'16,29" W), localizada na cidade de Matão-SP, cuja capacidade instalada de produção corresponde a mais de 40% de todo o suco de laranja produzido e exportado pelo Brasil.

A água residuária é o efluente remanescente de toda a planta produtiva, que não tem qualquer utilidade. A vinhaça citrícola, aqui referida apenas como vinhaça, é o efluente final da produção de etanol a partir da fermentação dos açúcares contidos no licor, o qual é extraído pela prensagem do bagaço das frutas cítricas. De acordo com informações do próprio fabricante, o álcool é utilizado como combustível na sua forma hidratada e pode ser usado na composição de bebidas e vinagre após um processo de refinamento. Após submetido à prensagem, o resíduo final (a casca, sementes e polpa) é seco para a obtenção do farelo de polpa cítrica, utilizado como suplemento para ração animal. As características dos efluentes brutos são apresentadas na **Tabela 10**.

Tabela 10 - Características dos efluentes citrícolas brutos.

Composição	Água residuária	Vinhaça
Glicose (g L ⁻¹)	12,45	41,02
Frutose (g L ⁻¹)	3,86	62,21
Sólidos solúveis totais, SST (° Brix)*	1,00	8,94
Sólidos suspensos, SS (%)	0,60	6,00
COD (g L ⁻¹)	19,47	77,70
pH	11,92	4,07

* % por massa; inclui carboidratos, proteínas, ácidos.

Ambos os resíduos foram mantidos sob refrigeração a -20 °C até ao início dos ensaios. Depois disso, eles foram filtrados para a remoção dos sólidos insolúveis suspensos, tais como vesículas de suco (no caso da água residuária) e sedimentos inorgânicos (presentes em maior quantidade na vinhaça, conforme **Tabela 10**).

Além disso, eles foram submetidos a diluições a fim de fornecer uma concentração de carboidratos próxima a utilizada para o enriquecimento celular (5 g L⁻¹ de frutose). Utilizou-se água potável durante o procedimento de diluição, uma vez que esta pode contribuir com nutrientes essenciais como cálcio, magnésio, e sulfato.

5.3.3 Ensaio com reatores anaeróbios operados em batelada

Três ensaios foram realizados separadamente (em triplicata) com cada efluente em reatores anaeróbios (2 L) operados em batelada a 37 ° C, contendo 1 L de substrato (em pH 5,5) com a seguinte composição [efluente + meio sintético Del Nery], nas respectivas proporções: **(1)** [50% + 50%]; **(2)** [80% + 20%]; **(3)** [100% + 0%]. Os ensaios com a água residuária foram definidos como W1, W2, W3, enquanto os ensaios com a vinhaça foram definidos como V1, V2 e V3, respectivamente.

Vale a pena ressaltar que, nos ensaios com 100% de efluente no substrato não foram adicionados quaisquer nutrientes, assim como não foram realizados ajustes na composição de C ou H, a fim de garantir uma avaliação real dos seus efeitos destas matrizes na atividade dos consórcios produtores de H₂. O *headspace* dos reatores (1 L) foi preenchido com N₂ (100% de pureza) e, em seguida, eles foram selados e inoculados com a suspensão celular do inóculo previamente reativada, tal como mencionado na Seção 4.3.1.

Durante o período de monitoramento da produção de H₂, alíquotas de 6 mL foram retiradas dos reatores para avaliar o consumo de carboidratos, o crescimento celular, bem como os subprodutos da fermentação. Essas amostras foram coletadas com o cuidado de não ultrapassar, ao final da amostragem, 10% do volume total dos reatores.

É imprescindível mencionar que o trabalho apresentado neste capítulo foi realizado em conjunto com o aluno de Iniciação Científica Renan Pachiega, o qual realizou os ensaios com a água residuária.

5.3.4 Monitoramento dos ensaios

5.3.4.1 Análises químicas

As análises químicas necessárias para a avaliação do consumo de carboidratos solúveis totais (CST) na água residuária, ajuste de pH e crescimento celular foram realizadas de acordo com os mesmos procedimentos descritos no item 4.3.5.1 do Capítulo II. A Demanda Química de Oxigênio (DQO) foi medida de acordo com as recomendações de métodos padrão (APHA, 2005).

5.3.4.2 Análises cromatográficas

No caso da vinhaça, o consumo de CST foi determinado por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) por este efluente apresentar cor, o que é um reflexo dos sólidos em suspensão (**Tabela 10**) e dos subprodutos insolúveis do processamento do etanol presentes neste resíduo que permaneceram após a filtração, impedindo assim a medida por método colorimétrico.

A medida por HPLC foi realizada em cromatógrafo LC-20AT (Shimadzu, Quioto, Japão), de acordo com a seguinte metodologia: método isocrático em estufa a 40 °C, com ácido acético 100% (10 mmol L⁻¹) como fase móvel, em fluxo de 0,8 mL min⁻¹. Utilizou-se uma coluna Shim-pack SCR-102H (7,9 mm x 30 cm) e um detector de índice de refração (Modelo RID-10A), ambos da Shimadzu (Quioto, Japão). Antes das medidas, as amostras foram filtradas em um filtro PVDF (Macherey-Nagel, Düren, Germany) com 0,45 µm de tamanho de poro.

A quantificação dos componentes gasosos presentes no biogás foi feita por meio do cromatógrafo gasoso TRACETM GC Ultra, Ultra Gas Chromatograph (Thermo Scientific, Rodano, Itália), utilizando-se o sistema TOGA e as condições experimentais descritas no item 4.3.5.2 do Capítulo II (subtítulo “Análises cromatográficas”).

A geração dos subprodutos orgânicos durante a produção de H₂ também foi monitorada por meio de cromatografia gasosa, em cromatógrafo GC-2010 Shimadzu (Shimadzu, Quioto, Japão), equipado com injetor do tipo PTV (*Programmable Temperature Vaporizing*) no modo split/splitless, amostrador automático CombiPAL AOC-5000 (CTC Analytics, Zwingen, Suíça) e detector FID de alta frequência, ajustado para 250 °C. A programação de temperatura do forno foi inicialmente de 45 °C por 1 min, seguido de rampa de aquecimento a 50 °C min⁻¹ até 250 °C, mantida a isoterma por 3 min. A coluna analítica utilizada foi a coluna RTX-1 (30 m x 0,32 mm x 3,0 µm; Restek, PA, EUA).

Foi utilizado hélio como gás de arraste, com fluxo de 1 mL min⁻¹. O preparo da amostra foi realizado pela adição de 1 g de NaCl num vial à 2,5 mL da solução a ser determinada, contendo 100 µL de H₂SO₄ (2M). A extração do *headspace* foi realizada durante 15 minutos, a 100 °C. Toda a programação e aquisição dos dados foi realizada pelo programa GCSolution versão 2.32.

5.3.5 Tratamento dos dados experimentais

Os dados referentes à geração de H₂ durante os ensaios anaeróbios em batelada com os efluentes citrícolas foram ajustados para a obtenção dos parâmetros P , R_m , e λ por meio da função Gompertz modificada (conforme expresso pela Equação 13 no item 4.3.6 do Capítulo II), usando o software Origin® 8.5.

5.3.6 Caracterização dos consórcios produtores de H₂

Após a realização dos ensaios, a biomassa celular resultante nos reatores anaeróbios foi separada por centrifugação (a 9000 rpm, por 10 minutos a 4 °C) e avaliada após coloração de Gram (MAINTINGUER et al., 2008), usando o microscópio óptico MotiC AE31, acoplado à câmera MotiCam 2000 (Ted Pella, Suécia) e software MOTIC *Images Plus* 2.0.

5.3.7 Perspectivas de reuso energético (PRE)

As perspectivas de reuso energético de cada efluente foram avaliadas por diferentes pontos de vista, a partir dos dados obtidos nos ensaios efetuados com 100% de efluente no substrato (W3 e V3). Subsequentemente, essas informações foram comparadas com a PRE obtida pela aplicação do lodo anaeróbio como inóculo em substrato sintético.

Estas abordagens foram realizadas levando-se em consideração o poder calorífico do H₂, igual a 284 kJ mol⁻¹ (ou 142 kJ g⁻¹) (REN et al., 2014), bem como os rendimentos obtidos: em mols de H₂ gerados por litro de substrato (PRE₁, Equação 16); por mol de CST consumido (PRE₂, Equação 17); por grama de DQO inicial (PRE₃, Equação 18).

$$PRE_1 = \left(\frac{\text{mol H}_2 \text{ produzido}}{\text{L de substrato}} \right) \times \left(\frac{\text{Quantidade de energia}}{\text{mol de H}_2} \right) \quad (16)$$

$$PRE_2 = \left(\frac{\text{mol H}_2 \text{ produzido}}{\text{mol de CTS consumido}} \right) \times \left(\frac{\text{Quantidade de energia}}{\text{mol de H}_2} \right) \quad (17)$$

$$PRE_3 = \left(\frac{\text{mol H}_2 \text{ produzido}}{\text{g de DQO inicial}} \right) \times \left(\frac{\text{Quantidade de energia}}{\text{mol de H}_2} \right) \quad (18)$$

5.4 Resultados e Discussão

5.4.1 Crescimento celular dos consórcios anaeróbios usando os efluentes como substratos

Os reatores operados com adições crescentes de água residuária e vinhaça apresentaram diferentes efeitos sobre o crescimento celular do inóculo. Observou-se um aumento no período de adaptação do inóculo à medida que aumentou-se de 50% (W1) para 100% (W3) a quantidade de água residuária adicionada ao substrato

No entanto, após superar o período de adaptação relativamente longo, este inóculo alcançou um crescimento celular cerca de duas vezes maior de W1 para W2 e W3, em menos de 40h de operação. Em comparação a estes ensaios, os ensaios realizados com a vinhaça apresentaram menor crescimento celular (**Tabela 11**).

Durante os ensaios com vinhaça, o inóculo demonstrou um desempenho semelhante no crescimento celular para todos os ensaios, apesar do longo período de estagnação quando a proporção deste efluente aumentou de 50% para 80% no substrato.

Os ensaios realizados com vinhaça apresentaram crescimento celular relativamente menor, quando comparados aos realizados conduzidos com águas residuárias. Esse fato, bem como a estagnação do ensaio V1 para o ensaio V2, devem-se provavelmente à presença de maiores quantidades de sólidos (SST e SS, **Tabela 10**), substâncias inorgânicas e uma variedade de compostos químicos recalcitrantes como fenóis, furfural e melanoidina, que estão inerentemente presentes na vinhaça.

Tabela 11 - Resultados obtidos durante os ensaios anaeróbios com os efluentes da indústria citrícola.

Parameters	Água residuária			Vinhaça		
	W1	W2	W3	V1	V2	V3
DQO de entrada (g L ⁻¹)	3,00 ± 0,07	5,40 ± 0,10	6,00 ± 0,30	5,30 ± 0,13	7,10 ± 0,21	6,70 ± 0,35
Tempo de operação (h)	90,0 ± 0,5	90,0 ± 0,5	90,0 ± 0,5	186,0 ± 0,5	186,0 ± 0,5	186,0 ± 0,5
Consumo de CST (%)	86,5 ± 2,2	88,0 ± 1,5	86,0 ± 3,5	100,0 ± 5,3	88,0 ± 4,2	68,0 ± 3,0
Crescimento celular (Abs 600) ^a	0,87 ± 0,08	1,76 ± 0,04	1,88 ± 0,04	1,10 ± 0,03	1,19 ± 0,08	1,05 ± 0,07
Período (h) ^a	48,0	35,0	37,0	41,5	24,0	18,5
RY (mmol H ₂ g ⁻¹ DQO) ^b	2,4	6,2	14,2	1,7	1,8	2,0
RY (mol H ₂ /mol CST) ^c	0,6 (14,0 %) ^d	1,3 (31,6 %) ^d	3,0 (73,2 %) ^d	0,3 (8,0 %) ^d	0,5 (13,0 %) ^d	0,7 (17,7%) ^d
P (mmol H ₂ L ⁻¹) ^e	7,3 ± 0,1	33,4 ± 0,4	85,3 ± 4,0	8,8 ± 0,2	12,7 ± 0,3	13,4 ± 0,5
Período (h) ^e	48,0	42,0	61,0	96,0	96,0	84,5
R _m (mmol L ⁻¹ h)	0,20 ± 0,1	3,7 ± 0,2	2,1 ± 0,1	0,22 ± 0,04	1,3 ± 0,2	0,32 ± 0,06
Fase lag (h)	0,0 ± 1,4	9,0 ± 0,3	9,7 ± 1,3	0,0 ± 1,2	15,5 ± 0,89	0,0 ± 0,6
R ²	0,99	0,99	0,99	0,97	0,98	0,97
pH final ^f	4,65 ± 0,08	4,64 ± 0,05	4,32 ± 0,03	5,49 ± 0,01	5,10 ± 0,10	5,19 ± 0,04

^a Maior crescimento celular

^b RH = Rendimento de H₂, considerando a DQO de entrada média em cada caso; usado para calcular PRE₃

^c RH = Rendimento de H₂, baseado no consumo médio de CST; usado para calcular PRE₂

^d RH (%) = Máxima produção de H₂ experimental em relação à teórica, calculada com base no consumo total de CST

^e Máxima produção de H₂, de acordo com o ajuste da função Gompertz modificada; usada para calcular PRE₁

^f pH medido ao final dos ensaios

Fonte: Autor.

A ausência de fase lag no ensaio V3 demonstrou uma melhora da capacidade de adaptação de inóculo depois de um longo período de estagnação, quando a proporção de vinhaça no substrato aumentou de 50% para 80%. Isto provavelmente deve-se à presença de sólidos solúveis, substâncias inorgânicas e uma grande variedade de compostos químicos recalcitrantes como fenóis, furfural, e melanoidina na vinhaça (LAZARO et al., 2014; MORAES; ZAIAT; BONOMI, 2015) e podem ser tóxicos para os consórcios anaeróbios, prejudicando seu crescimento.

No entanto, a ausência de uma fase *lag*, especialmente nos testes V1 e V3, sugere que os procedimentos de pré-tratamento, assim como as condições ambientais aplicadas aos testes anaeróbios (pH inicial, temperatura), foram adequados para promover a adaptação do inóculo tanto em baixa, quanto em alta concentração de vinhaça.

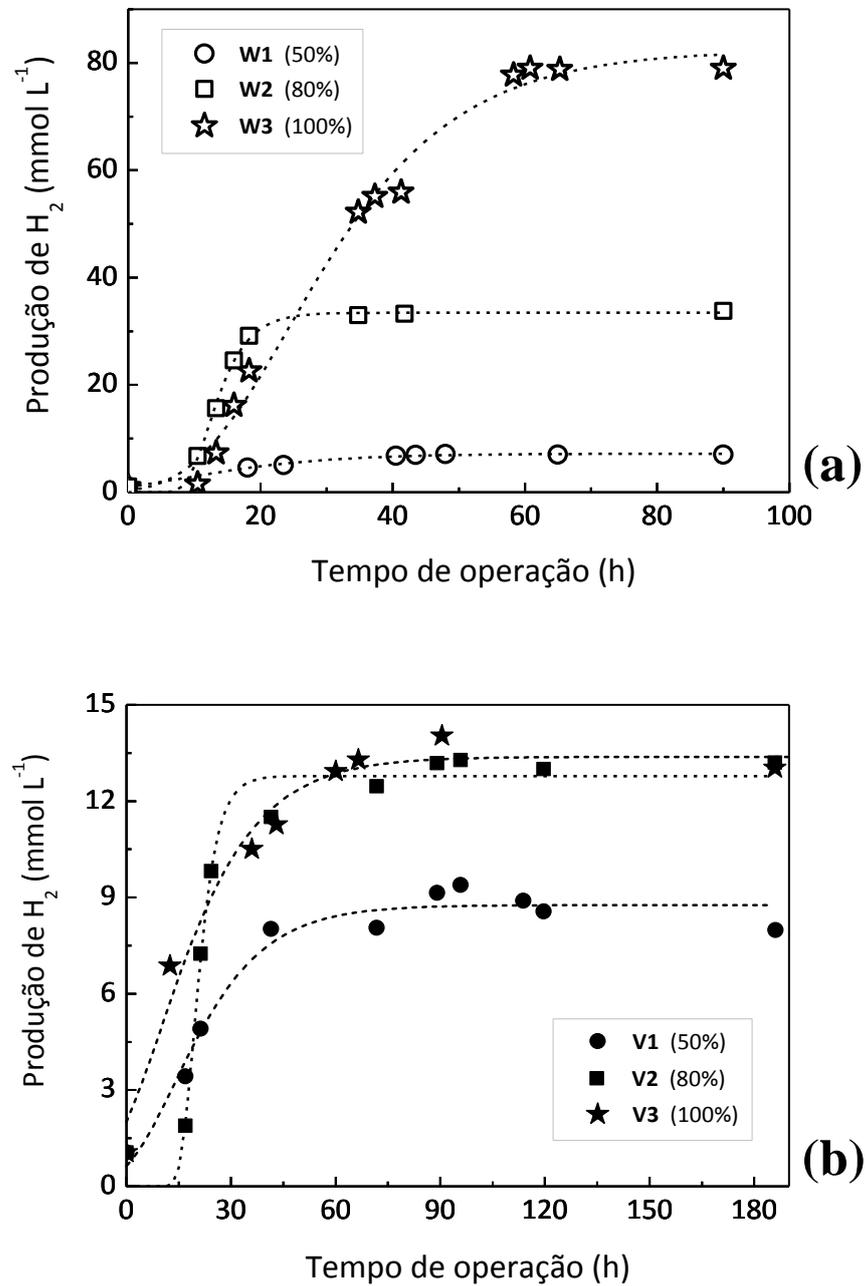
A heterogeneidade das culturas mistas presentes no lodo de esgoto é também um fator a ser levado em consideração ao se avaliar o crescimento celular do inóculo. Embora os reatores tenham sido inoculados com a mesma quantidade de biomassa, não é possível garantir que os consórcios anaeróbios enriquecidos apresentarão a mesma capacidade de adaptação, nem o mesmo desempenho de produção de H₂ em todos os ensaios.

5.4.2 Efeito da concentração de água residuária e vinhaça sobre a produção de H₂

Ambos os efluentes demonstraram ter potencial para a produção de hidrogênio, em todas as condições testadas. No entanto é interessante notar que, em cada caso, o aumento da concentração do efluente no substrato apresentou diferentes efeitos sobre a atividade dos consórcios bacterianos durante a produção de hidrogênio, como ilustrado na **Figura 30**.

Os reatores anaeróbios operados água residuária demonstraram um aumento na produção de hidrogênio com o aumento da concentração de água residuária no substrato (**Figura 30a, Tabela 11**), que variou de 7,3 para 33,4 e 85,3 mmol H₂ L⁻¹ para os testes de W1, W2 e W3, por um período de operação de 48h, 42h e 61h, respectivamente. Na prática, isto representa um aumento de 11,7 vezes na produção de hidrogênio quando a concentração de água residuária no substrato aumentou de 50 para 100%.

Figura 30 - Produção de hidrogênio durante a operação dos reatores anaeróbios preenchidos com diferentes concentrações de **(a)** água residuária (W1: 50%; W2: 80%; W3: 100%) e **(b)** vinhaça (V1: 50%; V2: 80%; V3: 100%).



Fonte: Autor.

Estes resultados confirmam que a água residuária citrícola não exerceu um efeito inibitório sobre os consórcios bacterianos produtores de H₂, presentes no inóculo testado.

Pelo contrário, em vez de inibitória, a composição da águas residuária provou ser altamente favorável à produção fermentativa deste biogás.

Levando-se em consideração os reatores operados com vinhaça, pode-se dizer que a produção de hidrogênio também acompanhou o aumento da concentração deste efluente no substrato, no entanto, em uma proporção inferior à observada nos ensaios com a água residuária. Nesse caso, o aumento na produção de H_2 foi de apenas 1,5 vezes do ensaio V1 para o V3 (**Tabela 11**).

Além disso, é interessante destacar que os ensaios V2 e V3 exibiram desempenhos muito semelhantes, inclusive quanto ao período para alcançar a máxima produção (96 h), conforme ilustrado na **Figura 30b**.

Em relação ao rendimento da produção de H_2 (RH) durante os ensaios, os valores obtidos são muito significativos quando comparados à outros estudos desenvolvidos com uma grande variedade de água residuárias, sob condições operacionais semelhantes (**Tabela 12**). Lazaro et al. (2014) obtiveram o máximo RH de 2,23 mmol H_2 g⁻¹ DQO, empregando consórcios anaeróbios mesófilos provenientes de lodo granular (reatores RAFA) e vinhaça de cana de açúcar como substrato. Estes resultados estão próximos aos obtidos no presente estudo para a vinhaça citrícola, mas são 6,4 vezes inferiores ao RH obtido com a água residuária.

Deve-se destacar que a produção de hidrogênio por meio da vinhaça citrícola apresentou um rendimento mais elevado quando comparada a outros efluentes, tais como água residuária sintética (MOHAN et al., 2007), doméstica, de confeitaria (VAN GINKEL; OH; LOGAN, 2005) e até mesmo com outros tipos de vinhaça de cana de açúcar, segundo reportado por Peixoto et al. (2012).

Ren et al. (2014) avaliaram o potencial para a geração de hidrogênio, empregando uma cultura pura (B49) e um efluente sintético de alta carga como substrato. Os autores obtiveram um RH mais elevado que o obtido com a vinhaça citrícola no presente estudo.

Tabela 12 - Estudo comparativo da produção de H₂ utilizando-se diferentes efluentes como substrato, em reatores anaeróbios operados em batelada (sob condições mesofílicas: 25 a 37 °C).

Tipo	Inóculo		DQO inicial (g L ⁻¹)	RH* (mmol H ₂ g ⁻¹ DQO inicial)	Referência
	Origem	Efluente			
<i>Lodo ativado</i>	Efluente doméstico	Produção de azeite ^a	68,1	0,54	Lin et al. (2012)
<i>Lodo anaeróbio (leito fixo)</i>	Efluente sintético	Vinhaça de cana de açúcar	0,37	0,7 ^b	Peixoto et al. (2012)
<i>Culturas mistas anaeróbias</i>	Efluente químico	Sintético + esgoto doméstico ^c	4,5 ^d	0,71	Mohan et al. (2007)
<i>Consórcio anaeróbio</i>	Solo	Confeitaria B ^e	10,0	0,8 ^f	Van Ginkel, Oh e Logan (2005)
		Doméstico ^e	6,2	1,57 ^f	
		Processamento de maçãs ^e	9,0	3,14 ^f	
		Processamento de batatas ^e	10,5	5,5 ^f	
<i>Lodo granular anaeróbio (UASB)</i>	Abatedouro de aves	Vinhaça de cana de açúcar	7,1	2,23	Lazaro et al. (2014)
<i>Lodo granular anaeróbio (UASB)</i>	Efluente da produção de citrato	Cervejaria ^g	6,05	6,04	Shi et al. (2010)
<i>Cultura pura (B49)</i>	Lodo ativado anaeróbio	Sintético (glicose)	15,4	6,52 ^b	Ren et al. (2014)

Tabela 12- continuação

Inóculo		Efluente	DQO inicial (g L ⁻¹)	RH* (mmol H ₂ g ⁻¹ DQO inicial)	Referência
Tipo	Origem				
<i>Lodo anaeróbio (leito fixo)</i>	Efluente sintético	Esgoto doméstico	0,25 ^h	6,01	Fernandes et al. (2010)
		Beneficiamento de glicerina	0,25 ^h	6,03	
		Vinhaça de cana de açúcar	0,25 ^h	25,0	
<i>Lodo granular anaeróbio (LG)</i>	Efluente sanitário municipal (esgoto)	Vinhaça citrícola	6,7	2,0	<u>Presente</u> <u>trabalho</u>
		Água residuária citrícola	6,0	14,2	

* RH: Rendimento na produção de H₂

a, c, e, g: pH inicial ajustado para 6,8, 5,0, 6,1 e 5,95 respectivamente

b: Os dados foram calculados considerando-se a DQO inicial reportada pelos respectivos autores e a conversão de mL para mmol de H₂ foi realizada de acordo com a equação: $pV=nRT$; nas CNTP (25 °C e 1 atm).

d, h: Assumindo que este valor trata-se da DQO inicial, tendo em vista que os autores não o especificaram como tal.

e: Considerando que nenhuma suplementação de nutrientes ocorreu, assim como no presente estudo.

f: A conversão de mL para mmol H₂ foi realizada de acordo com a equação: $pV=nRT$ (37 °C e 1 atm), considerando os valores de RH informados pelos autores.

Fonte: Autor.

Por outro lado, considerando a produção de H₂ por meio da água residuária (W3), os valores relatados foram 2,0 vezes inferiores. A mesma relação é válida quando se observa os RH obtidos por outros pesquisadores que empregaram efluentes industriais como o de processamento de batata, de confeitaria (VAN GINKEL; OH; LOGAN, 2005), de cervejaria (SHI et al., 2010), bem como de efluente sanitário, efluente do beneficiamento de glicerina (FERNANDES et al., 2010) e até mesmo de efluente sintético (REN et al.,

2014), no qual são controladas as características nutricionais para o melhor desempenho dos consórcios produtores de H₂.

O desempenho relativamente elevado da água residuária citrícola, de acordo com tais parâmetros, pode ser atribuído não somente às condições de enriquecimento celular aplicadas ao inóculo, como também à presença de micro e macronutrientes neste efluente. Isto porque, conforme citado anteriormente, este representativo de todo o processo de beneficiamento das frutas citricas desenvolvido na unidade produtora.

Os principais nutrientes presentes na laranja são K, Ca, Mg, B, Fe e Zn, cujas concentrações variam durante o desenvolvimento da fruta e dependem de fatores sazonais e genéticos (STOREY; TREEBY, 2000). Estes nutrientes afetam significativamente a produção de H₂ realizada através de lodo de esgoto anaeróbio, sendo Mg, Zn e Fe os mais importantes (LIN; LAY, 2005).

Por outro lado, como a vinhaça é composta por uma grande variedade de compostos químicos, estes podem causar efeito tóxico no crescimento celular e na atividade metabólica e, portanto, podem suprimir o desempenho da produção de H₂. A magnitude destes impactos depende tanto da concentração destas substâncias inibitórias, quanto da tolerância dos microrganismos a elas (KUMAR et al., 2015).

Em geral, os dados apresentados demonstram a falta de tendência no RH, mesmo quando se emprega o mesmo tipo de efluente como substrato para o processo fermentativo. Como pode ser visto na **Tabela 12** quando a vinhaça de cana de açúcar é utilizada como substrato, o RH varia 0,7 a 25,0 mmol H₂ g⁻¹ DQO inicial, o que representa um aumento de até 36 vezes.

Van Ginkel e Logan (2005a) observaram que o rendimento global da produção de H₂ é uma função (inversamente proporcional) da carga orgânica do substrato, uma vez que eles alcançaram RH mais elevados (2,8 mol H₂ mol⁻¹ glicose), aplicando menor concentração de glicose (2,5 g COD L⁻¹) e um inóculo termicamente tratado proveniente de solo. Os autores também afirmaram que a concentração de glicose exerce maior efeito sobre o RH que o tempo de retenção hidráulica (TRH), o qual é mais expressivo para valores inferiores a 10 g L⁻¹. De acordo com eles, concentrações elevadas de açúcar podem levar à inibição da produção de H₂, afirmação suportada por Mohan et al. (2007).

Maintinguer et al. (2008) relataram um efeito semelhante sobre a produção de hidrogênio, empregando meio de cultivo sintético à base de sacarose e lodo granular obtido de reatores RAFA empregados para o tratamento de água residuária de suinocultura. Os autores atribuíram à inibição do inóculo a queda no RH, observada após o aumento da concentração de sacarose no substrato de $1,8 \text{ g L}^{-1}$ para $4,1 \text{ g L}^{-1}$. De fato, Fernandes et al. (2010) obtiveram um grande desempenho na produção de H_2 , para todos os efluentes avaliados, trabalhando com uma carga orgânica baixa.

No entanto, observando-se a **Tabela 12** torna-se claro que isto não é uma regra. Na literatura relacionada, encontra-se informações que demonstram a obtenção de baixos RH utilizando-se baixa carga orgânica (DQO) (PEIXOTO et al., 2012), assim como altos RH a partir de substratos com alta carga orgânica (REN et al., 2014; SHI et al., 2010; VAN GINKEL; OH; LOGAN, 2005).

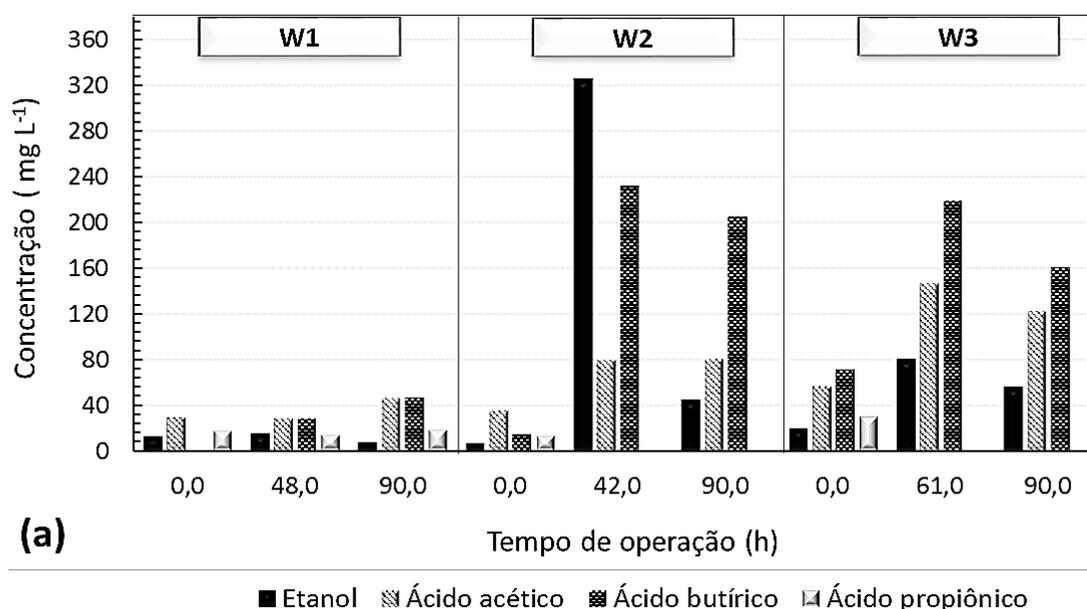
Além disso, testando diferentes efluentes industriais e águas residuárias domésticas, Van Ginkel, Oh e Logan (2005) concluíram que a quantidade de H_2 produzido por litro de cada efluente alimentício testado variou amplamente sob as condições operacionais adotadas, a qual, diga-se de passagem, também não foi dependente da DQO inicial do efluente. Portanto, tais resultados elucidam a falta de um consenso quanto às condições experimentais ótimas para o alcance do máximo RH, quando se emprega culturas mistas como inóculo e, especialmente, substratos complexos.

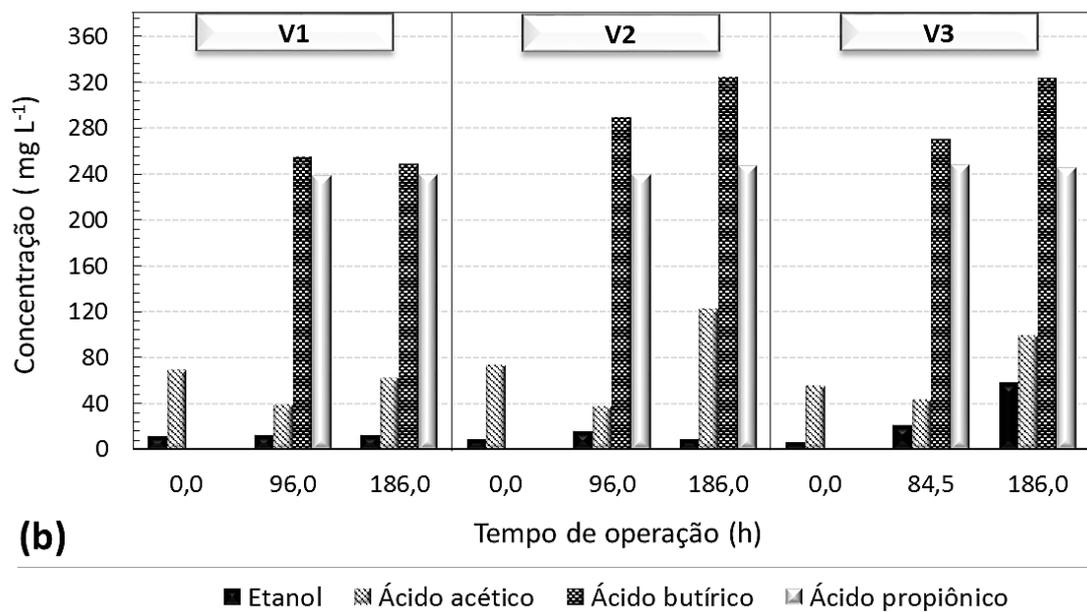
Sendo assim, quando se deseja propor a aplicação de qualquer resíduo como matriz energética é essencial que se faça uma avaliação prévia das condições ótimas para o desenvolvimento do processo de conversão escolhido. No caso da digestão anaeróbia na ausência de luz, fatores tais como: configuração do reator, composição do substrato, temperatura, pH, período de fermentação, carga orgânica do substrato, tipo de inóculo escolhido e processo de pré-tratamento pelo qual este é submetido (HU et al., 2013) têm papel determinante. Particularmente estes dois últimos, são fatores vitais para garantir uma produção de H_2 eficiente (MOHAN et al., 2007).

5.4.3 Principais subprodutos e vias metabólicas da produção de H₂ por meio dos efluentes da indústria citrícola

Os principais subprodutos gerados durante a operação de reatores anaeróbios foram os ácidos acético, butírico e ácido propiônico, além do etanol. É interessante notar que os ensaios realizados com a água residuária (**Figura 31a**) não apresentaram perfis, quanto aos metabólitos gerados. Em outras palavras, o aumento da concentração de água residuária no substrato leva à ocorrência de diferentes vias metabólicas de produção de H₂, com o inóculo testado; entretanto todas apresentaram rendimentos elevados. Este comportamento foi diferente do observado para a vinhaça citrícola, no qual o aumento na concentração deste resíduo ao substrato parece não ter alterado as vias metabólicas de produção de H₂ (**Figura 31b**).

Figura 31 - Principais subprodutos obtidos durante a produção biológica de H₂ a partir de **(a)** água residuária (W1: 50%; W2: 80%; W3: 100%) e **(b)** vinhaça (V1: 50%; V2: 80%; V3: 100%), determinados no início, no ponto máximo de H₂ e no final dos testes.





Fonte: Autor.

A **Tabela 13** resume as principais vias metabólicas envolvidas na produção de H₂ durante os ensaios água residuária e vinhaça como substratos. Estas foram propostas levando-se em consideração: 1) a relação entre os subprodutos gerados (**Figura 31a e b**), 2) a evolução de H₂, o que inclui tanto produção, quanto o consumo deste gás (**Figura 30a e b**) e 3) o consumo de CST (**Tabela 11**), em dois períodos distintos dos ensaios: do início até o momento onde se atingiu a máxima produção de H₂ e, deste ponto, até o final do ensaio.

Tabela 13 - Vias metabólicas envolvidas na produção de H₂ durante os ensaios com a água residuária e a vinhaça.

Ensaio	Parâmetros avaliados	Período			Reação*
		Início	Produção máxima de H ₂	Fim	
Água residuária					
W1	Tempo de operação (h)	0	48	90	
	Vias metabólicas	<u>HBt - produção (28,5 mg L⁻¹)</u> $C_6H_{12}O_6 \rightarrow CH_3(CH_2)_2COOH + 2CO_2 + 2H_2$		<u>HBt - produção (18,2 mg L⁻¹)</u>	(6) **
				<u>HAc - produção (17,0 mg L⁻¹)</u> $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COOH + 2CO_2 + 4H_2$	(7)
	Evolução de H ₂ CST (%) ^a	Produção (7,3 mmol L ⁻¹) 86,5		Estabilização -	
W2	Tempo de operação (h)	0	42	90	
	Vias metabólicas	<u>HBt - produção (217,0 mg L⁻¹)</u> $C_6H_{12}O_6 \rightarrow CH_3(CH_2)_2COOH + 2CO_2 + 2H_2$		<u>HBt - produção (217,0 mg L⁻¹)</u>	(6) **
				<u>HAc - produção (43,5 mg L⁻¹)</u> $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COOH + 2CO_2 + 4H_2$	(7)
	Evolução de H ₂ CST (%) ^a	Produção (33,4 mmol L ⁻¹) 88,0		Estabilização -	
W3	Tempo de operação (h)	0	61	90	
	Vias metabólicas	<u>HBt - produção (147,3 mg L⁻¹)</u> $C_6H_{12}O_6 \rightarrow CH_3(CH_2)_2COOH + 2CO_2 + 2H_2$		<u>HBt - produção (147,3 mg L⁻¹)</u>	(6) **
				<u>HAc - produção (89,0 mg L⁻¹)</u> $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COOH + 2CO_2 + 4H_2$	(7)
				<u>HPr - consumo (30,0 mg L⁻¹)</u>	(8)

	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 3\text{H}_2 + \text{CO}_2$	
		<u>HAc - degradação (24,4 mg L⁻¹)</u> (9) $\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_2 + 2\text{CO}_2$
Evolução de H ₂ CST (%) ^a	Produção (85,3 mmol L ⁻¹) 86,5	Estabilização -

Tabela 13 - continuação

Ensaio	Parâmetros avaliados	Período			Reação*
		Início	Produção máxima de H ₂	Fim	
Vinhaça					
	Tempo de operação (h)	0	96	186	
V1	Vias metabólicas	<u>HBt - produção (255,0 mg L⁻¹)</u>			(6) **
		$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH} + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2$			
		<u>HPr - produção (238,0 mg L⁻¹)</u>			(10)
		$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O}$			
		<u>HAc - degradação (30,0 mg L⁻¹)</u>			(9)
		$\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_2 + 2\text{CO}_2$			
	Evolução de H ₂ CST (%) ^a	Produção (8,8 mmol L ⁻¹) 100,0		Estabilização -	
	Tempo de operação (h)	0	96	186	
V2	Vias metabólicas	<u>HBt - produção (289,0 mg L⁻¹)</u>			(6) **
		$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH} + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2$			
		<u>HPr - produção (239,0 mg L⁻¹)</u>			(10)
		$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O}$			

		<u>HAc - degradação (36,0 mg L⁻¹)</u> $\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_2 + 2\text{CO}_2$	(9)
		<u>HBt - produção (35,0 mg L⁻¹)</u> $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH} + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2$	(6)
		<u>HAc - produção (85,0 mg L⁻¹) (<i>Homoacetogênese</i>)</u> $4\text{H}_2 + 2\text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O}$	(11)
	Evolução de H ₂	Produção (12,7 mmol L ⁻¹)	Consumo (3,5 mmol L ⁻¹)
	CST (%) ^a	88,0	12,0
	Tempo de operação (h)	0 85,4	186
V3	Vias metabólicas	<u>HBt - produção (270,0 mg L⁻¹)</u> $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH} + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2$	(6) **
		<u>HPr - produção (36,0 mg L⁻¹)</u> $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O}$	(10)
		<u>HBt - produção (53,0 mg L⁻¹)</u> $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH} + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2$	(6)
		<u>HAc - produção (56,0 mg L⁻¹) (<i>Homoacetogênese</i>)</u> $4\text{H}_2 + 2\text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O}$	(11)
	Evolução de H ₂	Produção (13,4 mmol L ⁻¹)	Consumo (3,5 mmol L ⁻¹)
	CST (%) ^a	68,0	32,0

^a Consumo de CST (carboidratos solúveis totais)

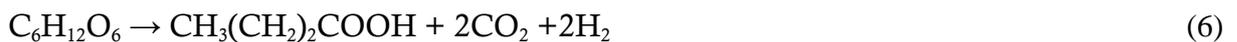
* Apresentado em ordem decrescente de produção, de acordo com a Figura 20.

** Principal via metabólica para a produção de H₂ no ensaio considerado.

Fonte: Autor.

De acordo com Liu, I.-C. et al. (2011), as vias metabólicas de produção de H₂ que estão comumente associadas às espécies de *Clostridium* convertem glicose em AOV ou álcoois a partir da descarboxilação do piruvato em acetil-CoA, com a transferência de elétrons da ferredoxina para os prótons, a qual é catalisada pela enzima hidrogenase. Este mecanismo geralmente envolve a produção de ácido acético (HAc), ácido butírico (HBt) e etanol (EtOH) como principais subprodutos solúveis, dependendo das condições ambientais, da composição do substrato e dos consórcios bacterianos presentes no inóculo.

Considerando os ensaios realizados com menor concentração de água residuária (W1), HBt foi o principal subproduto gerado (47,0 mg L⁻¹), alcançando 61% da quantidade total de subprodutos solúveis gerados (76,3 mg L⁻¹). Tais resultados justificam o menor RH obtido para este efluente. A via metabólica de produção de H₂ através da geração de HBt pode ser expressa de acordo com a reação (6).



Como pode ser observado na **Figura 31a**, o EtOH foi gerado somente nos ensaios W2 e W3 até o ponto de máxima produção de hidrogênio. Sobretudo no ensaio W2, a produção deste álcool foi notável (318,0 mg L⁻¹), correspondendo a 55% do total produzido durante o mesmo período. A produção de etanol neste caso provavelmente se deu a partir do consumo dos carboidratos presentes no efluente, de acordo com a reação (5), e não pelo consumo de H₂, tendo em vista que a produção de H₂ só aumentou neste período alcançando um valor bastante alto (33,4 mmol H₂ L⁻¹) a julgar pelo tipo de substrato empregado, conforme **Tabela 12**.

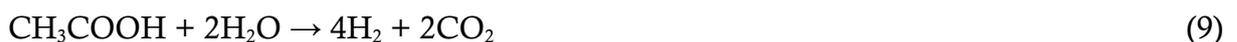
Além disso, verificou-se que o ácido butírico foi o segundo subproduto gerado em maior quantidade no ensaio W2 (217,0 mg L⁻¹) e o principal subproduto do ensaio W3 (147,0 mg L⁻¹). Concomitantemente à geração de tais metabólitos, houve consumo do ácido propiônico originalmente presente no efluente, em ambos os ensaios citados.

Sob condições mesofílicas, uma produção eficiente de hidrogênio é obtida por meio da produção conjunta de HBt e HAc, conforme mencionado anteriormente no Capítulo II. Uma produção mais elevada de HAc está correlacionada à dominância de bactérias anaeróbias facultativas, enquanto a conversão de glicose a HBt é uma característica particularmente atribuída a bactérias estritamente anaeróbias (NATH; DAS, 2004).

Quando 100% de água residuária foi aplicada ao substrato, a produção de HAc aumentou de 17,0 mg L⁻¹ (W1) para 89,0 mg L⁻¹ (W3), o que certamente pode ter contribuído para o aumento observado na produção de H₂ (**Figura 30a**), haja visto que proporciona o máximo RH por mol de glicose (ou frutose) consumido, tal qual representado pela reação (7) (ANGENENT et al., 2004; DAS; VEZIROGLU, 2008; HAWKES et al., 2007; SAADY, 2013). A quantidade total de subprodutos gerados (HBt + HAc) foi de 76,3, 287,0 e 261,0 mg L⁻¹ nos ensaios W1, W2 e W3, respectivamente.



Em relação ao ensaio W3, a produção elevada de H₂ pode ser devido não somente à ocorrência conjunta de vias metabólicas como as que levam à produção de HAc e HBt, mas também à via acetogênica (SAADY, 2013) responsável pelo consumo de 30,0 mg L⁻¹ de ácido propiônico (HPr) (reação 8), assim como pela degradação sintrófica de HAc (24,4 mg L⁻¹), que ocorre segundo a reação (9) (ANGENENT et al., 2004; GUO et al., 2010). Estas proposições estão embasadas nos dados referentes à produção de H₂ (**Figura 30**) e na distribuição de metabólitos ao longo do ensaio considerado (**Figura 31**).



Sintrofia pode ser definida como uma estreita associação entre microrganismos ou um conjunto de microrganismos, visando à cooperação metabólica para viabilizar seu crescimento em substratos e condições nutricionais onde há restrições energéticas e, portanto, sob as quais não seria possível o desenvolvimento destes isoladamente. Sendo assim, a sintrofia representa uma relação metabólica mutualística, ou seja, obrigatória, e estável a longo prazo, na qual os benefícios vêm, frequentemente, às custas de um crescimento mais lento (MORRIS et al., 2013). Conforme exibido na **Tabela 11**, os ensaios com maiores concentração de água residuária demonstraram crescimento mais lento dos consórcios produtores de H₂, representados por maiores períodos de fase lag.

O consumo de 1,0 mol de HPr leva à geração de 3,0 mols de H₂, enquanto a oxidação de HAc rende 4,0 mols de H₂. Bactérias acetogênicas podem converter AOV e

álcoois em HAc, durante o seu crescimento heterotrófico em diferentes tipos de substratos. Em culturas anaeróbias mistas, as associações sintróficas podem seguir muitas vias metabólicas, desde que estas sejam termodinamicamente favoráveis (SAADY, 2013).

Nos reatores anaeróbios alimentados com vinhaça, a produção de H₂ ocorreu principalmente através da via metabólica de produção de HBt (reação 6; **Figura 31b**). No entanto, a produção conjunta de HPr (reação 10) pode explicar o RH inferior ao obtido nos ensaios com água residuária, uma vez que a produção deste ácido ocorre a partir do consumo de hidrogênio.



O mecanismo de acúmulo do HPr ainda não está claramente elucidado, mas pode ser atribuído a diversos motivos, incluindo a sobrecarga de substrato na fase inicial de operação do reator, a alta pressão parcial de hidrogênio no biogás, bem como pela transição entre as espécies dominantes nas populações acidogênicas, devido às condições de estresse causadas pela instabilidade do meio (SIVAGURUNATHAN; SHEN; LIN, 2014).

No substrato, o acúmulo de partes não dissociadas dos metabólitos solúveis pode perturbar o equilíbrio fisiológico da célula bacteriana e, assim, inibir a atividade fermentativa de produção de H₂ (WANG et al., 2008), causando uma mudança no metabolismo dos microrganismos acidogênicos da produção de HAc para a produção de HPr, HBt, lactato e álcoois, chamada de solventogênese (DE GIOANNIS et al., 2013; GUO et al., 2010; HAWKES et al., 2007; SAADY, 2013). A solventogênese usualmente ocorre na fase estacionária do crescimento, após o evento principal de produção de H₂, durante o crescimento exponencial dos *Clostridia*.

Wang et al. (2008) relataram que este efeito inibitório sobre a fermentação da glicose por culturas mistas é mais forte na presença de HAc, HPr, e HBt que na presença de EtOH. De acordo com Guo et al. (2010), o acúmulo de AOV é o principal fator para a ocorrência do processo de solventogênese, em vez do aumento da pressão parcial de H₂.

Contudo, se a produção de HBt torna-se excessiva, seu efeito inibidor é maior que o exercido pelo HAc, em um ambiente saturado de H₂ (VAN GINKEL; LOGAN, 2005b). Estes compostos estavam presentes originalmente nos efluentes avaliados (**Figura 31a e b**),

mas a produção excessiva de EtOH (W2) com a água residuária e de HPr com a vinhaça parece, portanto, ser um resultado do acúmulo de HBt, haja visto que este foi o principal metabólito produzido em tais ensaios.

Nos ensaios V2 e V3 a produção de HBt aumentou de 35,0 mg L⁻¹ e 53,0 mg L⁻¹, respectivamente, juntamente com o consumo da quantidade de CST remanescente (**Tabela 13**), após o ponto de máxima produção de H₂. Era de se esperar que houvesse maior produção de H₂, conforme a reação (6). Em contraste, o nível de H₂ no biogás caiu cerca de 3,5 mmols, até ao final de ambos os ensaios. Esta discordância pode estar relacionada ao processo de homoacetogênese (reação 11), em que microrganismos acetogênicos autotróficos (homoacetogênicos) consomem CO₂ e H₂ para formar HAc (SAADY, 2013).



A ocorrência de homoacetogênese é sugerida também com base na produção adicional de 85,0 e 56,0 mg L⁻¹ de HAc, respectivamente, nos ensaios V2 e V3. Sendo assim, o H₂ produzido com a formação de HBt possivelmente foi consumido nesse processo. De fato, o desempenho muito semelhante dos consórcios anaeróbios durante os ensaios V2 e V3, se refletiu claramente nos RH obtidos (**Tabela 11**).

A homoacetogênese é um processo muito comum durante a fermentação na ausência de luz, consumindo cerca de 11% do RH global, em ensaios operados em batelada. Sob condições de estresse, as bactérias acetogênicas alteram seu metabolismo para o crescimento autotrófico a fim de minimizar o efeito inibitório, tornando-se homoacetogênicas. Todavia, nem todos os microrganismos acetogênicos têm essa capacidade trófica. A diversidade, versatilidade metabólica e o crescimento rápido dos homoacetogênicos são particularidades que proporcionam o desenvolvimento destes sob diversos ambientes anaeróbios e condições operacionais. *Clostridium* e *Acetobacterium* são os gêneros mais comuns de homoacetogênicos (SAADY, 2013).

A troca de produtos metabólicos pode ocorrer em uma ampla variedade de ambientes. Em condições aeróbias, a sintrofia não é necessária, haja visto que o oxigênio está disponível como aceptor de elétrons, proporcionando maior rendimento energético ao metabolismo. Por outro lado, em ambiente anaeróbio, as relações mutualísticas entre os

microrganismos se fazem necessárias a fim de degradar substratos complexos, tornando a energia armazenada biodisponível.

Além disso, a ocorrência deste fenômeno é mais comum em culturas mistas, haja visto que em culturas puras o número de organismos sintróficos é muito mais limitado (MORRIS et al., 2013). O hidrogênio molecular é facilmente “trocado” entre os microrganismos de um consórcio anaeróbico por se tratar de uma molécula pequena, de fácil difusão em processos metabólicos, além de ser um poderoso doador de elétrons em condições anaeróbias.

A ocorrência de homoacetogênese também foi reportada durante a produção de H_2 a partir de vinhaça de cana de açúcar, para a digestão anaeróbia realizada tanto em condições mesofílicas (LAZARO et al., 2014), quanto termofílicas (LUO et al., 2010; SANTOS et al., 2014). Empregando uma cepa isolada, Lazaro et al. (2014) observaram maior geração de HAc associada ao baixo RH, a qual descobriram posteriormente estar intimamente relacionada à presença de *Clostridium carboxidivorans*, um conhecido microrganismo homoacetogênico.

É plausível argumentar que a produção de H_2 , por ambos os efluentes aqui avaliados se deu por meio da via metabólica de produção de HBt, com o rendimento máximo teórico de $2,0 \text{ mol } H_2 \text{ mol}^{-1}$ de glicose. Não obstante, as reações de consumo de H_2 determinaram o baixo RH no balanço final do processo de fermentação empregando a vinhaça.

Neste caso, as etapas de pré-tratamento do inóculo não foram capazes de evitar a presença de bactérias homoacetogênicas, cuja atividade foi favorecida posteriormente pelo acúmulo de metabólitos ácidos solúveis, originados durante o processo fermentativo de produção de H_2 , levando à queda no rendimento com a vinhaça, em relação aos ensaios realizados com a água residuária.

Assim, o processo de produção de H_2 a partir de uma cultura mista, como o lodo de esgoto, depende do co-metabolismo de todo o consórcio bacteriano e não somente dos microrganismos produtores de H_2 (HAWKES et al., 2007). Logo, a compreensão das relações metabólicas existentes neste consórcio certamente pode contribuir para a melhora no desempenho do processo fermentativo.

A quantidade total de subprodutos gerados (em mg L⁻¹) nos ensaios com concentrações crescentes de vinhaça foi da ordem de 6,3, 2,2 e 2,5 vezes mais elevadas que os respectivos ensaios com água residuária. Como discutido anteriormente, o acúmulo de tais compostos pode ser responsável pela inibição dos microrganismos produtores de H₂ e serve de impulso para a atividade dos homoacetogênicos, afetando tanto o crescimento celular, quanto a produção de H₂ no sistema.

Kawagoshi et al. (2005) afirmaram que o pH afeta consideravelmente a produção de hidrogênio e, do mesmo modo, pode causar uma transição no metabolismo do consórcio bacteriano. No entanto, tornou-se claro que as diferenças observadas nos RH não estavam associadas ao pH do meio de cultura, uma vez que a maior alteração de pH foi verificada ao final do ensaio W3 (**Tabela 11**), no qual, à propósito, alcançou-se o RH mais elevado. Por outro lado, apesar de RH mais baixos, o pH do meio de cultura permaneceu praticamente inalterado nos ensaios com vinhaça.

De acordo com Khanal et al. (2004), com a adaptação às condições ambientais impostas, tais como o pH, os consórcios bacterianos começaram a produzir H₂ a uma taxa moderada, na qual os AOV são produzidos em concentrações insuficientes para causar o esgotamento da capacidade tamponante do meio e, portanto, são incapazes de exercer quaisquer efeitos inibitórios. Neste contexto, a atividade dos produtores de H₂ poderia ser prolongada em ambiente relativamente consistente.

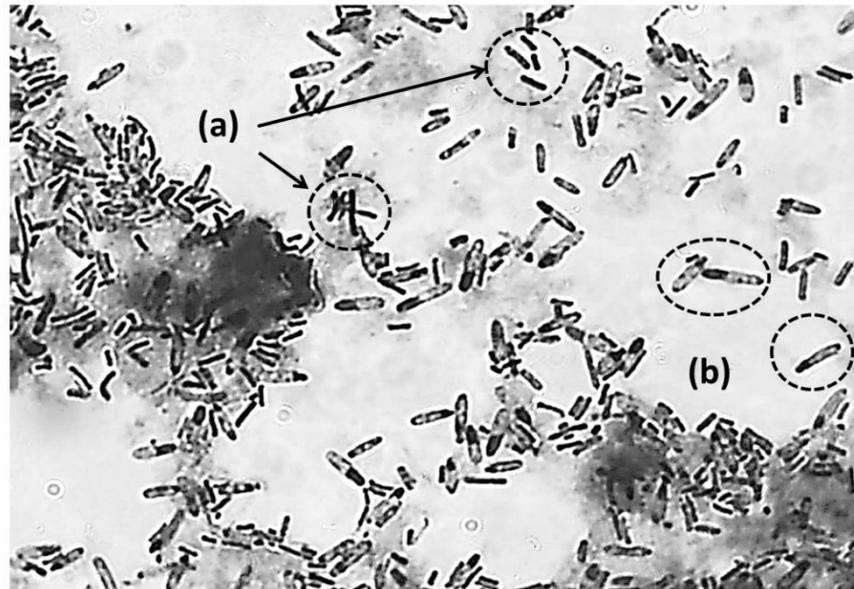
5.4.4 Morfologia dos consórcios produtores de H₂

A caracterização microscópica da biomassa resultante após os ensaios anaeróbios, exibida na **Figura 32**, revelou a predominância de bacilos gram-positivos e bacilos com endósporos nos consórcios anaeróbios utilizados para a produção de hidrogênio a partir de ambos os resíduos. Estas morfologias são características de bactérias produtoras de H₂, principalmente no caso das espécies de *Clostridium*, que são altamente eficientes para esta finalidade (LAZARO et al., 2014, LIN et al., 2012 e MAINTINGUER et al., 2015).

De acordo com Kapdan e Kargi (2006), que discutiram sobre a diversidade microbiana dos lodos empregados para a produção mesofílica de H₂, as espécies *Clostridia* são dominantes e podem ser facilmente obtidas após o tratamento térmico desta matriz.

Isso se deve à sua capacidade de formar esporos nestas condições adversas, o qual pode ser posteriormente reativado, quando as condições ambientais se tornam adequadas a sua atividade.

Figura 32 - Análise microscópica após coloração de Gram das bactérias anaeróbias empregadas para a produção de H_2 , com ênfase à presença de (a) bacilos e (b) bacilos com endósporos.



Fonte: Autor.

Dadas as considerações acima, as condições de pré-tratamento aplicadas foram adequadas para proporcionar a inatividade das arqueias metanogênicas, selecionando os consórcios produtores de H_2 . Os procedimentos preliminares de enriquecimento celular e adaptação mostraram-se vantajosos, tendo favorecido o crescimento dos consórcios em todos os substratos, o alcance de altas taxas de produção de H_2 e, principalmente, elevados rendimentos, em especial no caso da água residuária.

No entanto, ensaios complementares de isolamento e identificação devem ser realizados a fim de elucidar a diversidade de organismos envolvidos no processo de produção de H_2 a partir destes substratos reais, tal qual sugerido pelas vias metabólicas observadas.

5.4.5 Remoção de DQO nos efluentes citrícolas

A DQO inicial dos ensaios não foi proporcional ao aumento da concentração de ambos os resíduos (**Tabela 11**), o que pode ser devido à contribuição de todos os compostos presentes no meio sintético, adicionados para complementar o substrato na proporção adequada.

A concentração de matéria orgânica total (expressa como DQO) manteve-se praticamente constante após os testes com água residuária e alcançou a remoção máxima de 41% com vinhaça (V1). Tal fato já era esperado, uma vez que os CST presentes inicialmente nos efluentes foram convertidos em AOV e EtOH durante o processo fermentativo de produção de H₂, contribuindo para este saldo final de DQO.

Esta baixa eficiência de remoção de DQO, ao invés de ser um problema, pode representar uma estratégia para melhorar a mitigação dos efluentes industriais por meio de um processo fermentativo sequencial, composto por duas etapas. Neste caso, o efluente da etapa acidogênica, composto principalmente de AOV e álcoois, serviria de substrato para a etapa seguinte, em que seria possível realizar a geração de metano (PEIXOTO et al., 2012), a fotofermentação (HU et al., 2013) ou mesmo aplicações biotecnológicas como o cultivo de microalgas (REN et al., 2014) e a produção de biodiesel, empregando leveduras oleaginosas (SINGHANIA et al., 2013). Essas aplicações têm grande importância, tanto econômica quanto ambiental, uma vez que os subprodutos da etapa acidogênica podem ser tóxicos para os organismos aquáticos.

Para a melhora na remoção de DQO, além do processo de fermentação em duas etapas, é possível a recuperação dos AOV presentes no substrato, haja visto que são compostos químicos com alto valor agregado e diversas aplicações na indústria, dentre as quais se destacam a síntese de aldeídos, cetonas, ésteres e olefinas (SINGHANIA et al., 2013).

Como relatado anteriormente, nos reatores operados com a vinhaça foram obtidos elevados valores de HBt e HPr (324 e 247 mg L⁻¹, respectivamente). A principal aplicação de HBt é na indústria química para a produção de termoplásticos como polihidroxibutirato (PHB) (SINGHANIA et al., 2013). Já o HPr é bastante aplicado como intermediário na síntese de diversos tipos de compostos, como fibras de celulose, herbicidas, perfumes, produtos farmacêuticos e conservantes alimentícios (LIU, L. et al., 2015).

5.4.6 Potencial para a recuperação de energia a partir dos efluentes citrícolas

Como apresentado na **Tabela 12** os efluentes da indústria citrícola são substratos promissores para a produção fermentativa de H_2 , visto que proporcionam rendimentos elevados quando comparados aos obtidos empregando-se diferentes tipos de efluentes industriais. Considerando-se a reutilização de ambos os efluentes na forma bruta (W3 e V3), obteve-se um total de 85,3 e 13,4 $mmol H_2 L^{-1}$, com máxima eficiência de conversão de 73,2% e 17,7%, respectivamente, com base no rendimento teórico de 4,0 $mol H_2 mol^{-1}$ de glicose (**Tabela 11**).

As perspectivas para o reuso energético dos efluentes citrícolas por meio da produção biológica de H_2 , empregando a amostra de lodo LG como inóculo, foram calculadas pelas Equações (16), (17) e (18) e os resultados são apresentados na **Tabela 14**.

Tabela 14 - Potencial para a recuperação de energia por meio dos efluentes da indústria citrícola.

Estimativas	Potencial energético			
	Água residuária ^a	Vinhaça ^b	Substrato sintético ^c	
			2 g L ⁻¹	10 g L ⁻¹
PRE ₁ (kJ L ⁻¹ ou MJ m ⁻³ / kWh m ⁻³)	24,0 / 6,7	4,0 / 1,0	1,4 / 0,4	2,0 / 0,5
PRE ₂ (kJ mol ⁻¹ CST)	852,0	199,0	340,8	136,3
PRE ₃ (kJ g ⁻¹ DQO)	4,0	0,6	-	-

^a Ensaio W3, com 100% de água residuária

^b Ensaio V3, com 100% de vinhaça.

^c Cálculos realizados com base nos resultados apresentados no Capítulo II.

Fonte: Autor.

Supondo que a planta de processamento em questão seja projetada para operar diariamente com 14.000 toneladas e, sabendo que após a extração do suco, cerca de 50% do fruto resta como bagaço (AWAN et al., 2013; FERREIRA-LEITÃO et al., 2010), a quantidade total de resíduos gerados seria, nesse caso, 7.000 toneladas/dia.

Um solução economicamente viável para a disposição de tais resíduos seria sua aplicação na produção de etanol 2G. Se este processo fosse desenvolvido a partir de hidrólise enzimática, utilizando uma levedura comercial com a *Saccharomyces cerevisiae*,

então até 60 L de etanol (4,7% em peso) poderiam ser produzidos por tonelada de bagaço de laranja *in natura*, de acordo com Awan et al. (2013). Ainda que se desenvolvesse um processo mais eficiente como o reportado pelos autores supracitados, inerentemente seriam produzidos 1.217 L de vinhaça para cada tonelada de resíduo de laranja. Em outras palavras, cerca de 8.519 m³ de vinhaça seriam produzidos em um único dia.

Dentro deste cenário, se este montante de vinhaça fosse aplicado para a produção fermentativa de H₂, o biogás produzido poderia ser utilizado como matéria-prima para a autoprodução de energia em um sistema de cogeração, por exemplo. Considerando o RH alcançado neste estudo, seria possível recuperar até 20,4 GJ ou 5,7 MWh⁻¹ (**Tabela 14**), por meio da combustão em turbinas a gás de alta eficiência (em torno de 60%) (CHIESA; LOZZA; MAZZOCCHI, 2005). No caso da água residuária, a perspectiva de reuso energético seria ainda melhor: 24,0 MJ m⁻³ (ou 6,7 kWh⁻¹ m⁻³ de efluente gerado).

É importante ressaltar que tais perspectivas estão embasadas nos RH obtidos nesse trabalho, supondo serem alcançadas todas as condições de maior eficiência, inclusive no processo de cogeração. Portanto, o desenvolvimento de um processo integrado (etanol 2G com subsequente produção de H₂) proporcionaria a obtenção de um suprimento energético adicional, reduzindo a demanda externa por energia elétrica de forma suficiente para autossustentar as etapas de hidrólise e destilação, por exemplo, que são as mais onerosas dentro do processos de produção de etanol 2G (WIDMER; ZHOU; GROHMANN, 2010). Este bioprocessos integrado em dois estágios atende ao conceito de biorrefinaria, que contempla a obtenção de muitos benefícios ambientais através da completa transformação e valorização dos insumos/biomassas (KUMAR et al., 2015).

Han et al. (2015) demonstraram a viabilidade do bioprocessos combinado de fermentação em estado sólido (SSF) seguido da produção fermentativa de hidrogênio, a partir da hidrólise enzimática de restos de alimentos. A avaliação tecnico-econômica desenvolvida por Han et al. (2016) demonstrou a viabilidade econômica desta nova tecnologia integrada que, tal qual o discutido para a reciclagem de resíduos citrícolas, pode contribuir não apenas para mitigar o problema da disposição destes resíduos abundantes, mas também para produzir uma fonte de energia alternativa e sustentável.

Comparativamente, na **Tabela 14** também é apresentada a perspectiva de reuso energético do lodo LG a partir de substrato sintético, contendo 2,0 e 10,0 g L⁻¹ de sacarose. Ainda que notável o rendimento energético obtido com o inóculo LG empregando

substrato sintético, tais resultados demonstram claramente a potencialidade de produção de H₂ por meio deste resíduo nos substratos reais considerados. Deve-se destacar que no substrato sintético todas as condições nutricionais foram controladas e, além disso, não haviam compostos químicos potencialmente tóxicos aos consórcios anaeróbios.

Quanto ao aspecto financeiro, a geração biológica de H₂ por meio da água residuária, da vinhaça e do substrato sintético contendo 2 e 10 g L⁻¹ de sacarose renderia (em R\$ m⁻³), respectivamente: 3,0; 0,45; 0,18; 0,22. Tais considerações foram feitas com base nos rendimentos brutos expressos na **Tabela 14**, bem como no valor médio do KWh no estado de São Paulo entre 2015 e 2016 (R\$ 0,45), considerando os valores praticados pelas 14 concessionárias que atendem mais de 16 milhões de habitantes. Mas para uma aplicação efetiva dos resíduos aqui avaliados em processos produtivos reais, sem dúvida, é preciso uma avaliação detalhada da viabilidade econômico-financeira da empresa em questão.

5.5 Considerações finais

Este estudo demonstrou a potencialidade dos efluentes citrícolas como substratos, bem como do lodo de esgoto anaeróbio LG como inóculo para a produção de hidrogênio por meio do processo de digestão anaeróbia, o que pode representar uma perspectiva de reutilização muito interessante para ambos os tipos de resíduos.

A vinhaça citrícola demonstrou elevado potencial para a produção biológica de H₂, quando comparada a outros efluentes sintéticos e industriais. Por meio da água residuária, a bioconversão de H₂ atingiu um rendimento de 73%, o qual é pelo menos duas vezes maior que diversos efluentes industriais. Esta excelente performance pode ser atribuída não somente às propriedades deste efluente mas, sobretudo à fonte de inóculo empregada, a qual já havia demonstrado ser muito promissora para esse propósito, bem como às condições de pré-tratamento aplicadas a esta biomassa.

Além disso, a possibilidade de obtenção de produtos químicos de alto valor agregado, como os ácidos butírico e propiônico, a partir de efluentes orgânicos de alta disponibilidade merece atenção, dado que pode ser tão atraente quanto a própria produção de bioenergia.

A melhoria na gestão de resíduos por meio da produção biológica de H₂ pode tornar a indústria de processamento de frutas cítricas mais sustentável e rentável, permitindo simultaneamente o tratamento de seus efluentes e a recuperação de energia.

Com estes resultados espera-se contribuir para uma futura aplicação dessas matrizes como matéria-prima para geração local de energia, o que poderia subsidiar as atividades desenvolvidas na própria unidade produtiva.

3 DISCUSSÃO GERAL E CONCLUSÕES

O tratamento de esgotos, apesar de se tratar de uma solução para o tratamento dos efluentes sanitários pode trazer sérias consequências ao meio ambiente e à saúde pública, devido não somente à enorme quantidade de resíduos sólidos gerados, que são intrínsecos a cada processo, mas também no que diz respeito à disposição final desse material, que pode vir a se tornar uma fonte de poluição, caso não haja gerenciamento e tratamento adequados. Neste contexto, iniciativas sustentáveis e economicamente viáveis para o reaproveitamento do lodo de esgoto são urgentes.

A composição complexa do lodo de esgoto pode causar muitas preocupações, quando se propõe sua aplicação como matéria-prima em inúmeros processos, sejam eles para a geração de energia ou não. Entretanto, é preciso que uma avaliação criteriosa seja realizada considerando-se todos os aspectos que compreendem a tecnologia de reaproveitamento utilizada.

Conforme discutido no Capítulo I, o lodo se destaca tanto em poder calorífico, quanto em energia de ativação e comportamento cinético durante o processo de combustão. Ainda que este resíduo apresente maiores quantidades de Cl, K e S frente às biomassas lignocelulósicas, sua constituição inorgânica diversa pode contribuir para redução da volatilização destes elementos e consequente minimização dos problemas associados à corrosão das instalações termoelétricas.

Além disso, sugere-se que o comportamento observado na **Figura 16b** seja decorrente da presença destes constituintes inorgânicos, os quais podem catalisar o processo de devolatilização desta biomassa em altas razões de aquecimento. Particularmente no caso do potássio, seu efeito catalítico em ambas as etapas que compreendem o processo de combustão tem sido reportado na literatura.

O lodo LG demonstra excelente perspectiva energética, podendo servir como uma matéria-prima complementar para o fornecimento de energia na própria unidade geradora possibilitando não somente o atendimento da demanda em situações emergenciais, mas

podendo também contribuir para diminuir a dependência por energia externa, ao passo que leva à economia dos gastos consideráveis com a disposição desta biomassa, antes considerada apenas como rejeito.

Em sua unidade de autoprodução de energia, o STES de São José do Rio Preto visa o emprego de biomassas lignocelulósicas geradas no próprio município como suplemento energético para a combustão do lodo gerado neste sistema. O uso de blendas de lodo com outras biomassas lignocelulósicas para a geração de energia por meio da combustão pode ser uma alternativa interessante, uma vez que pode compensar as fragilidades de ambos os materiais, potencializando suas características satisfatórias.

Particularmente no caso do lodo de esgoto, foi interessante verificar seu comportamento cinético e regularidade, em termos de energia de ativação, durante a combustão. No entanto, conforme demonstrado pelo estudo desenvolvido no Capítulo I, durante a combustão conjunta de lodo e bagaço, as blendas empregadas demonstraram características próprias que determinaram o desempenho destes materiais no processo térmico considerado, sendo que a blenda constituída por 25% de lodo e 75% de bagaço não se mostrou satisfatória. Nesse sentido, é imprescindível que se faça uma avaliação criteriosa não apenas da potencialidade energética imediata deste material (poder calorífico), como também da proporção mais adequada para o co-processamento destes resíduos e do desempenho térmico e cinético de suas misturas a fim de maximizar os ganhos energéticos e ambientais.

Sendo assim, o presente trabalho vai ao encontro dos objetivos explorados na prática nesta unidade e, portanto, espera-se que os resultados aqui obtidos possam contribuir de alguma maneira com o desenvolvimento deste projeto e com a mitigação dos problemas decorrentes da disposição do lodo de esgoto.

Para o alcance de tais benefícios e a fim de evitar passivos ambientais⁸ para a unidade de tratamento geradora do resíduo é preciso um estudo mais aprofundado das emissões gasosas decorrentes de sua combustão (isolada ou conjunta com outras biomassas

⁸ Conjunto de todas as responsabilidades de uma empresa sobre as consequências de sua atividade sobre o meio ambiente.

de maior poder calorífico), bem como dos possíveis problemas operacionais causados pelos seus constituintes inorgânicos. Tendo em vista a diversidade de fatores envolvidos em cada uma destas abordagens, os quais dependem da configuração e do tipo de reator, caldeira ou motor empregado, é imprescindível que se faça uma avaliação mais direcionada para garantir que as premissas da unidade geradora sejam atendidas com maior eficiência e as vulnerabilidades sejam reduzidas.

Por meio do processo de digestão anaeróbia, foi possível demonstrar o potencial biológico contido no lodo de esgoto LG para a geração de H_2 , o qual se destacou em relação a amostras de lodo provenientes de diferentes processos de tratamento, conforme demonstrado no Capítulo II. O estudo apresentado no Capítulo III demonstrou a possibilidade de reaproveitamento energético do lodo LG juntamente com outros resíduos agrícolas bastante abundantes no interior de São Paulo e que despertam grande preocupação ambiental, os efluentes gerados pela indústria de processamento de frutas cítricas.

Este estudo demonstrou a potencialidade dos efluentes citrícolas como substratos, bem como reiteraram a viabilidade de aplicação prática do lodo de esgoto LG como inóculo para a produção de hidrogênio por meio do processo de digestão anaeróbia, o que pode representar uma nova perspectiva de reutilização muito interessante para ambos os tipos de resíduos.

A produção biológica de H_2 pode, portanto, pode ser uma medida mitigatória para sua reutilização, particularmente no Brasil onde as condições climáticas são naturalmente favoráveis à atividade dos consórcios bacterianos produtores de H_2 . Por outro lado, a produção conjunta de metabólitos de alto valor agregado, como os ácidos butírico e propiônico, pode ser um outro atrativo para a reutilização deste resíduo por meio do processo anaeróbio descrito.

Em ambos os estudos, ficou clara a importância da caracterização destes resíduos quando se propõe sua aplicação energética, cujo desempenho é diretamente dependente das condições de pré-tratamento adotadas. Neste caso, a análise térmica tem papel fundamental, haja visto que fornece parâmetros que servem de base à compreensão dos fatores preponderantes para a futura implantação destes processos em larga escala.

As informações fornecidas por este trabalho certamente podem contribuir para agregar valor a resíduos outrora tidos como dispendiosos, sem utilidade e potencialmente impactantes, promovendo-os a fontes potenciais de energia (biomassas) renovável e até mesmo limpa (H₂), com alta disponibilidade e custo reduzido.

4 SUGESTÕES

1. Estender os estudos com resíduos de biomassa e suas blendas, investigando-se a cinética de co-combustão com outros resíduos lignocelulósicos como serragem de pinus e resíduos municipais de poda;
2. Realização de estudos complementares de emissões gasosas em forno DTF para esclarecer quais os fatores preponderantes para os resultados obtidos com lodo e bagaço, bem como quais as condições operacionais mais adequadas para a realização da combustão conjunta destas biomassas, e quais as razões para a discrepância observada nas emissões de SO₂ do bagaço e no comportamento inesperado da blenda LB (25-75);
3. Avaliação das emissões gasosas decorrentes do co-processamento de lodo de esgoto com bagaço, serragem de pinus e resíduos de poda em atmosfera de oxi-combustão;
4. Avaliação do efeito da temperatura da câmara de combustão nas emissões gasosas (NO, SO₂, CO₂ e CO) do lodo de esgoto e suas blendas com os resíduos lignocelulósicos citados;
5. Realização de um estudo aprofundado da composição das cinzas e da mobilidade de metais alcalinos e de cloro durante a combustão e oxi-combustão conjunta destas biomassas;
6. Avaliar diferentes condições de pré-tratamento, como torrefação e peletização, e seus efeitos no desempenho energético destas biomassas no processo de combustão;
7. Estudar a potencialidade do mesmo lodo como inóculo para a produção sequencial de H₂ e CH₄ a partir dos mesmos efluentes citrícolas;
8. Avaliar a potencialidade de produção biológica de H₂ a partir deste resíduo em outros efluentes industriais, como as águas residuárias da indústria de alimentos, por exemplo;
9. Identificar as bactérias anaeróbias responsáveis pela produção de H₂, empregando técnicas de Biologia Molecular.

REFERÊNCIAS

ADORNO, M. A. T.; HIRASAWA, J. S.; VARESCHE, M. B. A. Development and validation of two methods to quantify volatile acids (C2-C6) by GC/FID: headspace (automatic and manual) and liquid-liquid extraction (LLE). **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 5, n. 7, p. 406-414, 2014.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. Resolução normativa nº 235, de 14 de novembro de 2006. Estabelece os requisitos para a qualificação de centrais termelétricas cogeneradoras de energia e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 14 nov. 2006. Disponível em: <<http://www2.aneel.gov.br/cedoc/ren2006235.pdf>>. Acesso em: 08 set. 2016.

AKRAM, T.; MEMON, S. A.; OBAID, H. Production of low cost self compacting concrete using bagasse ash. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 2, p. 703-712, Feb. 2009.

ALMEIDA, S.; BERNABÉ, G. A.; CRESPI, M. S.; RIBEIRO, C. A.; LIMA, E. N. Relation between kinetic parameters for reactions of organic matter degradation in waste environmental matrix. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 105, n. 2, p. 461-465, Aug. 2011.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21th ed. Washington, DC, 2005.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E711-87**: standard test method for gross calorific value of refuse-derived fuel by the bomb calorimeter. West Conshohocken, 2004. 8 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E 1131-08**: standard test method for compositional analysis by thermogravimetry. West Conshohocken, 2008a. 6 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E 1756-08**: standard test method for determination of total solids in biomass. West Conshohocken, 2008b. 3 p.

ANGENENT, L. T.; KARIM, K.; AL-DAHMAN, M. H.; WRENN, B. A.; DOMÍGUEZ-ESPINOSA, R. Production of bioenergy and biochemicals from industrial and agricultural wastewater. **Trends in Biotechnology**, v. 22, n. 9, p. 477-485, Sept. 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS. **Panorama dos resíduos sólidos no Brasil 2014**. São Paulo. Disponível em: <<http://www.abrelpe.org.br/Panorama/panorama2014.pdf>>. Acesso em: 16 set. 2016.

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

ATKINS, P.; DE PAULA, J. A segunda lei: conceitos. In: _____. **Atkins, físico-química**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003. Cap. 4, p. 94-124.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química**: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006. 965 p.

AWAN, A. T.; TSUKAMOTO, J.; TASIC, L. Orange waste as a biomass for 2G-ethanol production using low cost enzymes and co-culture fermentation. **RSC Advances**, v. 3, n. 47, p. 25071-25078, Oct. 2013.

BAFFI, C.; DELL'ABATE, M. T.; NASSISI, A.; SILVA, S.; BENEDETTI, A.; GENEVINI, P. L.; ADANI, F. Determination of biological stability in compost: a comparison of methodologies. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 39, n. 6, p. 1284-1293, June 2007.

BAGHCHEHSARAEI, B.; NAKHLA, G.; KARAMANEV, D.; MARGARITIS, A. Fermentative hydrogen production by diverse microflora. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 10, p. 5021-5027, May 2010.

BAIRD, C. **Química ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622 p.

BALAT, M. Mechanisms of thermochemical biomass conversion processes. Part 1: reactions of pyrolysis. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 30, n. 7, p. 620-635, Feb. 2008.

BARBER, J. Photosynthetic energy conversion: natural and artificial. **Chemical Society Reviews**, v. 38, p. 185-196, Jan. 2009.

BARNETO, A. G.; CARMONA, J. A.; ALFONSO, J. E. M.; BLANCO, J. D. Kinetic models based in biomass components for the combustion and pyrolysis of sewage sludge and its compost. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 86, n. 1, p. 108-114, Sept. 2009.

BARRERA, P. **Biodigestores**: energia, fertilidade e saneamento para a zona rural. 2. ed. São Paulo: Ícone, 2003. 106 p.

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

BITTON, G. Activated sludge process. In: _____. **Wastewater microbiology**. 3rd ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005a. Chap. 8, p. 225-257.

BITTON, G. Anaerobic digestion of wastewater and biosolids. In: _____. **Wastewater microbiology**. 3rd ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005b. Chap. 13, p. 345-369.

BORGNAKKE, C.; SONNTAG, R. E. **Fundamentos da termodinâmica**. 7. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2009. 661 p.

BRASIL. Ministério das Cidades. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento. **Diagnóstico dos serviços de água e esgotos 2014**. Brasília, DF, 2016. Disponível em: <http://www.epsvj.fiocruz.br/upload/Diagnostico_AE2014.pdf>. Acesso em: 18 fev. 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/112305.htm>. Acesso em: 20 abr. 2016.

BRAZ, C. E. M. **Caracterização de biomassa lignocelulósica para uso em processos térmicos de geração de energia**. 2014. 115 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2014.

CARRIER, M.; LOPPINET-SERANI, A.; DENUX, D.; LASNIER, J.-M.; HAMPICHAVANT, F.; CANSELL, F.; AYMONTIER, C. Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 1, p. 298-307, Jan. 2011.

CASTALDI, P.; ALBERTI, G.; MERELLA, R.; MELIS, P. Study of the organic matter evolution during municipal solid waste composting aimed at identifying suitable parameters for the evaluation of compost maturity. **Waste Management**, v. 25, n. 2, p. 209-213, 2005.

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.

CHIESA, P.; LOZZA, G.; MAZZOCCHI, L. Using hydrogen as gas turbine fuel. **Journal of Engineering for Gas Turbines and Power**, v. 127, n. 1, p. 73-80, Jan. 2005.

CHRISTOFOLETTI, C. A.; ESCHER, J. P.; CORREIA, J. E.; MARINHO, J. F. U.; FONTANETTI, C. S. Sugarcane vinasse: environmental implications of its use. **Waste Management**, v. 33, n. 12, p. 2752-2761, Dec. 2013.

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: 10 fev. 2016.

CPFL ENERGIAS RENOVÁVEIS S. A. **Usinas termelétricas movidas a biomassa.**

São Paulo, 2013. Disponível em:

<<http://www.cpfrenovaveis.com.br/show.aspx?idCanal=yRkUym4IBFdFHmBEEbEdKg==>>. Acesso em: 08 set. 2016.

CRUZ, G. **Características físico-químicas de biomassas lignocelulósicas e a correlação entre suas emissões e os resíduos gerados sob diferentes condições atmosféricas em um forno tubular de queda livre (DTF).** 2015. 273 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

CRUZ, G.; CRNKOVIC, P. M. Investigation into the kinetic behavior of biomass combustion under N_2/O_2 and CO_2/O_2 atmospheres. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 123, n. 2, p. 1003-1011, Feb. 2016.

DAMARTZIS, T.; ZABANIOTOU, A. Thermochemical conversion of biomass to second generation biofuels through integrated process design: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 1, p. 366-378, Jan. 2011.

DANTAS, G. A.; LEGEY, L. F. L.; MAZZONE, A. Energy from sugarcane bagasse in Brazil: an assessment of the productivity and cost of different technological routes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 356-364, May 2013.

DAS, D.; VEZIROGLU, T. N. Advances in biological hydrogen production processes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 21, p. 6046-6057, Nov. 2008.

DE GIOANNIS, G.; MUNTONI, A.; POLETTINI, A.; POMI, R. A review of dark fermentative hydrogen production from biodegradable municipal waste fractions. **Waste Management**, v. 33, n. 6, p. 1345-1361, June 2013.

DEL NERY, V. **Utilização de lodo anaeróbio imobilizado em gel no estudo da partida de reatores de fluxo ascendente com manta de lodo.** 1987. 215 p. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1987.

DEMIRBAS, A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. **Energy Conversion and Management**, v. 42, n. 11, p. 1357-1378, July 2001.

DEMIRBAS, A. Correlations between carbon dioxide emissions and carbon contents of fuels. **Energy Sources, Part B: Economics, Planning, and Policy**, v. 1, n. 4, p. 421-427, Dec. 2006.

DEMIRBAS, A. Current technologies for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. **Energy Sources**, v. 26, n. 8, p. 715-730, 2004.

DEMIRBAS, A. Modernization of biomass energy conversion facilities. **Energy Sources, Part B: Economics, Planning, and Policy**, v. 2, n. 3, p. 227-235, July 2007.

DINIZ, A.; SILVA, D.; RIBEIRO, M. C. R. Etapas da fotossíntese. In: _____. **Aprendendo fotossíntese**. Diamantina, 2015. Etapa IV. Disponível em: <<https://aprendendoafotosntese.wordpress.com/2015/11/09/etapas-da-fotossintese/>>. Acesso em: 09 set. 2016.

DUBOIS, M.; GILLES, K. A.; HAMILTON, J. K.; REBERS, P. A.; SMITH, F. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. **Analytical Chemistry**, v. 28, n. 3, p. 350-356, Mar. 1956.

ELLED, A. L.; DAVIDSSON, K. O.; ÅMAND, L. E. Sewage sludge as a deposit inhibitor when co-fired with high potassium fuels. **Biomass and Bioenergy**, v. 34, n. 11, p. 1546-1554, Nov. 2010.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Balanco energético nacional**: ano base 2014. Rio de Janeiro, 2015. Disponível em: <[http://www.mme.gov.br/documents/10584/1143895/2.1+-+BEN+2015+-+Documento+Completo+em+Portugu%C3%AAs+-+Ingl%C3%AAs+\(PDF\)/22602d8c-a366-4d16-a15f-f29933e816ff?version=1.0](http://www.mme.gov.br/documents/10584/1143895/2.1+-+BEN+2015+-+Documento+Completo+em+Portugu%C3%AAs+-+Ingl%C3%AAs+(PDF)/22602d8c-a366-4d16-a15f-f29933e816ff?version=1.0)>. Acesso em: 03 nov. 2016.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Leilão A-5 2016 contrata 29 novos empreendimentos e movimenta R\$ 9,7 bi**. Rio de Janeiro, 2016. Disponível em: <[http://www.epe.gov.br/leiloes/Paginas/Leil%C3%A3o%20de%20Energia%20A-5%202016/Leil%C3%A3oA-52016viabilizaR\\$.aspx](http://www.epe.gov.br/leiloes/Paginas/Leil%C3%A3o%20de%20Energia%20A-5%202016/Leil%C3%A3oA-52016viabilizaR$.aspx)>. Acesso em: 30 jul. 2016.

FANG, H. H. P.; LIU, H. Effect of pH on hydrogen production from glucose by a mixed culture. **Bioresouce Technology**, v. 82, n. 1, p. 87-93, Mar. 2002.

FARIA, K. C. P.; GURGEL, R. F.; HOLANDA, J. N. F. Recycling of sugarcane bagasse ash waste in the production of clay bricks. **Journal of Environmental Management**, v. 101, p. 7-12, June 2012.

FERNANDES, B. S.; PEIXOTO, G.; ALBRECHT, F. R.; DEL AGUILA, N. K. S.; ZAIAT, M. Potential to produce biohydrogen from various wastewaters. **Energy for Sustainable Development**, v. 14, n. 2, p. 143-148, June 2010.

FERNÁNDEZ, J. M.; PLAZA, C.; POLO, A.; PLANTE, A. F. Use of thermal analysis techniques (TG-DSC) for the characterization of diverse organic municipal waste streams to predict biological stability prior to land application. **Waste Management**, v. 32, n. 1, p. 158-164, Jan. 2012.

FERREIRA-LEITÃO, V.; GOTTSCHALK, L. M. F.; FERRARA, M. A.; NEPOMUCENO, A. L.; MOLINARI, H. B. C.; BON, E. P. S. Biomass residues in Brazil: availability and potential uses. **Waste and Biomass Valorization**, v. 1, n. 1, p. 65-76, Mar. 2010.

FILLAUDEAU, L.; BOISSIER, B.; MOREAU, A.; BLANPAIN-AVET, P.; ERMOLAEV, S.; JITARIOUK, N.; GOURDON, A. Investigation of rotating and vibrating filtration for clarification of rough beer. **Journal of Food Engineering**, v. 80, n. 1, p. 206-217, May 2007.

FOLGUERAS, M. B.; DÍAS, R. M.; XIBERTA, J. Pyrolysis of blends of different types of sewage sludge with one bituminous coal. **Energy**, v. 30, n. 7, p. 1079-1091, June 2005.

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.

FRANCIOSO, O.; RODRIGUEZ-ESTRADA, M. T.; MONTECCHIO, D.; SALOMONI, C.; CAPUTO, A.; PALENZONA, D. Chemical characterization of municipal wastewater sludges produced by two-phase anaerobic digestion for biogas production. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, n. 1/3, p. 740-746, Mar. 2010.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURAN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. New trends for treatment of industrial effluents containing organochloride species. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 504-511, Jan. 2000.

FULLANA, A.; CONESA, J. A.; FONT, R.; MARTÍN-GULLÓN, I. Pyrolysis of sewage sludge: nitrogenated compounds and pretreatment effects. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 68/69, p. 561-575, Aug. 2003.

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.

GODOY, L. C. A logística na destinação do lodo de esgoto. **Revista Científica On-line: Tecnologia, Gestão e Humanismo**, v. 2, n. 1, p. 79-90, Nov. 2013.

GÓMEZ, X.; CUETOS, M. J.; GARCÍA, A. I.; MORÁN A. An evaluation of stability by thermogravimetric analysis of digestate obtained from different biowastes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, n. 1, p. 97-105, Oct. 2007.

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.

GRAMMELIS, P.; BASINAS, P.; MALLIOPOULOU, A.; SAKELLAROPOULOS, G. Pyrolysis kinetics and combustion characteristics of waste recovered fuels. **Fuel**, v. 88, n. 1, p. 195-205, Jan. 2009.

GUO, X. M.; TRABLY, E.; LATRILLE, E.; CARRÈRE, H.; STEYER, J.-P. Hydrogen production from agricultural waste by dark fermentation: a review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 19, p. 10660-10673, Oct. 2010.

GUST, D.; MOORE, T. A.; MOORE, A. L. Solar fuels via artificial photosynthesis. **Accounts of Chemical Research**, v. 42, n. 12, p. 1890-1898, Nov. 2009.

HAN, W.; YE, M.; ZHU, A. J.; ZHAO, H. T.; LI, Y. F. Batch dark fermentation from enzymatic hydrolyzed food waste for hydrogen production. **Bioresource Technology**, v. 191, p. 24-29, Sept. 2015.

- HAN, W.; FANG, J.; LIU, Z.; TANG, J. Techno-economic evaluation of a combined bioprocess for fermentative hydrogen production from food waste. **Bioresource Technology**, v. 202, p. 107-112, Feb. 2016.
- HARRISON, E. Z.; OAKES, S. R.; HYSELL, M.; HAY, A. Organic chemicals in sewage sludges. **Science of the Total Environment**, v. 367, n. 2/3, p. 481-97, Aug. 2006.
- HAWKES, F. R.; HUSSY, I.; KYAZZE, G.; DINSDALE, R.; HAWKES, D. L. Continuous dark fermentative hydrogen production by mesophilic microflora: principles and progress. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 2, p. 172-184, Feb. 2007.
- HERBERT, D.; PHIPPS, P. J.; STRANGE, R. E. Chemical analysis of microbial cells. In: NORRIS, J. R.; RIBBONS, D. W. (Ed.). **Methods in microbiology**. London: Academic Press, 1971. v. 5B, chap. 3, p. 209-344.
- HU, C. C.; GIANNIS, A.; CHEN, C.-L.; QI, W.; WANG, J.-Y. Comparative study of biohydrogen production by four dark fermentative bacteria. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 35, p. 15686-15692, Nov. 2013.
- JAMES Watt and the steam engine: James Watt met au point la machine à vapeur. Direção: Christian Sichau; Werner Kiefer. [S.l.]: Inter/Aktion GmbH, 2013. Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=w_SZtGJJ7Yo>. Acesso em: 20 maio 2014.
- JENKINS, B. M.; BAXTER, L. L.; MILES, T. R. Jr.; MILES, T. R. Combustion properties of biomass. **Fuel Processing Technology**, v. 54, n. 1/3, p. 17-46, Mar. 1998.
- JONES, J. M.; DARVELL, L. I.; BRIDGEMAN, T. G.; POURKASHANIAN, M.; WILLIAMS, A. An investigation of thermal and catalytic behaviour of potassium in biomass combustion. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 31, n. 2, p. 1955-1963, Jan. 2007.
- KAPDAN, I. K.; KARGI, F. Bio-hydrogen production from waste materials. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 38, n. 5, p. 569-582, Mar. 2006.
- KAWAGOSHI, Y.; HINO, N.; FUJIMOTO, A.; NAKAO, M.; FUJITA, Y.; SUGIMURA, S.; FURUKAWA, K. Effect of inoculum conditioning on hydrogen fermentation and pH effect on bacterial community relevant to hydrogen production. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 100, n. 5, p. 524-530, Nov. 2005.
- KAZANC, F.; KHATAMI, R.; CRNKOVIC, P. M.; LEVENDIS, Y. A. Emissions of NO_x and SO₂ from coals of various ranks, bagasse, and coal-bagasse blends burning in O₂/N₂ and O₂/CO₂ environments. **Energy & Fuels**, v. 25, n. 7, p. 2850-2861, June 2011.
- KHAMTIB, S.; REUNGSANG, A. Co-digestion of oil palm trunk hydrolysate with slaughterhouse wastewater for thermophilic bio-hydrogen production by *Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum* KKU19. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 13, p. 6872-6880, Apr. 2014.

KHANAL, S. K.; CHEN, W.-H.; LI, L.; SUNG, S. Biological hydrogen production: effects of pH and intermediate products. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 29, n. 11, p. 1123-1131, Sept. 2004.

KOLAT, P.; KADLEC, Z. Sewage sludge as a biomass energy source. **Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis**, v. 61, n. 1, p. 85-91, Apr. 2013.

KUMAR, G.; BAKONYI, P.; PERIYASAMY, S.; KIM, S. H.; NEMESTÓTHY, N.; BÉLAFI-BAKÓ, K. Lignocellulose biohydrogen: practical challenges and recent progress. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 44, p. 728-737, Apr. 2015.

LAI, Z.; MA, X.; TANG, Y.; LIN, H.; CHEN, Y. Thermogravimetric analyses of combustion of lignocellulosic materials in N₂/O₂ and CO₂/O₂ atmospheres. **Bioresource Technology**, v. 107, p. 444-450, Mar. 2012.

LAY, J.-J. Modeling and optimization of anaerobic digested sludge converting starch to hydrogen. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 68, n. 3, p. 269-278, Mar. 2000.

LAY, J.-Y.; LI, Y.-Y.; NOIKE, T. Developments of bacterial population and methanogenic activity in a laboratory-scale landfill bioreactor. **Water Research**, v. 32, n. 12, p. 3673-3679, Dec. 1998.

LAZARO, C. Z.; VICK, D. V.; HIRASAWA, J. S.; VARESCHE, M. B. A. Hydrogen production and consumption of organic acids by a phototrophic microbial consortium. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 16, p. 11691-11700, Aug. 2012.

LAZARO, C. Z.; PERNA, V.; ETCHEBEHERE, C.; VARESCHE, M. B. A. Sugarcane vinasse as substrate for fermentative hydrogen production: the effects of temperature and substrate concentration. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 12, p. 6407-6418, Apr. 2014.

LEVIN, B. D.; PITT, L.; LOVE, M. Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 29, n. 2, p. 173-185, Feb. 2004.

LIN, C. Y.; LAY, C. H. A nutrient formulation for fermentative hydrogen production using anaerobic sewage sludge microflora. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 30, n. 3, p. 285-292, Mar. 2005.

LIN, C.-Y.; LAY, C.-H.; SEN, B.; CHU, C.-Y.; KUMAR, G.; CHEN, C.-C.; CHANG, J.-S. Fermentative hydrogen production from wastewaters: a review and prognosis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 20, p. 15632-15642, Oct. 2012.

LIU, I.-C.; WHANG, L.-M.; REN, W.-J.; LIN, P.-Y. The effect of pH on the production of biohydrogen by clostridia: thermodynamic and metabolic considerations. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 1, p. 439-444, Jan. 2011.

- LIU, L.; ZHUGE, X.; SHIN, H. D.; CHEN, R. R.; LI, J.; DU, G.; CHEN, J. Improved production of propionic acid in *Propionibacterium jensenii* via combinational overexpression of glycerol dehydrogenase and malate dehydrogenase from *Klebsiella pneumoniae*. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 81, n. 7, p. 2256-2264, Jan. 2015.
- LIU, X.-W.; SHENG, G.-P.; YU, H.-Q. Physicochemical characteristics of microbial granules. **Biotechnology Advances**, v. 27, n. 6, p. 1061-1070, Nov. 2009.
- LOHRASBI, M.; POURBAFRANI, M.; NIKLASSON, C.; TAHERZADEH, M. J. Process design and economic analysis of a citrus waste biorefinery with biofuels and limonene as products. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 19, p. 7382-7388, Oct. 2010.
- LUDUVICE, M. Processos de estabilização de lodos. In: ANDREOLI, C. V.; VON SPERLING, M.; FERNANDES, F. (Ed.). **Lodo de esgotos: tratamento e disposição final**. Belo Horizonte: Ed. UFMG, DESA; Curitiba: SANEPAR, 2001. Cap. 4, p. 123-157. (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias, v. 6).
- LUO, G.; XIE, L.; ZOU, Z.; WANG, W.; ZHOU, Q.; SHIM, H. Anaerobic treatment of cassava stillage for hydrogen and methane production in continuously stirred tank reactor (CSTR) under high organic loading rate (OLR). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 21, p. 11733-11737, Nov. 2010.
- MAINTINGUER, S. I.; FERNANDES, B. S.; DUARTE, I. C. S.; SAAVEDRA, N. K.; ADORNO, M. A. T.; VARESCHE, M. B. Fermentative hydrogen production by microbial consortium. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 16, p. 4309-4317, Aug. 2008.
- MAINTINGUER, S. I.; FERNANDES, B. S.; DUARTE, I. C. S.; SAAVEDRA, N. K.; ADORNO, M. A. T.; VARESCHE, M. B. A. Fermentative hydrogen production with xylose by *Clostridium* and *Klebsiella* species in anaerobic batch reactors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 21, p. 13508-13517, Oct. 2011.
- MAINTINGUER, S. I.; SAKAMOTO, I. K.; ADORNO, M. A. T.; VARESCHE, M. B. A. Bacterial diversity from environmental sample applied to bio-hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 8, p. 3180-3190, Mar. 2015.
- MANARA, P.; ZABANIOTOU, A. Towards sewage sludge based biofuels via thermochemical conversion: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 2566-2582, June 2012.
- MARÍN, F. R.; SOLER-RIVAS, C.; BENAVENTE-GARCÍA, O.; CASTILLO, J.; PÉREZ-ALVAREZ, J. A. By-products from different citrus processes as a source of customized functional fibers. **Food Chemistry**, v. 100, n. 2, p. 736-741, 2007.
- MARTINOVIC, S.; VLAHOVIC, M.; BOLJANAC, T.; PAVLOVIC, L. Preparation of filter aids based on diatomites. **International Journal of Mineral Processing**, v. 80, n. 2/4, p. 255-260, Sept. 2006.

MATEO-SAGASTA, J.; RASCHID-SALLY, L.; THEBO, A. Global wastewater and sludge production, treatment and use. In: DRECHSEL, P.; QADIR, M.; WICHELNS, D. (Ed.). **Wastewater: economic asset in an urbanizing world**. New York: Springer, 2015. Chap. 2, p. 15-38.

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

MEYER, R. L.; SAUNDERS, A. M.; ZENG, R. J.; KELLER, J.; BLACKALL, L. L. Microscale structure and function of anaerobic-aerobic granules containing glycogen accumulating organisms. **FEMS Microbiology Ecology**, v. 45, n. 3, p. 253-261, Aug. 2003.

MIKI, M. K.; ANDRIGUETI, E. J.; ALEM SOBRINHO, P. Tratamento da fase sólida em estações de tratamento de esgotos. In: TSUTIYA, M. T. (Ed.). **Biossólidos na agricultura**. 2. ed. São Paulo: SABESP, 2002. Cap. 3, p. 41-88.

MOHAN, S. V.; BHASKAR, Y. V.; KRISHNA, P. M.; RAO, N. C.; BABU, V. L.; SARMA, P. N. Biohydrogen production from chemical wastewater as substrate by selectively enriched anaerobic mixed consortia : influence of fermentation pH and substrate composition. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 13, p. 2286-2295, Sept. 2007.

MORAES, B. S.; ZAIAT, M.; BONOMI, A. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane ethanol production in Brazil : challenges and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 44, p. 888-903, Apr. 2015.

MORAES, B. S.; JUNQUEIRA, T. L.; PAVANELLO, L. G.; CAVALETT, O.; MANTELATTO, P. E.; BONOMI, A.; ZAIAT, M. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane biorefineries in Brazil from energy, environmental, and economic perspectives: profit or expense? **Applied Energy**, v. 113, p. 825-835, Jan. 2014.

MORGADO, M. Perspectivas de geração de energia a partir do biogás e lodo de esgoto. In: ENCONTRO TÉCNICO DE ALTO NÍVEL, 5., São Paulo, 2012. Disponível em: <http://www.aidis.org.br/encontros_tecn/5_encontro/apresentacoes/marcelo_morgado.pdf>. Acesso em: 03 nov. 2016.

MORTARI, D. A. **Emprego de análise térmica e forno tubular de queda livre (DTF) para estudar a eficiência térmica de carvões minerais, bagaço de cana-de-açúcar e suas misturas**. 2015. 263 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

MOURA, L. Esquema de fotossíntese. **Projeto Jimboê**, 2015. Disponível em: <<http://www.editoradobrasil.com.br/jimboe/galeria/imagens/index.aspx?d=ciencia&a=4&u=4&t=imagem>>. Acesso em: 09 set. 2016.

MUNIR, S.; DAOOD, S. S.; NIMMO, W.; CUNLIFFE, A. M.; GIBBS, B. M. Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugar cane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 3, p. 1413-1418, Feb. 2009.

NANDA, S.; MOHANTY, P.; PANT, K. K.; NAIK, S.; KOZINSKI, J. A. DALAI, A. K. Characterization of North American lignocellulosic biomass and biochars in terms of their candidacy for alternate renewable fuels. **BioEnergy Research**, v. 6, n. 2, p. 663-677, June 2012.

NATH, K.; DAS, D. Improvement of fermentative hydrogen production: various approaches. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 65, n. 5, p. 520-529, Oct. 2004.

NEGRO, V.; MANCINI, G.; RUGGERI, B.; FINO, D. Citrus waste as feedstock for bio-based products recovery: review on limonene case study and energy valorization. **Bioresource Technology**, v. 214, p. 806-815, Aug. 2016.

NELSON, D. L.; COX, M. M. **Princípios de bioquímica de Lehninger**. 6. ed. Porto Alegre: Artmed, 2014. 1220 p.

NI, M.; LEUNG, D. Y. C.; LEUNG, M. K. H.; SUMATHY, K. An overview of hydrogen production from biomass. **Fuel Processing Technology**, v. 87, n. 5, p. 461-472, May 2006.

NIELSEN, H. P.; FRANDBSEN, F. J.; DAM-JOHANSEN, K.; BAXTER, L. L. The implications of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass-fired boilers. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 26, n. 3, p. 283-298, June 2000.

NUSSBAUMER, T. Combustion and co-combustion of biomass: fundamentals, technologies, and primary measures for emission reduction. **Energy & Fuels**, v. 17, n. 6, p. 1510-1521, Sept. 2003.

NUVOLARI, A. (Org.) **Esgoto sanitário: coleta, transporte, tratamento e reuso agrícola**. São Paulo: Edgard Blücher, 2003. 520 p.

OTERO, M.; DÍEZ, C.; CALVO, L. F.; GARCÍA, A. I.; MORAN, A. Analysis of the co-combustion of sewage sludge and coal by TG-MS. **Biomass and Bioenergy**, v. 22, n. 4, p. 319-329, Apr. 2002.

PÉCORÁ, A. A. B.; ÁVILA, I.; LIRA, C. S.; CRUZ, G.; CRNKOVIC, P. M. Prediction of the combustion process in fluidized bed based on physical-chemical properties of biomass particles and their hydrodynamic behaviors. **Fuel Processing Technology**, v. 124, p. 188-197, Aug. 2014.

PEIXOTO, G.; PANTOJA-FILHO, J. L. R.; AGNELLI, J. A. B.; BARBOZA, M.; ZAIAT, M. Hydrogen and methane production, energy recovery, and organic matter removal from effluents in a two-stage fermentative process. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 168, n. 3, p. 651-671, Oct. 2012.

PENG, L.; WANG, Y.; LEI, Z.; CHENG, G. Co-gasification of wet sewage sludge and forestry waste in situ steam agent. **Bioresource Technology**, v. 114, p. 698-712, June 2012.

PETCHERS, N. **Combined heating, cooling & power handbook: technologies & applications: an integrated approach to energy resource optimization**. Lilburn: The Fairmont Press, 2003. 875 p.

PIETRO, M.; PAOLA, C. Thermal analysis for the evaluation of the organic matter evolution during municipal solid waste aerobic composting process. **Thermochimica Acta**, v. 413, n. 1/2, p. 209-214, Apr. 2004.

POURBAFRANI, M.; FORGÁCS, G.; HORVÁTH, I. S.; NIKLASSON, C.; TAHERZADEH, M. J. Production of biofuels, limonene and pectin from citrus wastes. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 11, p. 4246-4250, June 2010.

PRISCIANDARO, M.; CAPOCELLI, M.; PIEMONTE, V.; BARBA, D. Process analysis applied to water reuse for a “closed water cycle” approach. **Chemical Engineering Journal**, v. 304, p. 602-608, Nov. 2016.

REN, H.-Y.; LIU, B.-F.; KONG, F.; ZHAO, L.; XING, D.; REN, N.-Q. Enhanced energy conversion efficiency from high strength synthetic organic wastewater by sequential dark fermentative hydrogen production and algal lipid accumulation. **Bioresource Technology**, v. 157, p. 355-359, Apr. 2014.

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

RUMPEL, C.; KNICKER, H.; KÖGEL-KNABNER, I.; SKJEMSTAD, J. O.; HÜTTL, R. F. Types and chemical composition of organic matter in reforested lignite-rich mine soils. **Geoderma**, v. 86, n. 1/2, p. 123-142, Oct. 1998.

SAADY, N. M. C. Homoacetogenesis during hydrogen production by mixed cultures dark fermentation: unresolved challenge. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 30, p. 13172-13191, Oct. 2013.

SALDARRIAGA, J. F.; AGUADO, R.; PABLOS, A.; AMUTIO, M.; OLAZAR, M.; BILBAO, J. Fast characterization of biomass fuels by thermogravimetric analysis (TGA). **Fuel**, v. 140, p. 744-751, Jan. 2015.

SANEAMENTO rural: o desafio de universalizar o saneamento rural. **Funasa Notícias: Boletim Informativo**, n. 10, dez. 2011. Disponível em: <http://www.funasa.gov.br/site/wp-content/files_mf/blt_san_rural.pdf>. Acesso em: 16 set. 2016.

SANTOS, D. V. dos. **Caracterização química e estudo térmico de lodos provenientes da estação de tratamento de esgotos de Ribeirão Preto, SP, Brasil**. 2014. 162 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2014.

SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, Jan. 2012.

SÃO JOSÉ DO RIO PRETO; SERVIÇO MUNICIPAL AUTÔNOMO DE ÁGUA E ESGOTO. **Estudo técnico de viabilidade**: cogeração de energia a partir de biogás e do lodo proveniente de reatores anaeróbios da ETE Rio Preto. São José do Rio Preto, 2011. Disponível em: <<http://www.solutionsforwater.org/wp-content/uploads/2012/01/ESTUDO-T%C3%89CNICO-DE-VIABILIDADE-COGERA%C3%87%C3%83O-EE-ETE-RIO-PRETO.pdf>>. Acesso em: 13 dez. 2016.

SERVIÇO MUNICIPAL AUTÔNOMO DE ÁGUA E ESGOTO. **Tratamento de esgoto - ETE**. São José do Rio Preto. Disponível em: <<http://www.semae.riopreto.sp.gov.br/tratamento-de-esgoto.aspx>>. Acesso em: 17 set. 2016.

SHEN, D. K.; GU, S.; LUO, K. H.; BRIDGWATER, A. V.; FANG, M. X. Kinetic study on thermal decomposition of woods in oxidative environment. **Fuel**, v. 88, n. 6, p. 1024-1039, June 2009.

SILVA, D. R. da; 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, July 2015.

SINGHANIA, R. R.; PATEL, A. K.; CHRISTOPHE, G.; FONTANILLE, P.; LARROCHE, C. Biological upgrading of volatile fatty acids, key intermediates for the valorization of biowaste through dark anaerobic fermentation. **Bioresource Technology**, v. 145, p. 166-174, Oct. 2013.

SIVAGURUNATHAN, P.; SEN, B.; LIN, C.-Y. Overcoming propionic acid inhibition of hydrogen fermentation by temperature shift strategy. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 33, p. 19232-19241, Nov. 2014.

SMIDT, E.; LECHNER, P. Study on the degradation and stabilization of organic matter in waste by means of thermal analyses. **Thermochimica Acta**, v. 438, n. 1/2, p. 22-82, Nov. 2005.

STATISTA. **Beer production worldwide from 1998 to 2015 (in billion hectoliters)**. New York, 2016. Disponível em: <<http://www.statista.com/statistics/270275/worldwidebeerproduction/>>. Acesso em: 18 Maio 2016.

STOREY, R.; TREEBY, M. T. Seasonal changes in nutrient concentrations of navel orange fruit. **Scientia Horticulturae**, v. 84, n. 1/2, p. 67-82, Apr. 2000.

TECNOLOGÍA INFORMÁTICA. **Motores**. La máquina de vapor. Disponível em: <<http://www.tecnologia-informatica.es/motores/>>. Acesso em: 20 maio 2016.

TORQUATO, L. D. de M. **Estudo de degradação térmica e caracterização de lodos provenientes de diferentes sistemas de tratamento de esgotos**. 2012. 109 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2012.

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

UNITED NATIONS. Department of Economic and Social Affairs. **World population prospects: the 2008 revision**. New York, 2009. Disponível em: <<http://www.un.org/en/development/desa/population/publications/trends/population-prospects.shtml>>. Acesso em: 07 nov. 2016.

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: 30 ago. 2016.

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE. National Agricultural Statistics Service. **Florida citrus statistics 2013–2014**. Maitland, 2015. Disponível em: <https://www.nass.usda.gov/Statistics_by_State/Florida/Publications/Citrus/Citrus_Statistics/2013-14/fcs1314.pdf>. Acesso em: 28 abr. 2016.

U. S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. **International energy outlook 2016: with projections to 2040**. Washington, DC, 2016. Disponível em: <[http://www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484\(2016\).pdf](http://www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484(2016).pdf)>. Acesso em: 03 nov. 2016.

VAMVUKA, D.; TRIKOUVERTIS, M.; PENTARI, D.; ALEVIZOS, G. Evaluation of ashes produced from fluidized bed combustion of residues from oranges' plantations and processing. **Renewable Energy**, v. 72, p. 336-343, Dec. 2014.

VAN GINKEL, S.; LOGAN, B. Inhibition of biohydrogen production by undissociated acetic and butyric acids. **Environ Science & Technology**, v. 39, n. 23, p. 9351-9356, Nov. 2005a.

VAN GINKEL, S.; LOGAN, B. Increased biological hydrogen production with reduced organic loading. **Water Research**, v. 39, n. 16, p. 3819-3826, Oct. 2005b.

VAN GINKEL, S. W.; OH, S.-E.; LOGAN, B. E. Biohydrogen gas production from food processing and domestic wastewaters. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 30, n. 15, p. 1535-1542, Dec. 2005.

VASSILEV, S. V.; BAXTER, D.; VASSILEVA, C. G. An overview of the behavior of biomass during combustion: part I. Phase-mineral transformations of organic and inorganic matter. **Fuel**, v. 112, p. 391-449, Oct. 2013.

VIANA JÚNIOR, L. **Cogeração - desenvolvimento de metodologia para avaliação energética**: estudo de caso aplicado à indústria de papel e celulose. 1999. 104 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, [Belo Horizonte], 1999.

VIEIRA, G. E. G.; PEDROZA, M. M.; SOUSA, J. F.; PEDROZA, C. M. O processo de pirólise como alternativa para o aproveitamento do potencial energético de lodo de esgoto: uma revisão. **Revista Liberato**, v. 12, n. 17, p. 81-95, Jan. 2011.

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

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 2. ed. Belo Horizonte: Ed. UFMG, 1996. 243 p. (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias, v. 1).

VON SPERLING, M.; ANDREOLI, C. V. Introdução. In: ANDREOLI, C. V.; VON SPERLING, M.; FERNANDES, F. (Ed.). **Lodo de esgotos**: tratamento e disposição final. Belo Horizonte: Ed. UFMG, DESA; Curitiba: SANEPAR, 2001. Cap. 1, p. 13-16. (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias, v. 6).

VYAZOVKIN, S.; LINERT, W. False isokinetic relationships found in the nonisothermal decomposition of solids. **Chemical Physics**, v. 193, n. 1/2, p. 109-118, Apr. 1995.

VYAZOVKIN, S.; BURNHAM, A. K.; CRIADO, J. M.; PÉREZ-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, June 2011.

WANG, J.; WAN, W. Factors influencing fermentative hydrogen production: a review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 2, p.799-811, 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.

WIDMER, W.; ZHOU, W.; GROHMANN, K. Pretreatment effects on orange processing waste for making ethanol by simultaneous saccharification and fermentation. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 14, p. 5242-5249, July 2010.

WILKINS, M. R.; WIDMER, W. W.; GROHMANN, K. Simultaneous saccharification and fermentation of citrus peel waste by *Saccharomyces cerevisiae* to produce ethanol. **Process Biochemistry**, v. 42, n. 12, p. 1614-1619, Dec. 2007.

WONG, Y. M.; WU, T. Y; JUAN, J. C. A review of sustainable hydrogen production using seed sludge via dark fermentation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 34, p. 471-482, June 2014.

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.

ZHANG, S.-Q.; YUE, X.-M.; YIN, Z.-Y.; PAN, T.-T.; DONG, M.-J.; SUN, T.-Y. Study of the copyrolysis behavior of sewage-sludge/rice-straw and the kinetics. **Procedia Earth and Planetary Science**, v. 1, n. 1, p. 661-666, Sept. 2009.

Apêndice

APÊNDICE A – Metodologia termogravimétrica desenvolvida
para a caracterização de biomassas por análise imediata
(artigo científico publicado)

**New approach for proximate analysis by thermogravimetry
using CO₂ atmosphere: validation and application to different
biomasses**

Lilian D. M. Torquato ^{a*}, Paula M. Crnkovic ^b, Clóvis A. Ribeiro ^{a*}
and Marisa S. Crespi ^a

^a Department of Analytical Chemistry, Institute of Chemistry, UNESP - São Paulo State University, 14800-060 Araraquara, São Paulo, Brazil.

^b Department of Mechanical Engineering, School of Engineering of São Carlos, USP - University of São Paulo, 13560-590 São Carlos, SP, Brazil.

Abstract

This study investigates the most appropriate conditions to perform the proximate analysis (moisture, volatile matter, fixed carbon, and ash) of biomasses by thermogravimetry, focusing on providing better distinction for quantification of volatile and fixed carbon components. It was found, using a series of thermogravimetric methodologies, that heating rate and particle size are important factors to be taken into account whereas temperature and carrier gas (type and flow rate) are critical to enable the proper quantification of volatiles and fixed carbon. In this case, the best condition was achieved by applying 600 °C and CO₂ as carrier gas (instead of N₂). It is the highlight of the proposal method regarding the conditions often applied for this purpose. Furthermore, this method has proved to be advantageous in three important aspects: a single measurement is enough for quantification of all properties, it can be performed in a short time (1h27min) in comparison with methods performed in muffle furnace, and can be applied for different kind of biomasses, from lignocellulosic to residues. The procedure of validation demonstrated the low uncertainty of the data obtained by this method and the low propagation of uncertainty when they were applied for the prediction of the high heating value of the related biomasses, which supports its applicability as an alternative to biomass characterization.

Keywords: biomass characterization; proximate analysis; thermogravimetric methodology; method validation; HHV prediction.

Introduction

Each biomass has its specific properties, which strongly influence the process in which they can be used. Therefore, due to technological and environmental reasons, the proper characterization of fuel is essential to apply it to thermal conversion processes, such as combustion, gasification, and pyrolysis [1].

The main chemical properties that provide information on fuel are a calorific value (low and high heating value), ultimate analysis (C, H, N, S, and O), and proximate analysis (moisture, ash, volatile, and fixed carbon) [2]. In the proximate analysis, the properties evaluated provide an estimate of the feedstock efficiency in the power generation as well as the yield of fuel byproducts in thermal conversion systems [3].

Several standard methodologies are used to determine the proximate analysis parameters for fossil fuels [4] and renewable fuels [1]. In all these methods, each parameter is determined separately in a vertical electric furnace. For instance, for renewable materials, the procedures described in the American Society for Testing Materials (ASTM) for moisture, volatile matter, and ash determination are described in E871 [5], E872 [6], and D1102 [7], respectively.

Fixed carbon is only obtained by weight difference, which strongly depends on the other parameters determined previously, so the samples employed in each procedure must have the same moisture contents [8]. This requirement can represent a limitation for application of such methods.

In the case of biomass, it would be reasonable to adopt the proximate analysis methods developed for wood fuels (ASTM E872) because of their similar composition, despite their diversity. Meanwhile, these methods have previously been developed based on those for fossil fuels (ASTM D3175) [9], employing very high temperatures (950 °C), particularly in the case of volatiles determination. However, biomass devolatilization takes place at a lower temperature, compared to coals [10], due to the differences in their compositional structures. When such high temperatures are applied to biomass materials, the decomposition of the sample can occur before the evaluation of the fixed carbon content. Therefore, the analysis of biomass using techniques originally designed for fossil fuels could result in unreliable data.

Also, although these standard methodologies are already laid down for the performance of proximate analysis, they are time-consuming, and require large amounts of samples. They also depend on the accuracy of the operator and comprise several steps, which may result in low reproducibility.

Thermogravimetry has been described as a suitable technique for proximate analysis determination for both fossil fuels [11-16] and biofuels [17,18]. It is a valuable quantitative analytical method because it enables a continuous and fast measurement under controlled temperature conditions, employs a small sample mass, requires minimal operator intervention, and is low risk. However, to achieve these benefits is essential the prior knowledge of the composition of the sample as well as the influence of experimental conditions on its characterization by means of thermal analysis techniques.

Hence, considering the importance of proximate analysis for characterization of biomass for energy use, the goal of this work was to evaluate the most appropriate conditions for determination of moisture, volatile matter, fixed carbon, and ash contents in biomass by thermogravimetry. For this reason, this study evaluates a set of thermogravimetric methodologies, considering critical experimental parameters such as temperature, heating rate, particle size, as well as type, and flow rate of the carrier gas. The best conditions were summarized in a thermogravimetric methodology and the method was then validated to ensure their applicability and reproducibility to different types of biomass.

Materials and Methods

Biomass samples - source and preparation

Different types of biomass samples were studied: two samples of sewage sludge, from different sources and lignocellulosic agricultural residues. Their chemical properties are shown in Table 1. The lignocellulosic samples were pine (*Pinus elliottii* engelm) sawdust, peanut (*Arachis hypogaea*) shell, coffee (*Coffea arabica*) husk, rice (*Oryza sativa*) husk, *tucumã* (*Astrocaryum aculeatum*) seed (endocarp), and sugar cane (*Sacharaum officinarum*) bagasse. They were obtained in different regions of Brazil. Pine sawdust, sugar cane bagasse, peanut shell, and coffee husk were obtained from industrial facilities,

respectively, in the cities of Itapeva (23°58'56" S, 48°52'32" W), Ibaté (21°57'17" S, 47°59'48" W), Botucatu (22°53'09" S, 48°26'42" W) and Campinas (22°54'21" S, 47°3'39" W), in São Paulo State. Rice husk was obtained in State of Maranhão (02°31'17" S, 45°04'57" W) and *tucumã* seed was collected from the Amazon rainforest, State of Pará.

Table 1
Chemical properties of biomass samples.

Biomass samples	HHV (MJ kg ⁻¹)	Elemental analysis (% by wt., dry basis)				
		C	H	N	S	O
Sewage sludges						
Mixed STP ^a	13.94	31.73	6.34	4.37	0.78	27.51
Aerobic STP ^b	12.12	28.12	4.08	3.29	0.90	17.30
Peanut shell	16.52	41.52	7.43	2.11	0.60	27.74
Pine sawdust	17.03	45.95	7.46	0.32	0.60	34.17
Coffee husk	16.79	43.13	5.93	1.55	0.67	32.85
Rice husk	15.39	31.46	6.67	1.04	0.51	22.91
<i>Tucumã</i> seed	20.77	48.83	6.71	0.88	-	32.43
Sugar cane bagasse	17.46	45.05	5.57	0.25	-	38.24

^a: Sludge from mixed Sewage Treatment Plant (anaerobic + aerobic);

^b: Sludge from Aerobic Sewage Treatment Plant by full pond mixing.

Regarding to sludge samples, they were generated from the biological sewage treatment in urban wastewater treatment plants (UWWTP) of Araraquara (21°47'41" S, 48°10'34" W) and São José do Rio Preto (20°49'13" S, 49°22'47" W), both cities of São Paulo State, Brazil. In Araraquara, the sewage is subjected to aeration using full pond mixing, while in São José do Rio Preto a mixed treatment system is used (anaerobic followed by aeration with activated sludge).

All samples were dried at 100±5 °C for 24 hours, then grinded and manually sieved (A Bronzinox sieves; São Paulo, Brazil). In order to address the contribution of the particle size to proximate analysis, sieves with different mesh sizes (Tyler) 500, 250, and, 160 µm were employed. Thus, after being dried and grinded all samples were passed through the sieves arranged in sequence. Therefore, the average granulometry between 500 and 250 µm were designated as '375 µm', whereas the average granulometry between 250 and 160 µm were designated as '205 µm'. The elemental analysis was performed in the EA1110-

CHNS-O elemental analyser (CE Instruments; Milan, Italy) and the High Heating Values (HHV) of samples was determined in the IKA C 2000 oxygen bomb calorimeter (IKA Works Inc.; Staufen, Germany).

Thermogravimetric experiments

All the experiments were carried out in the SDT 2960 Simultaneous TGA-DTA thermal analyzer (TA Instruments; New Castle, DE, USA), with the test materials placed in inert α -alumina sample holder. Before the experiments, the equipment was calibrated for baseline, mass (with standard weights), and temperature (from the melting point of indium) in each experimental condition evaluated (heating rate, final temperature and carrier gas).

A series of methods (M1, M2, M3, M4, M5, M5, M6, M7, and M8) consisting of different stepwise heating programs were designed to evaluate the influence of temperature, heating rate, and the furnace atmosphere on the release of volatiles. Table 2 presents the conditions established for each method. The thermogravimetric programming considered two steps: (1) moisture and volatiles contents; (2) fixed carbon and ash contents. Step 1 was conducted under nitrogen (N_2) or carbon dioxide (CO_2) atmospheres, with gas flow rates of 130 mL min^{-1} . In each method, the same heating rate was maintained in both steps.

For moisture content determination, heating at $110 \text{ }^\circ\text{C}$ was employed in all experiments. This temperature is an average of the values employed in several different standard methods E1131 [19], D7582 [11], E871 [5], and D3173 [20]. After reaching this temperature, the hold time (isothermal condition) adopted for the first experiments (30 min) was reduced to 15 min for the subsequent experiments (M3-M8), since it was enough to ensure the mass stabilization before the next stage. For volatiles determination, the first experiments (M1 and M2) employed a final temperature of $950 \text{ }^\circ\text{C}$, based on standard method E872 [6].

Table 2

Summary of the thermogravimetric methods evaluated for the direct determination of all proximate analysis parameters of the biomass samples.

Methods	Properties	Start temperature	Heating rate	Final temperature	Hold time	Carrier gas	Elapsed time ⁴
		(°C)	(°C min ⁻¹)	(°C)	(min)		
M1	<i>Step 1</i>						
	Moisture	30	20	110	30	N ₂	34 min
	Volatiles	110	20	950	7	N ₂	49 min
	<i>Step 2</i>						
	Fixed carbon	<u>950</u>	20 ²	750 ³	60	Air	70 min
	Ash ¹						2h33min ⁵
M2	<i>Step 1</i>						
	Moisture	30	20	110	30	CO ₂	34 min
	Volatiles	110	20	950	7	CO ₂	49 min
	<i>Step 2</i>						
	Fixed carbon	<u>950</u>	20 ²	750 ³	60	Air	70 min
	Ash ¹						2h33min ⁵
M3	<i>Step 1</i>						
	Moisture	30	20	110	15	CO ₂	19 min
	Volatiles	110	20	750	30	CO ₂	62 min
	<i>Step 2</i>						
	Fixed carbon	<u>750</u> ³	-	750	30	Air	30 min
	Ash ¹						1h51min ⁵
M4	<i>Step 1</i>						
	Moisture	30	20	110	15	CO ₂	19 min
	Volatiles	110	20	700	30	CO ₂	60 min
	<i>Step 2</i>						
	Fixed carbon	<u>700</u> ³	-	700	30	Air	30 min
	Ash ¹						1h49min ⁵

Table 2 (continued)

Methods	Properties	Start temperature	Heating rate	Final temperature	Hold time	Carrier gas	Elapsed Time ⁴
		(°C)	(°C min ⁻¹)	(°C)	(min)		
M5	<i>Step 1</i>						
	Moisture	30	20	110	15	CO ₂	19 min
	Volatiles	110	20	650	30	CO ₂	57 min
	<i>Step 2</i>						
	Fixed carbon	<u>650</u> ³	-	650	30	Air	30 min
	Ash ¹						1h46min ⁵
M6	<i>Step 1</i>						
	Moisture	30	20	110	15	CO ₂	19 min
	Volatiles	110	20	600	30	CO ₂	55 min
	<i>Step 2</i>						
	Fixed carbon	<u>600</u> ³	-	600	30	Air	30 min
	Ash ¹						1h44min ⁵
M7	<i>Step 1</i>						
	Moisture	30	30	110	15	CO ₂	18 min
	Volatiles	110	30	600	30	CO ₂	47 min
	<i>Step 2</i>						
	Fixed carbon	<u>600</u> ³	-	600	30	Air	30 min
	Ash ¹						1h35min ⁵
M8	<i>Step 1</i>						
	Moisture	30	50	110	15	CO ₂	17 min
	Volatiles	110	50	600	30	CO ₂	40 min
	<i>Step 2</i>						
	Fixed carbon	<u>600</u> ³	-	600	30	Air	30 min
	Ash ¹						1h27min ⁵

¹ Ash content = final residue, calculated by: 100% - [biomass total mass loss (%)];² Cooling rate (°C min⁻¹). This procedure was only applied for M1 and M2;³ Change point of furnace environment;⁴ Time spent for determination of each parameter;⁵ Total spent time for determination of all parameters, at the end of step 2.

Step 2 was performed after switching to an oxidizing atmosphere (compressed air, at a flow rate of 100 mL min⁻¹). In this step, fixed carbon was determined from the mass loss caused by the chemical reaction between oxygen and fixed carbon.

According to the E1131 [19] standard method, the temperature of 750 °C was employed as the starting point for quantification of this component after volatiles release (M1, M2, and M3). However, lower temperatures such as 700 °C (M4), 650 °C (M5), and 600 °C (M6, M7, and M8) were subsequently evaluated in order to improve the separation of these components. The final residue represents the ash content of biomass sample.

The heating rate, particle size as well as type, and flow rate of the carrier gas were also evaluated. About heating rate, a comparison between 20 °C min⁻¹ (M6), 30 °C min⁻¹ (M7), and 50 °C min⁻¹ (M8) was made. The granulometry of particles in the samples tested, as previously mentioned, ranged from 106 to 500 µm. The carrier gases employed were CO₂ and N₂, at flow rates between 30 and 130 mL min⁻¹. The default sample mass used was 10 mg, which is recommended by E1131 [19] and provided a satisfactory mass distribution in the sample holder (close to half of its capacity), ensuring good thermal conductivity.

The main difference between M1 and M2 is that, before fixed carbon evaluation, the release of volatiles content is performed up to 950 °C, the first one under N₂ and the second, under CO₂. The M3, M4, M5, and M6 methods were performed to evaluate the influence of temperature: 750 °C, 700 °C, 650 °C, and 600 °C, respectively. On the other hand, the effects of increasing the heating rate may be observed from M6 to M8. From M3, all methods were performed under CO₂ atmosphere.

All the experimental conditions were assessed for each biomass type in search of plateau regions (with constant mass) in the thermogravimetric curves, which are essential to enable the distinction and quantification of each parameter in the continuous measurement.

Validation of method

To validate the thermal analytical method (M8), we calculated the confidence interval as well as the propagation of uncertainty of the data obtained from 10 replicates of

pine sawdust and sewage sludge (from mixed STP). The measures required for the method validation were performed using the average masses of 10.14 ± 0.11 mg and 10.15 ± 0.12 mg, respectively.

The confidence interval was estimated for each parameter (moisture, volatiles, fixed carbon, and ash) by assuming a 95% confidence level (significance level of 0.05). For uncertainty estimation, we calculated the uncertainty contribution of each parameter as well as the combined standard uncertainty, when they were applied to predict the HHV of the related biomasses, by means of three different equations: Eq. 1, Eq. 2, and Eq. 3.

$$HHV (MJ kg^{-1}) = 0.3536 (FC) + 0.1559 (VM) - 0.0078 (Ash) \quad (1)$$

$$HHV (MJ kg^{-1}) = 19.2880 - 0.2135 \left(\frac{VM}{FC}\right) + 0.0234 \left(\frac{FC}{Ash}\right) - 1.9584 \left(\frac{Ash}{VM}\right) \quad (2)$$

$$HHV (MJ kg^{-1}) = 20.7999 - 0.3214 \left(\frac{VM}{FC}\right) + 0.0051 \left(\frac{VM}{FC}\right)^2 - 11.2277 \left(\frac{Ash}{VM}\right) + 4.4953 \left(\frac{Ash}{VM}\right)^2 - 0.7223 \left(\frac{Ash}{VM}\right)^3 + 0.0383 \left(\frac{Ash}{VM}\right)^4 + 0.0076 \left(\frac{FC}{Ash}\right) \quad (3)$$

where, *FC* is fixed carbon and *VM* is volatile matter present in biomass.

The standard uncertainties (SU) resulting from the application of proximate analysis parameters (from M8) in prediction of HHV, according to Eq. 1, Eq. 2, and Eq. 3 are expressed in Eq. 4, Eq. 5, and Eq. 6, respectively. Note that in the case of nonlinear Eq. 3, either Eq. 5 or Eq. 6 might to be used to calculate the standard uncertainty of its terms. All these calculations were performed according to EURACHEM Guide [21], using the spreadsheet software Microsoft Excel®, version 2013.

$$\text{If } u = kx, \quad \Delta u_x = k \Delta x \quad (4)$$

where *u* is a single term of Eq. 1, *k* is the constant value, *x* is the proximate analysis parameter, Δu_x is the standard uncertainty of this term and Δx is the standard deviation of the parameter calculated by the mean of values (from the replicate of experiments).

$$\text{If } u = x/y, \quad (\Delta u)^2 = [1/y^2 (\Delta x)^2] + [x^2/y^4 (\Delta y)^2] \quad (5)$$

where u is a single term of Eq. 2 or Eq. 3, x and y are the proximate analysis parameters, Δx and Δy are the respective standard deviations and Δu is the standard uncertainty of this term, expressed as a sum of relative standard deviations.

$$\text{If } u = z^n, \text{ for } z = x/y, \quad \Delta u = n (u/z)(\Delta z) \quad (6)$$

where u is a single term of Eq. 3, z is the quotient of proximate analysis parameters, n is the power in which z is raised, Δu is the standard uncertainty of the term u , and Δz is the standard uncertainty of the quotient z , in which the calculation was demonstrated by Eq. 5. It is worth noting that, after the calculation of the standard uncertainty according to Eq. 5 and Eq. 6 it is necessary to multiply each term by its respective constant.

Given the above considerations, the combined standard uncertainty (CSU) of all components may be expressed as the positive square root of a sum of the squares of the individual uncertainty components.

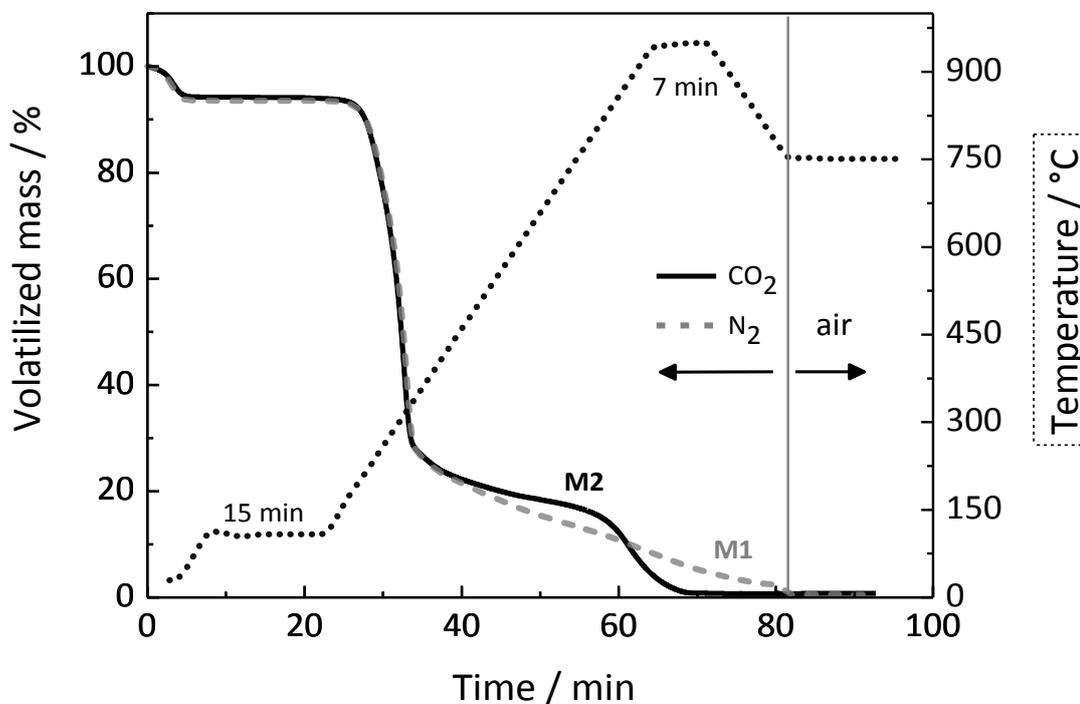
Results and discussion

Volatile and fixed carbon determination

Evaluation of the furnace atmosphere

Fig. 1 shows two thermogravimetric curves obtained using M1 and M2 methods for pine sawdust. For both methods, the thermal degradation occurs through two steps. The first, up to 80 min of analysis is related to mass loss of biomass under N_2 (for M1) and CO_2 (for M2) atmospheres. The second, from 80 min up to the end of the analysis, corresponding to the thermal behavior of biomass under air atmosphere.

Fig. 1. Comparison between the thermogravimetric profiles for proximate analysis of pine sawdust (205 μm particle size), performed up to 950 $^{\circ}\text{C}$, using nitrogen and carbon dioxide atmospheres (130 mL min^{-1}).



The moisture content was successfully determined under N_2 atmosphere, with a plateau was obtained after the weight loss at 110 $^{\circ}\text{C}$. Subsequently, with increase in temperature and during the isothermal step, there was a continuous mass loss, even before switching to air atmosphere (up to 80 min). This behavior resulted in a TG curve profile in which it was not possible to distinguish volatile matter and fixed carbon.

Under N_2 atmosphere, the volatile matter content cannot be determined due to the pyrolysis process that occurs at higher temperatures (< 500 $^{\circ}\text{C}$). The thermal decomposition of the main organic components of the biomass generates oxygenates byproducts. As the temperature gradually increases, these byproducts reach their spontaneous ignition and the heat released contributes to the decomposition of the remaining organic matter. Such behavior is observed as a continuous mass loss due to the slight devolatilization [22] up to the end of the heating programming.

The devolatilization rate of the lignocellulosic biomass under nitrogen atmosphere depends on the amount of its components, with the cellulose responsible for the higher devolatilization rate in early stage of pyrolysis and the higher lignin content, resulting in

slower devolatilization with increasing temperature. This behavior was previously observed and reported by Gani and Naruse [23] in their study with wood chips.

The second method (M2) involves the replacement of nitrogen by CO₂ and the maintenance of all the other experimental conditions. The moisture content was successfully determined, but this method was unsatisfactory for the determination of volatile materials.

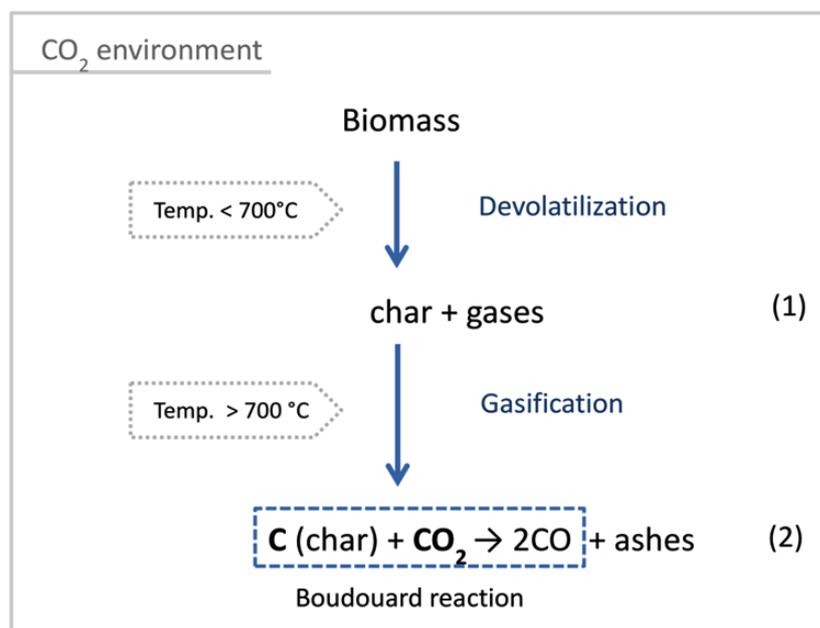
According to Fig. 1, an event of mass loss occurs prior to switching from CO₂ to air. This behavior can be explained by the gasification reaction that takes place after devolatilization. As illustrated in Fig. 2, at lower temperatures (< 700 °C) less stable compounds are released and char is formed by means of the devolatilization process (reaction 1). In contact with CO₂ at higher temperatures (> 700 °C), and given sufficient residence time, the char can undergo a Boudouard reaction, which leads to CO formation (reaction 2) [24–26].



The mechanism proposed for the gasification reaction [27–29] comprises two stages: (i) the adsorption of CO₂ in the active sites of biomass char (C^o), leading to the formation of a carbon-oxygen complex (*C(O)), and (ii) CO release by the rearrangement of *C(O). The oxygen exchange phenomenon is expressed according to reaction 3. The carbon transfer from the solid phase to the gas phase (unidirectional reaction) is represented by reaction 4.



Fig. 2. Devolatilization and gasification of biomasses in CO₂ atmosphere.



According to Ergun [30], the reduction of carbon dioxide to carbon monoxide on a carbon surface (reaction 3) occurs at temperatures as low as 600 °C. On the other hand, CO is also generated from the biomass devolatilization [29].

When the concentration of CO is higher than that of the thermodynamic equilibrium between CO and CO₂, the equilibrium of reaction 3 is shifted to the reagent side, resulting in a free site, and consequently preventing the occurrence of reaction 4. Hence, at lower temperatures CO becomes an inhibitor of char gasification [30]. Furthermore, char gasification is thermodynamically susceptible at temperatures above 720 °C [31], reaching higher yields between 800 and 950 °C [32].

Therefore, the use of temperatures of up to 950 °C is not appropriate for the quantification of volatile and fixed carbon contents, in either N₂ or CO₂ atmospheres. The effect of temperature on the determinations was therefore evaluated using lower temperatures (600, 650, 700, and 750 °C).

Evaluation of temperature

The main objective of reducing the temperature was to achieve a mass loss plateau in the TG curves after release of the volatile matter in order to ensure its separation from the fixed carbon content.

A series of four methods (M3, M4, M5, and M6) were designed with temperatures of 750 °C, 700 °C, 650 °C, and 600 °C, respectively, as described in Table 2. The thermogravimetric curves obtained for each method are shown in Fig. 3. Pine sawdust was the sample chosen to illustrate the TG profile for lignocellulosic biomass.

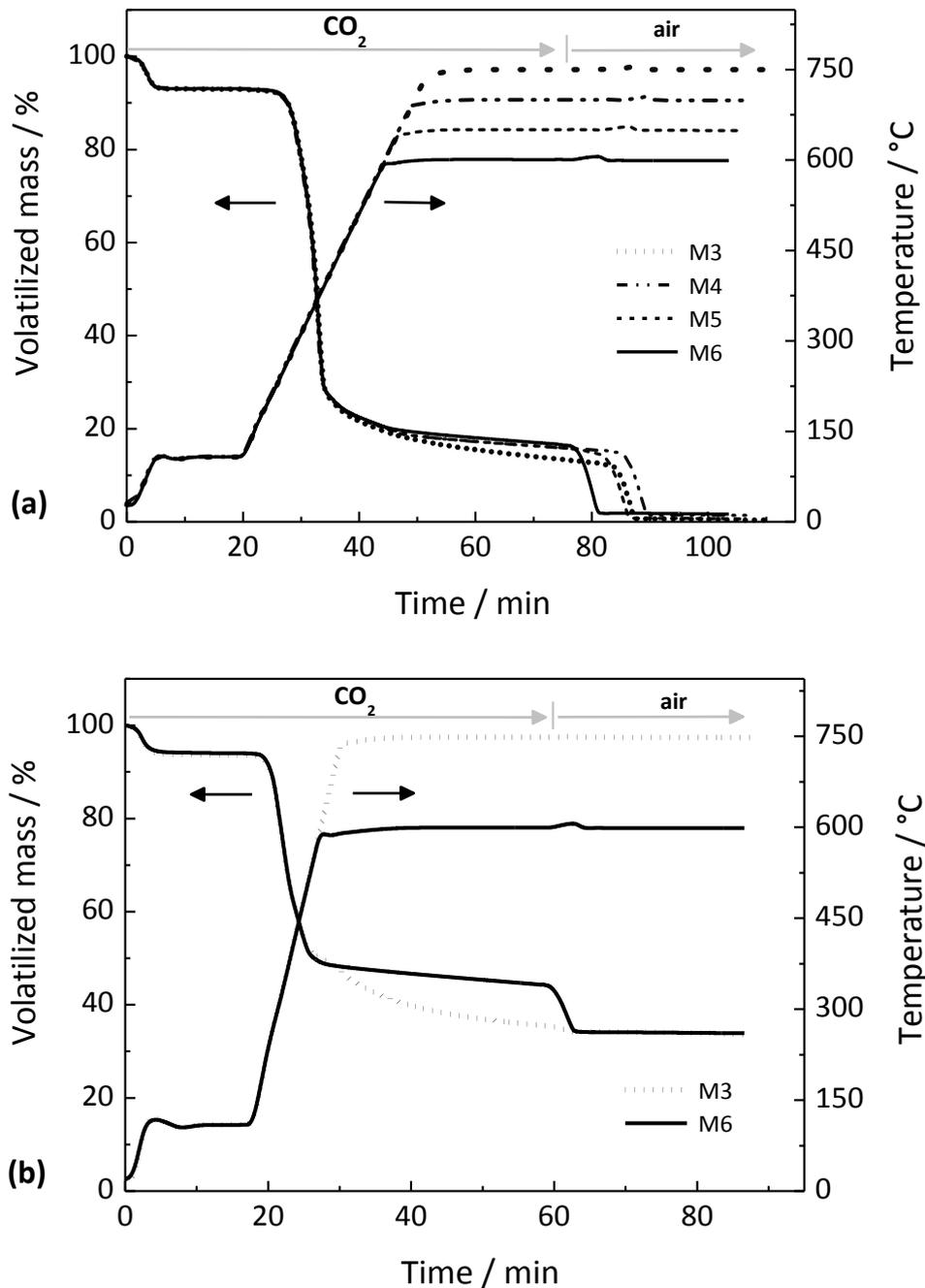
Temperature was found to have a significant effect on the volatile matter determination, because as the final temperature was decreased, there was a trend towards reaching a plateau in the TG curves up to the end of isotherm period in step (1), i.e. before the atmosphere had been switched from CO₂ to air.

As shown in Fig. 3a, when 750 °C was applied as the final temperature of step (1), there was no evidence of reaching a plateau in the TG curve. Such behavior indicates that the fixed carbon present in the sample is decomposed together with the volatiles. Therefore, under 750 °C, it was not possible to distinguish or quantify these biomass fractions.

On the other hand, when 600 °C was applied as the final temperature of step (1), a trend towards reaching a mass loss plateau can be observed after the complete devolatilization and the volatile matter can be quantified. The related TG curve profile enables the assessment of the fixed carbon content after the carrier gas has been switched to air and the complete combustion has occurred.

In order to ensure that the best choice of the final temperature would be 600 °C, another type of biomass was evaluated, the sewage sludge. The TG curves of this residue are shown in Fig. 3b. The increase in the final temperature (from 600 to 750 °C) had an even greater effect on the release of volatile compounds in complex biomasses, such as sewage sludge. This change in temperature provided TG profiles with the same value of ash content. Thereby, as the total mass loss of biomasses did not change, the differences observed in their TG curves might be due to the increase in the rate of organic matter decomposition and not due to the heterogeneity of the samples.

Fig. 3. Thermogravimetric curves for: (a) pine sawdust sample applying methods M3, M4, M5, and M6 methods; (b) sewage sludge sample applying methods M3 and M6. Evaluation of the effect of temperature increases on determination of volatile matter and fixed carbon.



Most studies have shown that both lignocellulosic and waste biomass materials have their major devolatilization zone (around 95% of total mass loss) at temperatures of up to 600 °C [10,22,25].

Moreover, clay minerals and carbonates present in large amounts in biomasses such as sludge and municipal solid waste decompose at temperatures around 750 °C [33]. Thereby, the application of such high temperatures for the quantification of volatile organic contents in this type of biomass may also lead to inappropriate results in proximate analysis. The temperature of 600 °C is, therefore, the most suitable to quantify and distinguish volatile and fixed carbon in biomass samples. After the assessment of the most suitable furnace atmosphere and temperature for the proximate analysis, other experimental conditions were evaluated to improve the proposed methodology.

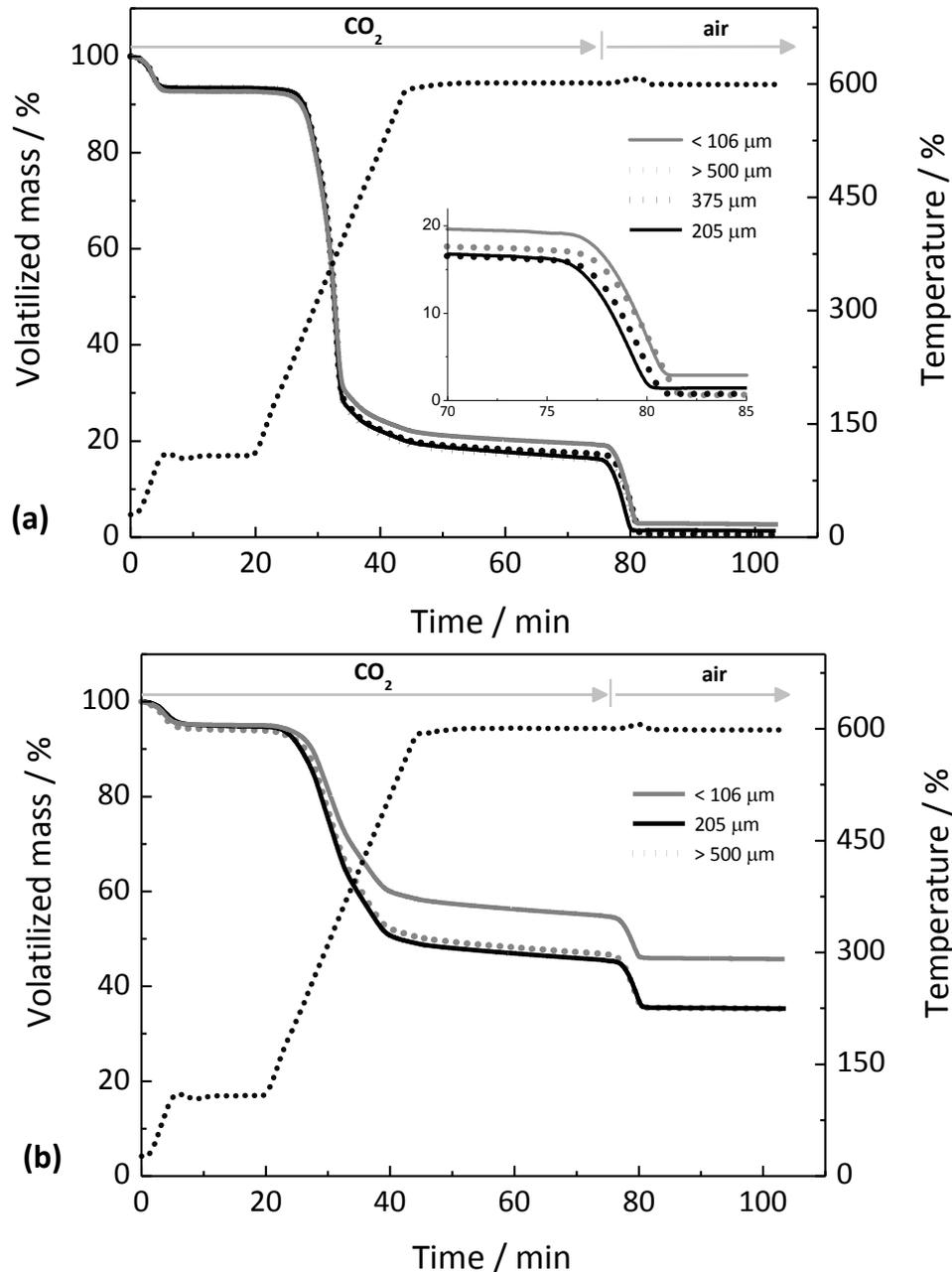
Evaluation of the influence of other experimental conditions

Biomass particle size

TG curves of different particles sizes (< 106, 205, 375, and > 500 μm) obtained by the M6 method for lignocellulosic material and sewage sludge are shown in Fig. 4. The TG curve profiles for both samples and all particle sizes were similar with respect to devolatilization and char combustion. However, the behavior of particle sizes <106 μm was different from the others. In this case, there was a lower mass loss in devolatilization and a corresponding increase in the ash content.

These results were unexpected, since both volatile matter and ash contents are characteristics of the samples and should not depend on the particle size. However, they are in agreement with those reported by Bridgeman et al. [34], who evaluated different fractions of crops and observed that the inorganic constituents are segregated from the lignocellulosic components during the milling and further sieving. This process favors the selection and the accumulation of inorganic components, which have smaller particles, resulting in higher ash and relative lower volatile matter contents.

Fig. 4. Thermogravimetric curves obtained by M6 method using different particle sizes (< 106, 205, 375 and > 500 μm) of: (a) pine sawdust, (b) sewage sludge.



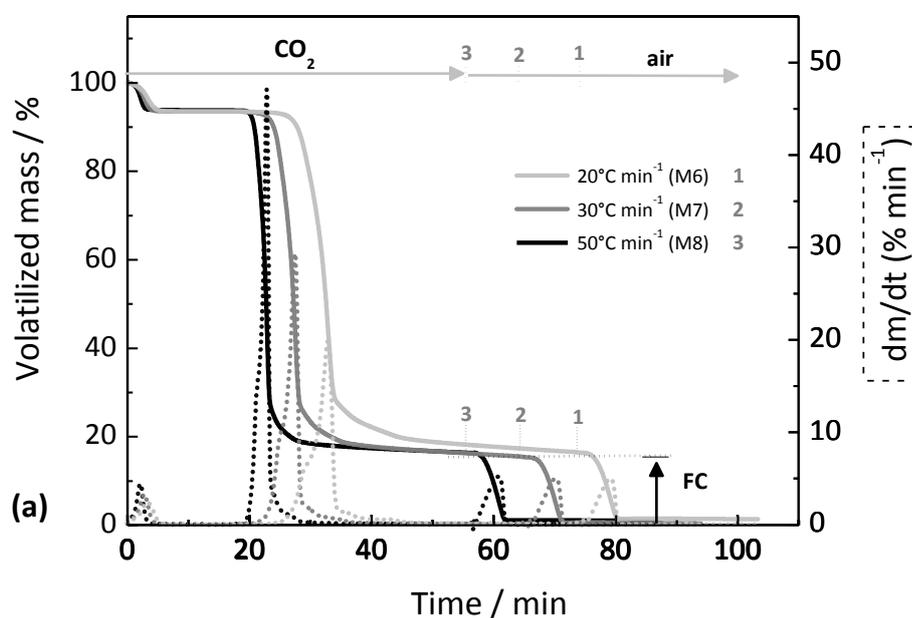
This behavior was even more pronounced for sewage sludge, i.e. the TG curves obtained for smaller particles (Fig. 4b) showed approximately 10% less mass loss during the devolatilization, compared to the larger particles, because this residue contains large amount of inorganic compounds coming from the wastewater and retained during the treatment in UWWTP. Therefore, the particle size is an important parameter that must be

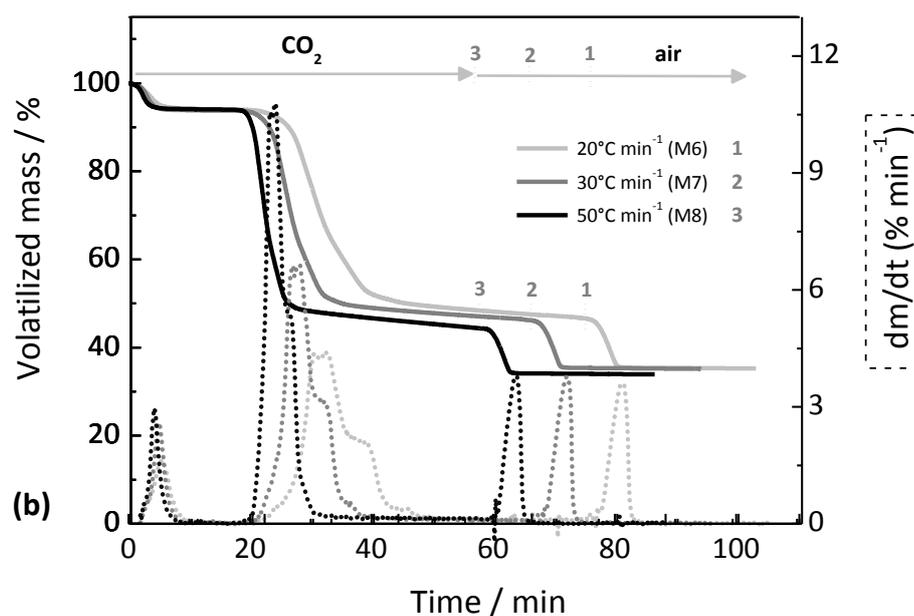
taken into account for the application of the thermogravimetric method. The results showed that particles of 205 μm or larger should preferably be used in these analyses.

Heating rate

The TG curves of the pine sawdust and sewage sludge samples (205 μm particle size) obtained from room temperature to 600 $^{\circ}\text{C}$ at different heating rates 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (M6), 30 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (M7), and 50 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (M8) are shown in the supplementary data (Fig. S1). It is clear that for both biomasses, the increase in the heating rate causes a more pronounced devolatilization, although this did not affect the attainment of constant weight under isothermal condition.

Fig. S1. TG/DTG curves for proximate analysis of: (a) of pine sawdust, (b) sewage sludge, employing different heating rates (M6, M7, and M8). For fixed carbon determination, the exchange points for air atmosphere are indicated as 1, 2 and 3, respectively.





According to Lai et al. [25], for a very complex biomasses, such as MSW (municipal solid wastes), the increase in heating rate shortens the devolatilization time and may increase the residual mass under CO₂ atmosphere. However, in present case, the results obtained for both lignocellulosic and sewage sludge samples showed no increase in residual mass (ash content) when the heating rate changed from 20 to 50 °C min⁻¹.

These results indicate that the high heating rate of 50 °C min⁻¹ (M8) may be used, without affecting the quantification of biomass properties, besides allowing the time saving during proximate analysis.

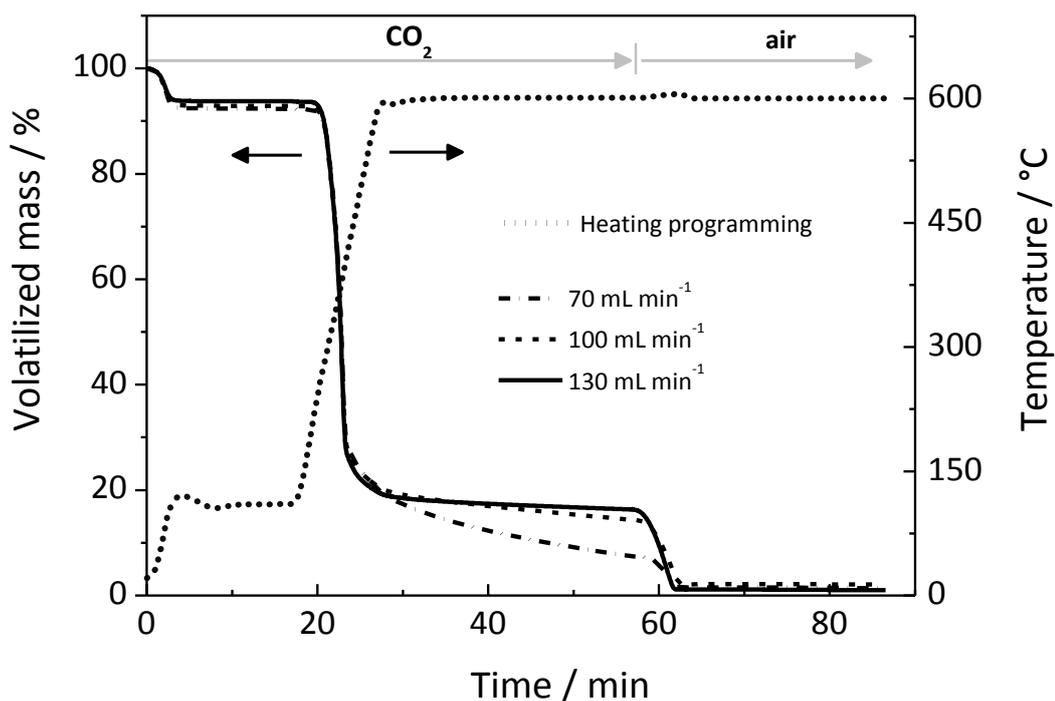
Type and flow of the carrier gas

Fig. 5 shows the TG curves obtained using CO₂ as a carrier gas under three different flow rates (70, 100, and 130 mL min⁻¹) for pine sawdust.

Using 70 mL min⁻¹ of CO₂ there was a poor stabilization of sample mass after the release of volatiles. This can be explained by considering the partial pressure balance of carbon dioxide at the interface between the sample and the furnace atmosphere. This balance was shifted towards the furnace atmosphere when the carbon dioxide concentration was higher due to sample decomposition, resulting in greater fluctuations of sample mass after the release of volatiles. The flow rate of 130 mL min⁻¹ was selected

because it enables the stabilization of the mass and the volatile matter can be therefore completely released before the stage of fixed carbon evaluation.

Fig. 5. Thermogravimetric profiles for proximate analysis of pine sawdust, applying M8 method with different flows of carbon dioxide: 70, 100 and 130 mL min⁻¹.

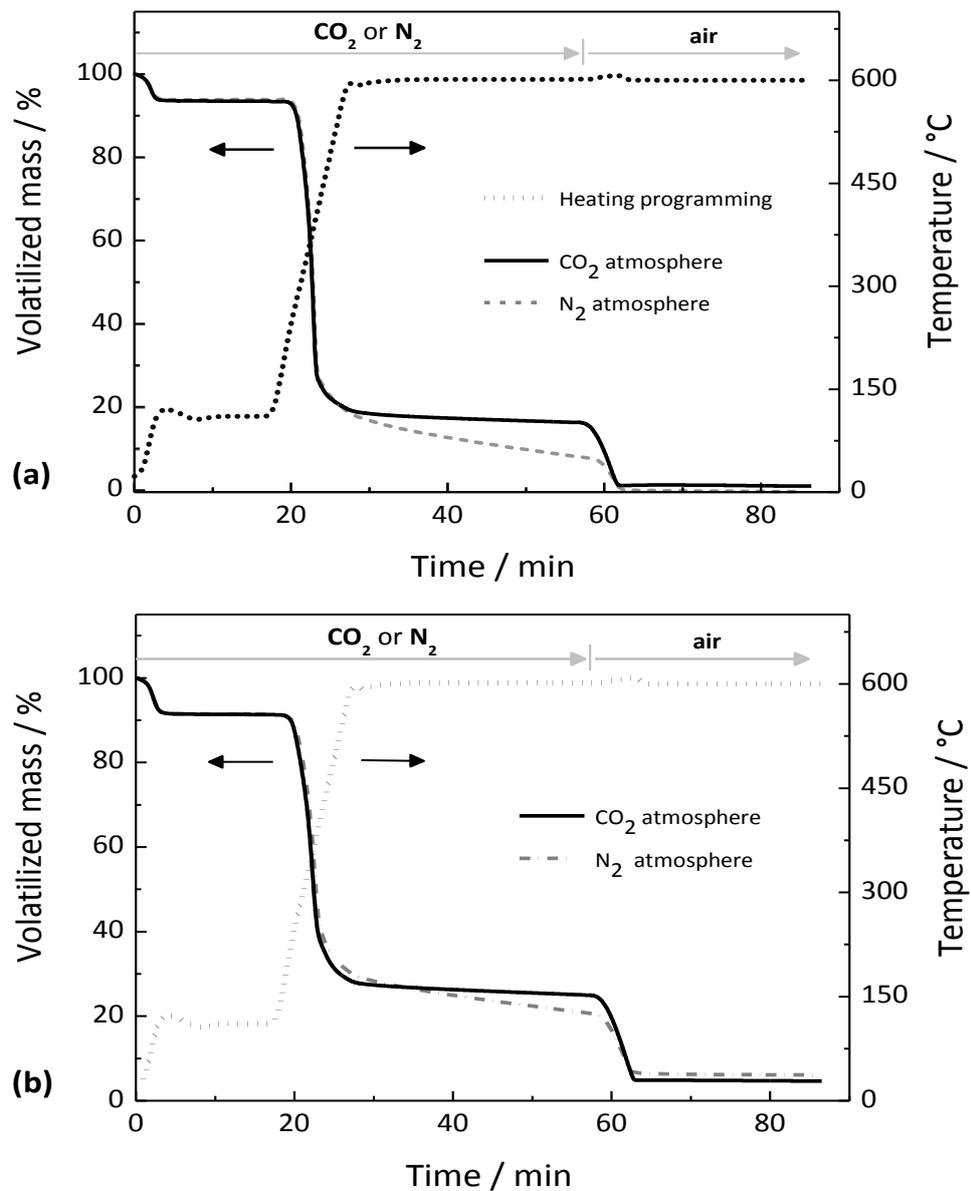


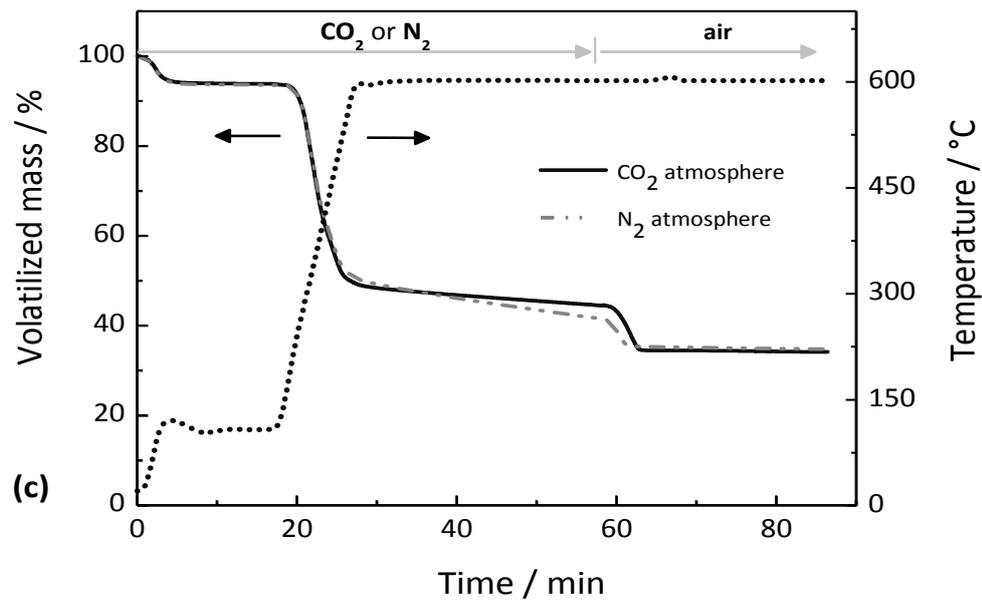
Using 70 mL min⁻¹ of CO₂ there was a poor stabilization of sample mass after the release of volatiles. This can be explained by considering the partial pressure balance of carbon dioxide at the interface between the sample and the furnace atmosphere. This balance was shifted towards the furnace atmosphere when the carbon dioxide concentration was higher due to sample decomposition, resulting in greater fluctuations of sample mass after the release of volatiles. The flow rate of 130 mL min⁻¹ was selected because it enables the stabilization of the mass and the volatile matter can be therefore completely released before the stage of fixed carbon evaluation.

Fig. 6 shows the TG curves for two different lignocellulosic biomass samples pine sawdust and peanut shell (Figs. 6a and 6b, respectively), and sludge (Fig. 6c) under both N₂ and CO₂ atmospheres, employing flow rates of 130 mL min⁻¹. The results evidence that when N₂ is used, it was not possible to identify the devolatilization endpoint after the

isothermal period. On the other hand, the use of CO₂ greatly improved the achievement of a mass loss plateau during the isothermal step, enabling the discrimination and quantification of the contents of volatile material and fixed carbon in the biomass samples.

Fig. 6. Comparison between the thermogravimetric profiles of (a) pine sawdust, (b) peanut shell and (c) sewage sludge samples, using M8 method under carbon dioxide and nitrogen, both in the flow of 130 mL min⁻¹.





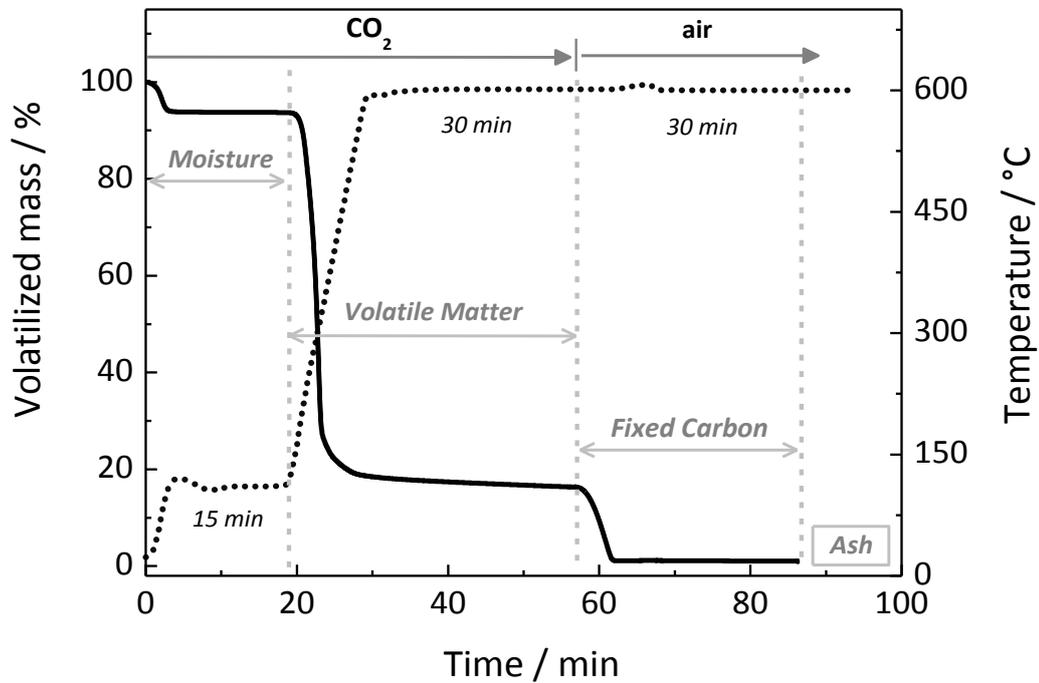
According to Borrego and Alvarez [35], the use of CO_2 as a carrier gas provided higher resistance to the devolatilization of bulk components of wood chips about N_2 . This may be due to the involvement of CO_2 in the “cross-linking” reaction on the surface of the char, which reduces the deformation and clumping of the carbonaceous structure. However, morphological characteristics, as well as the reactivity of char surface, are similar under both atmospheres [24,36]. After the evaluation of several parameters for the methodology optimization, it was clear that CO_2 , instead of N_2 , is more suitable for reaching a mass loss plateau after biomass devolatilization.

Summary of findings and application to samples

Fig. 7 provides an overview of the TG curve obtained using the optimized conditions for proximate analysis of the pine sawdust biomass, using the experimental conditions described for M8 method (Table 2).

The important point is that this methodology enables the quantification of moisture, volatile matter, fixed carbon, and ash in a significantly short time (1 h 27 min), compared to the standard methods.

Fig. 7. General profile of the thermogravimetric method (M8) developed for proximate analysis of biomasses.



This methodology was applied in the proximate analysis of different biomasses (lignocellulosic materials, sewage sludges, and blends), providing thermogravimetric profiles specific for each sample type (Figs. 8a and 8b, respectively), which clearly demonstrate the compositional differences between them.

The data obtained from these TG curves are displayed in Table 3. It is worth emphasizing that all the measurements were made in triplicate to ensure accuracy and reproducibility.

Table 3

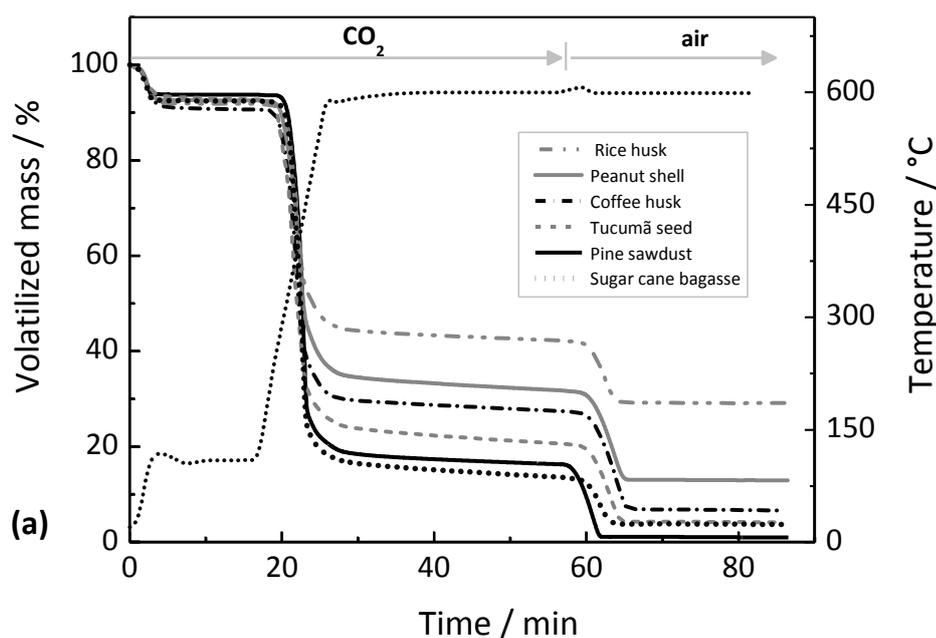
Properties of proximate analysis obtained for different types of biomass and blends, using the proposed method (M8).

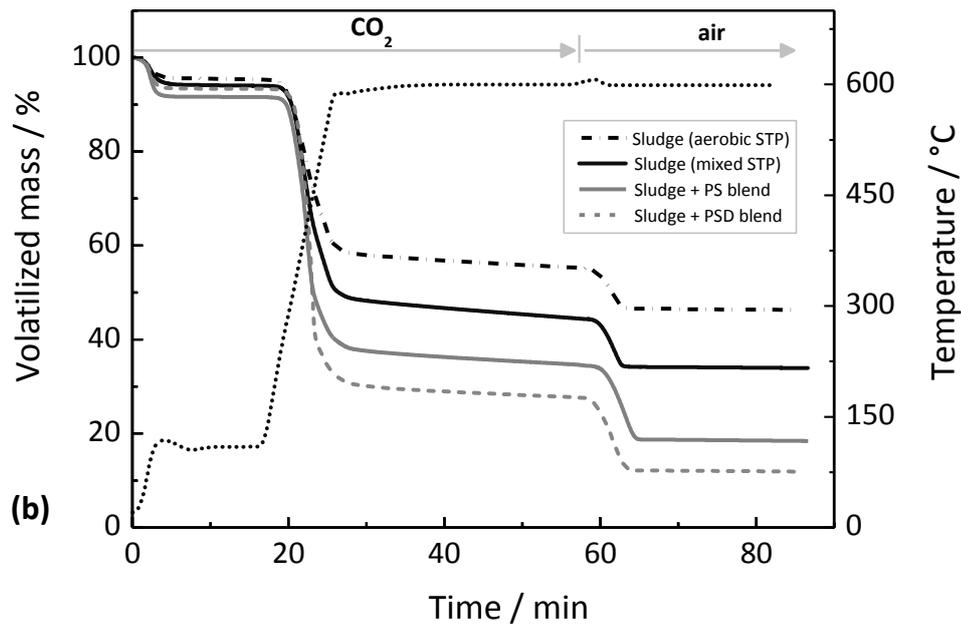
Biomass samples	Proximate analysis (%)			
	Moisture	Volatile Matter	Fixed carbon	Ash
Sewage sludges				
Mixed STP	5.25	49.67	9.42	35.66
Aerobic STP	4.70	40.2	8.90	46.30
Peanut shell (PS)	7.43	60.51	18.90	13.17
Pine sawdust (PSD)	6.42	77.68	14.95	0.93
Sludge ¹ + PS blend	8.43	57.02	16.03	18.51
Sludge ² + PSD blend	6.74	65.33	16.10	11.83
Coffee husk	9.44	63.15	20.99	6.43
Rice husk	8.14	49.74	12.85	29.27
<i>Tucumã</i> seed	7.27	72.31	16.54	3.88
Sugar cane bagasse	7.39	79.30	9.81	3.50

¹ Blend composed of 50% sludge from mixed STP + 50% peanut shell sample;

² Blend composed of 50% sludge from mixed STP + 50% pine sawdust sample.

Fig. 8. The general profile of the thermogravimetric method (M8) developed for proximate analysis of biomasses.





Validation of method (M8)

Due to the high compositional variability of biomass, it is hard to establish a database of parameters that include moisture content, fixed carbon, volatile matter, and ash, as well as elemental composition and heating rates, amongst others.

Possible ways of validating the proposal method (M8) include the use of reference materials or the comparison of results with those obtained using standard methods. However, certified reference materials for proximate analysis are not available for every type or species of biomass.

Concerning standard methods for proximate analysis, all procedures employ temperatures up to 900 °C, or above, for the determination of volatile matter and fixed carbon. As previously mentioned, such high temperatures could promote the complete decomposition of organic compounds, making it difficult to distinguish between the volatile matter and fixed carbon present in the biomass.

In order to elucidate the applicability of the data obtained by the proposed methodology, they were applied to predict the high heating values (HHV) of biomasses by different empirical equations: Eq. (1) [37], Eq. (2), and Eq. (3) [38]. The results were compared with the corresponding experimental data, obtained in bomb calorimeter, as well as with those obtained from ultimate analysis data (shown in Table 1), using Eq. (7)

[39]. These correlations were applied for all biomass samples and summarized in Table 4, where HHV_c and HHV_m are defined as calculated and measured values of HHV, respectively.

$$HHV (MJ kg^{-1}) = [33.5 (\% C) + 142.3 (\% H) - 15.4 (\% O)] / 100 \quad (7)$$

where C , H , and O are the content of carbon, hydrogen, and oxygen, respectively.

The differences between the HHV_m and the HHV_c values can be seen more clearly using the absolute error, also expressed in $MJ kg^{-1}$ (Eq. 8), supplied for each equation applied in this table.

$$Absolute\ error\ (AE) = |HHV_c - HHV_m| \quad (8)$$

According to the absolute errors, the HHV_c values obtained from the data of proximate analysis are in good agreement with the related HHV_m , especially in the case of sugar cane bagasse (by Eq. 2), peanut shell, pine sawdust, and coffee husk (by Eq. 1). In the case of peanut shell and pine sawdust, the absolute errors obtained by proximate analysis were even lower than obtained for comparison with the elemental analysis. Therefore, the data obtained by M8 provided a good prediction of HHV, which depends on the equation selected.

Furthermore, to validate this method we use the same equations for proximate analysis (Eq. 1 to Eq. 3) but only for pine sawdust and sewage sludge, since they demonstrated opposite behaviors on proximate analysis: the first one with high volatile matter and lower ash content and the second, with low volatile matter and high ash content. Thus, it would be possible to observe the propagation of uncertainty for very different biomasses, covering the compositional range between them.

Table 4

Comparison between HHV_m and HHV_c values obtained from proximate and ultimate analysis of biomass samples.

Biomass samples	HHV_m (MJ kg ⁻¹)	HHV_c (MJ kg ⁻¹)							
		Proximate analysis						Ultimate analysis	
		Eq. (1)	AE^1	Eq. (2)	AE	Eq. (3)	AE	Eq. (7)	AE
Sewage sludge									
Mixed STP	13.94	10.79	3.15	16.76	2.82	13.25	0.69	15.35	1.41
Aerobic STP	12.12	9.05	3.07	16.07	3.95	11.45	0.67	12.57	0.45
Peanut shell	16.52	16.00	0.52	18.21	1.69	17.59	1.07	20.17	3.65
Pine sawdust	17.03	17.38	0.35	18.53	1.50	19.25	2.22	20.83	3.80
Coffee husk	16.79	17.20	0.41	18.52	1.73	18.81	2.02	17.92	1.13
Rice husk	15.39	12.06	3.33	17.32	1.23	14.44	0.95	16.54	1.15
<i>Tucumã</i> seed	20.77	17.08	3.69	18.35	2.42	18.93	1.83	20.95	0.19
Sugar cane bagasse	17.46	15.79	1.66	17.54	0.08	18.07	0.61	17.16	0.30

¹ Absolute error.

The confidence interval for all data obtained from proximate analysis of pine sawdust and sewage sludge (M8) are shown in Table 5. The values of each property measured by this methodology are in the range specified with 95% of confidence.

The width of the confidence interval is the difference between the upper and the lower limit of the confidence interval and expresses the uncertainty in measurement. In other words, the width of a confidence interval is a parameter that characterizes the dispersion of the values that could be attributed to the value measured [21].

The higher width of the confidence interval observed for pine sawdust was in ashes, while to sewage sludge, the higher width was found in volatiles. For pine sample, it can be attributed to its very low amount of ashes, sometimes close to the equipment uncertainty. In relation to the sludge, this behavior of volatiles is acceptable, given its complex and heterogeneous organic composition.

Table 5

The confidence interval for the values obtained in the proximate analysis of pine sawdust and sewage sludge, employing M8.

Estatistic parameters	Pine sawdust			
	Moisture	Volatiles	Fixed Carbon	Ashes
Sample mean (X)	6.42	77,68	14.95	0.93
Standard deviation (SD) ¹	0.33	1.02	0.27	1.15
Margin of error (m) ²	0.21	0.63	0.17	0.71
Lower limit	6.21	77.05	14.78	0.22
Upper limit	6.62	78.31	15.11	1.65
Confidence interval ³	p(6.21 ≤ μ ≤ 6.62)=95%	p(77.05 ≤ μ ≤ 78.31)=95%	p(14.78 ≤ μ ≤ 15.11)=95%	p(0.22 ≤ μ ≤ 1.65)=95%
HHVc	Lower limit	Mean	Upper limit	
Eq.1	17.23	17.38	17.53	
Eq.2	19.72	18.53	18.36	
Eq.3	19.73	19.25	19.11	
Sewage sludge				
Sample mean (X)	5.25	49.67	9.42	35.66
Standard deviation (SD) ¹	0.38	0.70	0.34	0.63
Margin of error (m) ²	0.23	0.43	0.21	0.39
Lower limit	5.02	49.23	9.21	35.27
Upper limit	5.48	50.10	9.64	36.05
Confidence interval ³	p(5.02 ≤ μ ≤ 5.48)=95%	p(49.23 ≤ μ ≤ 50.10)=95%	p(9.21 ≤ μ ≤ 9.64)=95%	p(35.27 ≤ μ ≤ 36.05)=95%
HHVc	Lower limit	Mean	Upper limit	
Eq.1	10.65	10.79	10.93	
Eq.2	16.75	16.76	16.78	
Eq.3	13.24	13.25	13.26	

¹ Standard deviation of mean

² Is the range of values above and below the sample mean. Calculated by: $m = Z^* \cdot SD$; where Z^* is de tolerance critical value for the standard normal distribution, in the level of confidence evaluated (95%) and SD is the standard deviation.

³ Where μ is the population mean which is estimated through the sample mean X .

With the purpose of demonstrating the effect of this variance in the prediction of HHV, we calculated the HHV for Eq. 1 to Eq. 3, supposing two situations: one of them

with all parameters in the lower limit and the other with an upper limit of the confidence interval. The oscillation of values of HHV in this interval can be observed in Table 5.

In Table 6 are presented the proximate analysis parameters (or quotient of parameters) with lower and higher contribution to the uncertainty calculation as well as the combined standard uncertainty in the evaluation of HHV using Eq. 1, Eq. 2, and Eq. 3.

Table 6

Propagation of uncertainty for estimation of HHV by Eq. 1, Eq. 2 and Eq. 3, using the parameters obtained in M8 for pine sawdust and sewage sludge.

Propagation of uncertainty				
Pine sawdust			Sewage sludge	
Parameters		RSD ¹	Parameters	RSD
Eq. (1)				
<i>LC</i> ²	Ash	9.0E-3	Ash	5.0E-3
<i>HC</i> ³	VM	0.16	FC	0.12
	CSU ⁴	0.18	CSU	0.16
Eq. (2)				
<i>LC</i>	(Ash/VM)	1.5E-2	(FC/Ash)	1.0E-2
<i>HC</i>	(FC/Ash)	19.64	(VM/FC)	0.20
	CSU	0.46	CSU	5.0E-2
Eq. (3)				
<i>LC</i>	(Ash/VM)	1.0E-7	(FC/Ash)	0.10
<i>HC</i>	(VM/FC)	1.20	(VM/FC)	2.17
	CSU	0.22	CSU	0.22

¹ Relative standard deviation

² Lower contribution to combined uncertainty

³ Higher contribution to combined uncertainty

⁴ Combined standard uncertainty

In relation to pine sawdust, the higher source of uncertainty was the quotient (FC/Ash) in Eq. 2, which reflects in its higher combined standard uncertainty of 0.46. Concerning the sludge, the higher contribution to uncertainty estimation was obtained from the term (VM/FC)², responsible for the higher combined standard uncertainty of 0.22

for HHV calculation by Eq. 3. In general, either pine sawdust or sewage sludge demonstrated low propagation of uncertainty in the prediction of HHV for all evaluated equations.

The results demonstrated that the data of proximate analysis obtained with the proposed methodology provided a good prediction of HHV. In other words, these correlations support the applicability of the data achieved in the present study by the experimental conditions adopted and for the range of biomass explored.

Conclusions

Thermogravimetry was used for the direct measurement of all proximate analysis parameters in a single measure. According to the set of experimental conditions evaluated in this work, it became clear the importance of controlling mainly temperature and carrier gas for the proper performance of biomass proximate analysis by thermogravimetry. The methodology proposed (M8) enables the direct and fast measurement of all proximate analysis properties in biomass, providing a thermogravimetric profile that is unique for each sample.

The greatest contribution of this methodology to biomass characterization is the improvement on distinction and quantification of volatile and fixed carbon contents. Such conditions were obtained by employing carbon dioxide, instead of nitrogen, as a carrier gas and the temperature of 600 °C for volatiles release, which is substantially different from the conditions often applied for this purpose.

Furthermore, the proposed methodology has provided accurate results (low uncertainty), when applied to predict the high heating value of either lignocellulosic or a complex biomass as sewage sludge. Therefore, it can be used as an alternative thermogravimetric method for characterization of biomass, which is essential when proposing its use as feedstock for power generation.

References

1. Demirbas A. Combustion characteristics of different biomass fuels. *Prog Energy Combust Sci.* 2004;30(2):219-30.
2. McKendry P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresour Technol.* 2002;83(1):37-46.
3. 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;100:164-71.
4. Ebeling JM, Jenkins, B.M. Physical and chemical properties of biomass fuels. *Transactions of the ASAE.* 1985;28(3):898-902.
5. ASTM. Standard test method for moisture analysis of particulate wood fuels E871-82, vol. 2006. ASTM, West Conshohocken, PA (USA): American Society for Testing and Materials; 2013.
6. ASTM. Standard test method for volatile matter in the analysis of particulate wood fuels E872-82, vol. 2006. ASTM, West Conshohocken, PA (USA): American Society for Testing and Materials; 2013.
7. ASTM. Standard test method for ash in wood D1102-84, vol. 2007. ASTM, West Conshohocken, PA (USA): American Society for Testing and Materials; 2013.
8. Basu P. Chapter 2-biomass characteristics. In: Basu P, editor. *Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory.* Boston: Academic Press; 2010. pp. 27-63.
9. ASTM. Standard test method for volatile matter in the analysis sample of coal and coke D3175-11, vol. 2007. ASTM, West Conshohocken, PA (USA): American Society for Testing and Materials; 2011.
10. Biagini E, Lippi F, Petarca L, Tognotti L. Devolatilization rate of biomasses and coal-biomass blends: an experimental investigation. *Fuel.* 2002;81(8):1041-50.
11. ASTM. Standard test method for proximate analysis of coal and coke by macro thermogravimetric analysis D7582-12, vol. 2010. ASTM, West Conshohocken, PA (USA): American Society for Testing and Materials; 2012.
12. Karatepe N, Küçükbayrak S. Proximate analysis of some Turkish lignites by thermogravimetry. *Thermochim Acta.* 1993;213(0):147-50.
13. Mayoral MC, Izquierdo MT, Andrés JM, Rubio B. Different approaches to proximate analysis by thermogravimetry analysis. *Thermochim Acta.* 2001;370(1-2):91-7.
14. Ottaway M. Use of thermogravimetry for proximate analysis of coals and cokes. *Fuel.* 1982;61(8):713-6.

15. Sadek FS, Herrell AY. Methods of proximate analysis by thermogravimetry. *Thermochim Acta*. 1984;81(0):297-303.
16. Warne SSJ. Proximate analysis of coal, oil shale, low quality fossil fuels and related materials by thermogravimetry. *Trends Anal Chem*. 1991;10(6):195-9.
17. Cantrell KB, Martin JH, Ro KS. Application of thermogravimetric analysis for the proximate analysis of livestock wastes. *J ASTM Int*. 2010;7(3):JAI102583.
18. García R, Pizarro C, Lavín AG, Bueno JL. Biomass proximate analysis using thermogravimetry. *Bioresour Technol*. 2013;139:1-4.
19. ASTM. Standard test method for compositional analysis by thermogravimetry E1131-08, vol. 2008. ASTM, West Conshohocken, PA (USA): American Society for Testing and Materials; 2014.
20. ASTM. Standard test method for moisture in the analysis sample of coal and coke D3173-11, vol. 2008. ASTM, West Conshohocken, PA (USA): American Society for Testing and Materials; 2011.
21. Ellison S L R and Williams A (Eds). *Eurachem/CITAC guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, Third edition, (2012) ISBN 978-0-948926-30-3. Available from www.eurachem.org.
22. Munir S, Daood SS, Nimmo W, Cunliffe AM, Gibbs BM. Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugar cane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres. *Bioresour Technol*. 2009;100(3):1413-8.
23. Gani A, Naruse I. Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass. *Renewable Energy*. 2007;32(4):649-61.
24. Gil MV, Riaza J, Álvarez L, Pevida C, Pis JJ, Rubiera F. Kinetic models for the oxy-fuel combustion of coal and coal/biomass blend chars obtained in N₂ and CO₂ atmospheres. *Energy*. 2012;48(1):510-8.
25. Lai Z, Ma X, Tang Y, Lin H. Thermogravimetric analysis of the thermal decomposition of MSW in N₂, CO₂, and CO₂/N₂ atmospheres. *Fuel Process Technol*. 2012;102:18-23.
26. Moon J, Lee J, Lee U, Hwang J. Transient behavior of devolatilization and char reaction during steam gasification of biomass. *Bioresour Technol*. 2013;133:429-36.
27. Di Blasi C. Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars. *Prog Energy Combust Sci*. 2009;35(2):121-40.
28. Scott SA, Davidson JF, Dennis JS, Fennell PS, Hayhurst AN. The rate of gasification by CO₂ of chars from waste. *Proc Combust Inst*. 2005;30(2):2151-9.

29. Shen D, Hu J, Xiao R, Zhang H, Li S, Gu S. Online evolved gas analysis by thermogravimetric-mass spectroscopy for thermal decomposition of biomass and its components under different atmospheres: Part I. Lignin. *Bioresour Technol.* 2013;130:449-56.
30. Ergun S. Kinetics of the Reaction of Carbon with Carbon Dioxide. *J Phys Chem.* 1956;60(4):480-5.
31. Kwon EE, Jeon YJ, Yi H. New candidate for biofuel feedstock beyond terrestrial biomass for thermo-chemical process (pyrolysis/gasification) enhanced by carbon dioxide (CO₂). *Bioresour Technol.* 2012;123:673-7.
32. Vamvuka D, Karouki E, Sfakiotakis S. Gasification of waste biomass chars by carbon dioxide via thermogravimetry. Part I: effect of mineral matter. *Fuel.* 2011;90(3):1120-7.
33. Campana A, Martins Q, Crespi M, Ribeiro C, Barud H. Thermal behavior of residues (sludge) originated from Araraquara water and sewage treatment station. *J Therm Anal Calorim.* 2009;97(2):601-4.
34. Bridgeman TG, Darvell LI, Jones JM, Williams PT, Fahmi R, Bridgwater AV, et al. Influence of particle size on the analytical and chemical properties of two energy crops. *Fuel.* 2007;86(1-2):60-72.
35. Borrego AG, Alvarez D. Comparison of chars obtained under oxy-fuel and conventional pulverized coal combustion atmospheres. *Energy Fuels.* 2007;21(6):3171-9.
36. Borrego AG, Garavaglia L, Kalkreuth WD. Characteristics of high heating rate biomass chars prepared under N₂ and CO₂ atmospheres. *Int J Coal Geol.* 2009;77(3-4):409-15.
37. Parikh J, Channiwala S, Ghosal G. A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. *Fuel.* 2005;84(5):487-94.
38. Nhuchhen DR, Abdul Salam P. Estimation of higher heating value of biomass from proximate analysis: a new approach. *Fuel.* 2012;99:55-63.
39. Nanda S, Mohanty P, Pant KK, Naik S, Kozinski JA, Dalai AK. Characterization of North American lignocellulosic biomass and biochars in terms of their candidacy for alternate renewable fuels. *Bioenergy Res.* 2012;6(2):663-77.