

Geração de carvão por copirólise: efeitos da temperatura, fluxo de N₂ e percentual de lodo

A copirólise (CP) é a quebra de mais de uma biomassa pelo calor em ausência de oxigênio, gerando produtos líquidos, sólidos e gasosos. A constituição do carvão depende das condições de copirólise e do processo adotado. Estudou-se o efeito combinado da temperatura, do fluxo de nitrogênio e composição percentual de lodo de efluente industrial tratado de uma beneficiadora de arroz (LEITBA) com casca de arroz (CA) para geração de carvão por CP através de um planejamento de Box-Behnken (B-B), com percentual de LEITBA variando entre 25 e 75%, temperatura de 500 a 700 °C e fluxo de N₂ de 1 a 5 mL.min⁻¹. Aplicou-se a metodologia de superfície de resposta (MSR) para analisar e otimizar as condições de CP. O modelo polinomial de primeira ordem explicou o fenômeno de máxima geração de carvão com uma variância explicada superior a 90%. A geração de carvão foi significativamente dependente de duas das três variáveis: percentual de LEITBA e temperatura. A partir do modelo, as ótimas condições para maximizar a geração de carvão foram com temperaturas de 500 °C e 100% de lodo independente do fluxo de N₂. Experimentalmente, observou-se maior geração de carvão a 75% LEITBA, 500 °C e fluxo de N₂ de 3 mL.min⁻¹ com 67,09% de biomassa inicial convertida.

Palavras-chave: Biomassa; Conversão termoquímica; Carvão; Otimização; Metodologia de superfície de resposta.

Coal generation by copyrolysis: effects of temperature, N₂ flow and sludge percentage

Copyrolysis (CP) is the cleavage of more than one biomass by heat in the absence of oxygen, which yields liquid, solid, and gas products. Coal constitution depends on copyrolysis conditions and on the process adopted. The combined effect of temperature, nitrogen flow, and percent composition of treated industrial effluent sludge from a rice processing plant (TIESRPP) with rice hulls (RH) for coal generation through CP was studied through planning Box-Behnken (BB), with TIESRPP percentages ranging from 25 to 75%, temperature between 500 and 700 °C, and N₂ flow of 1 to 5 mL.min⁻¹. Response surface methodology (RSM) was applied to analyze and optimize CP conditions. The first-order polynomial model explained over 90% of the maximum coal generation phenomenon. Coal generation significantly depended on two of the three variables: TIESRPP percentage and temperature. The model showed the optimal conditions to maximize the coal generation were 500 °C and 100% of sludge regardless of N₂ flow. The highest coal generation was experimentally observed to be 75% TIESRPP, 500 °C, and N₂ flow of 3 mL.min⁻¹ with conversion of 67.09% of the initial biomass.

Keywords: Biomass; Thermochemical conversion; Coal; Optimization; Response surface methodology.

Topic: Engenharia Ambiental

Received: 07/03/2020

Approved: 19/04/2020

Reviewed anonymously in the process of blind peer.

Emerson de Moraes Böhm 

Instituto Federal Sul-rio-grandense, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/5903017262393675>
<http://orcid.org/0000-0001-8308-9669>
ebohm2@gmail.com

Iago Riveiro Santos Dutra 

Instituto Federal Sul-rio-grandense, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/9043224024765006>
<http://orcid.org/0000-0003-3290-463X>
iagorivsd@gmail.com

Roberto Tomedi Sacco 

Instituto Federal Sul-rio-grandense, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/3304408972146179>
<http://orcid.org/0000-0002-4110-5824>
rtsacco70@gmail.com

Ricardo Peraça Toralles 

Instituto Federal Sul-rio-grandense, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/9638201620937404>
<http://orcid.org/0000-0001-7208-8222>
toralles@pelotas.ifsul.edu.br

Pedro José Sanches Filho 

Instituto Federal Sul-rio-grandense, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/9785390634457316>
<http://orcid.org/0000-0002-9852-8940>
pisans@ibest.com.br

Giani Mariza Bärwald Böhm 

Instituto Federal Sul-rio-grandense, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/0429818788026737>
<http://orcid.org/0000-0002-2844-416X>
bohmgiani@gmail.com



DOI: 10.6008/CBPC2179-6858.2020.003.0012

Referencing this:

BÖHM, E. M.; DUTRA, I. R. S.; SACCO, R. T.; TORALLES, R. P.; SANCHES FILHO, P. J.; BÖHM, G. M. B. Geração de carvão por copirólise: efeitos da temperatura, fluxo de N₂ e percentual de lodo. *Revista Ibero Americana de Ciências Ambientais*, v.11, n.3, p.122-136, 2020. DOI: <http://doi.org/10.6008/CBPC2179-6858.2020.003.0012>

INTRODUÇÃO

A produção verde vem ganhando espaço por buscar técnicas de desenvolvimento cada vez mais sustentáveis. Esse conceito implica em otimizar a disposição dos passivos ambientais, dando aos mesmos uma destinação mais nobre, como, por exemplo, transformando-os em fontes de energia renováveis ou novos produtos com maior valor agregado. A substituição de combustíveis fósseis vem de encontro a estas premissas, dado que energias limpas estão sendo evidenciadas e a busca de processos alternativos cresce intensamente (KABIR et al., 2017). O estado brasileiro do Rio Grande do Sul (RS) é o maior produtor de arroz do país (KABIR et al., 2017). Dados de 2015 contabilizaram uma produtividade de 7,7 ton.ha⁻¹ no estado. A região sul deste estado cultivou, na safra de 2017, aproximadamente 161.000 hectares de arroz, representando 88% do plantio no RS (IBGE, 2016). Deste montante, em média 22% representa casca de arroz (CA) (IRGA, 2016). Esta CA pode ser definida como sendo uma capa de grande dureza formada basicamente de materiais como a sílica, celulose, hemicelulose e lignina (YANG et al., 2007). Devido a sua composição, é uma biomassa com grande potencial para conversão termoquímica, podendo ser convertido em novos produtos, tanto líquidos quanto sólidos (KABIR et al., 2017; YANG et al., 2007). Embora sejam dados regionais, a pesquisa pode ser replicada a nível mundial, uma vez que na cadeia de produção, a geração de CA é inevitável, assim como a produção do lodo de efluente industrial tratado (LEITBA).

Nos últimos anos a fiscalização ambiental tornou-se mais atuante, o que motivou as cadeias produtivas a tratar seus resíduos, demandando desenvolvimento de novas tecnologias de valorização e alternativas aos atuais métodos de descarte dos passivos, como a reutilização agrícola, a incineração ou aterro (que representam 42, 27 e 14% da destinação destes resíduos, respectivamente) devido aos riscos ambientais e de saúde associados (SAMOLADA et al., 2014). O LEITBA é um resíduo inevitável no processo industrial (SEGGIANI et al., 2012), uma vez que o efluente obrigatoriamente deve ser tratado para obedecer às normas ambientais. É comumente utilizado na agricultura por conter em sua composição genérica, macro e micronutrientes que, uma vez bem dimensionados e identificados, podem ser úteis na adubação e correção do solo agrário, entretanto, se não avaliado, acarreta desequilíbrios de composição química, além de poder carregar consigo metais tóxicos, patógenos e contaminantes orgânicos como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (SANCHES FILHO et al., 2017). Por ser um resíduo que demanda grandes áreas de armazenamento, seu principal destino realmente está focado na disposição agrícola (BOHM et al., 2016).

O volume de geração de lodo de efluente, somados os esgotos doméstico e industrial, chega à ordem dos 20 milhões de toneladas ao ano no mundo, número este que nos próximos anos tende a aumentar em função da crescente urbanização e industrialização mundial (BOHM et al., 2016; MELERO et al., 2015). Desta forma, a geração crescente de lodo de efluente, vem se tornando uma importante questão, em função dos riscos ambientais decorrentes da disposição final deste resíduo (DAI et al., 2013). Porém, essas destinações são restringidas com o aumento do uso terra e suas limitações de territórios utilizáveis para este fim, as questões ambientais e o aumento de rigor na regulamentação para destino final de passivos (CAO et al., 2013). Levando-se em consideração o exposto, há uma demanda por novas e eficientes tecnologias, que

venham a dar opções ambientalmente corretas para destinação do lodo de efluente (FYTILI et al., 2008).

Nessa ótica, o reaproveitamento energético através de processos térmicos tais como a pirólise vem ganhando visibilidade (ARAZO et al., 2017). O LEITBA apresenta em sua composição uma considerável quantidade de componentes de origem orgânica e com considerável capacidade energética (ARAZO et al., 2017; ELLED et al., 2006). Estes componentes orgânicos são geralmente compostos de carboidratos (celulose), proteínas, lipídios e ácidos nucleicos (MANARA et al., 2012). Assim sendo, o lodo de efluente pode vir a ser considerado como uma biomassa de recurso potencial para as conversões termoquímicas como a pirólise (RULKENS, 2008).

A pirólise é considerada um dos métodos mais viáveis para a valorização em grande escala de lodos de efluente tratados (FONTS et al., 2012), bem como a copirólise, que associa a este lodo um outro componente residual, uma vez que os produtos podem ser utilizados como biocombustíveis ou fonte para originar novos produtos químicos (ALVAREZ et al., 2016). Levando-se em consideração a necessidade de reaproveitar os resíduos produtivos de forma mais eficiente, é importante conhecer o potencial de cada passivo e de qual forma se torna mais eficientemente reaproveitável.

A metodologia de superfície de resposta (MSR) possibilita estimar o efeito de múltiplas variáveis, sozinhas ou em combinação, em termos de variáveis de resposta (GACULA et al., 1984). Para atender tal demanda, objetivou-se estudar a interação do percentual de LEITBA, da temperatura e do fluxo de nitrogênio (N₂) na geração de carvão através do processo termoquímico da copirólise (CP), bem como as condições ótimas para controle de sua atividade usando a MSR.

METODOLOGIA

Obtenção das amostras

Utilizou-se CA e LEITBA obtidas em indústria beneficiadora de arroz, situada na cidade de Pelotas-RS, coletadas no mês de agosto de 2017, e armazenadas em local seco, no caso da CA, e refrigerado para o LEITBA, no Laboratório de Contaminantes Ambientais (LACA) do IFSul/Campus Pelotas. Este lodo foi gerado após processo de beneficiamento do grão e do tratamento do efluente industrial, sendo recolhido e prensado para posterior destinação final.

Preparo das amostras

A CA foi moída em um moinho de facas para redução de tamanho (granulometria de 60 mesh) e seca a 60 °C até peso constante. As amostras de LEITBA foram secas em estufa à 60 °C por 72 horas, após foram submetidas a redução de tamanho (granulometria 60 mesh) em gral de porcelana e armazenadas em dessecador.

Caracterização preliminar das amostras

Para determinação da umidade, placas com lodo pesados individualmente foram levados à estufa

com 105 °C por 24 horas. No final do processo, as amostras foram resfriadas e pesadas. O valor de umidade perdida corresponde à diferença mássica antes e após o processo (APHA, 2017). Para a determinação da matéria orgânica do LEITBA, 2 g de amostra, em triplicata, foram calcinadas em mufla a 550 °C por 4 horas, promovendo a perda de voláteis da amostra. O valor de matéria orgânica perdida corresponde à diferença mássica antes e após o processo (APHA, 2017).

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas a partir de amostras com 50% casca de arroz misturados com 50% lodo, a fim de determinar as faixas de temperatura onde ocorrem perdas de massa, direcionando, assim, os experimentos de pirólise. As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento (TA Instruments) modelo SDT Q600 V20.9 Build 20 operando com taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹, da temperatura de 50 °C até aproximadamente 1000 °C, em porta amostras de alumina, sob fluxo de nitrogênio gasoso de 100 mL.min⁻¹.

Copirólises das biomassas

O processo de copirólise rápida foi realizado em forno de bancada com reator de quartzo forno tubular, 40 mm de diâmetro, 200 de mm comprimento, regulador de temperatura tipo N-480 Novus, termopar tipo K, potência 1,7 kW, voltagem 220 V, Figura 1. O processo foi conduzido em batelada no LACA com 10 g da mistura entre CA e LEITBA colocados no reator de quartzo, variando seus percentuais de massa entre 25 e 75%, conforme Tabela 1. As temperaturas de pirólise utilizadas entre 500 °C e 700 °C, com rampa de aquecimento de 100 °C.min⁻¹, por um tempo de residência de 15 minutos e fluxo de nitrogênio com vazão entre 1 e 5 mL.min⁻¹.

Tabela 1: Codificação das variáveis reacionais e planejamento do experimento.

Código de nível	LEITBA (%) (X ₁)	Temperatura (°C) (X ₂)	Fluxo N ₂ (mL.min ⁻¹) (X ₃)
-1	25	500	01
0	50	600	03
1	75	700	05

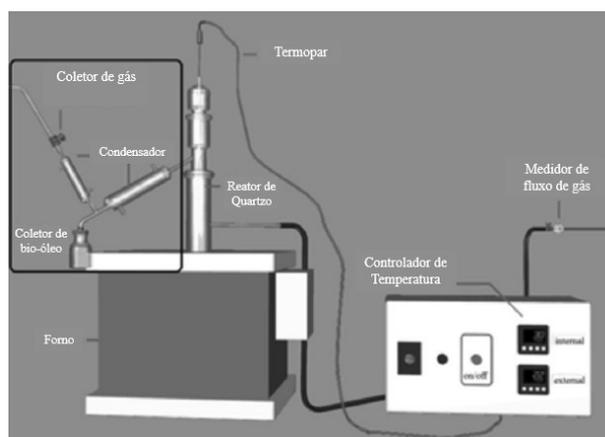


Figura 1: Forno acoplado a um reator de quartzo com controle de temperatura e fluxo. A linha preta mostra o detalhe da modificação sistema de condensação. **Fonte:** Faccini et al. (2013).

O rendimento de carvão gerado na CP foi calculado a partir da massa obtida em relação à massa total de CA e LEITBA em percentual de massa (% p/p). Os gases não condensáveis foram calculados pela diferença entre a soma do carvão e bio-óleo e a massa total inicial. O carvão depositado no reator de quartzo, após ser

devidamente pesado, foi acondicionado em tubos de vidro com tampa para serem utilizados nos experimentos posteriores.

Efeito combinado do percentual de lodo, temperatura e fluxo N₂

Para analisar o efeito combinado do percentual de lodo (X₁), da temperatura (X₂) e do fluxo de N₂ (X₃), um planejamento Box-Behnken (B-B, citado em Gacula et al. (1984), foi adaptado para três variáveis e três níveis (Tabela 1). Basicamente no B-B, para cada variável fixada no zero, um fatorial 2² é executado com as outras duas variáveis, totalizando doze pontos fatoriais (combinação entre pontos -1, 0, +1) e um ponto central (0, 0, 0) (Tabela 2). O ponto central (ensaio 9) foi replicado seis vezes e os demais pontos foram replicados duas vezes.

Uma função polinomial de segunda ordem foi ajustada aos dados experimentais (Equação 1):

$$Y = b_0 + \sum b_i X_i + \sum b_{ii} X_i^2 + \sum b_{ij} X_{ij} \quad (\text{Equação 1})$$

Y= variável resposta em termos de geração de carvão (%); X₁, X₂ e X₃ = variáveis de entrada; b₀= ponto central do sistema; b_i = coeficiente linear; b_{ij}= coeficiente quadrático e b_{ij}= coeficiente interativo

Caracterização do carvão

A análise imediata do produto sólido visou determinar o conteúdo de umidade, carbono volátil, cinzas e carbono fixo nas amostras, além de comparar a capacidade adsorptiva do produto gerado com a de produtos comerciais. Para a análise de umidade, dois gramas do carvão de cada copirólise foram pesados em cadinhos de porcelana previamente ambientado e mantidos a 105 °C por 24 horas em estufa, período após o qual o conjunto foi transferido para dessecador até atingir temperatura ambiente, sendo então novamente pesado para determinar a massa perdida, que corresponde à umidade. A amostra seca foi então deixada por 7 minutos em forno mufla a 900 °C com porta aberta para a perda do carbono volátil, mantida em dessecador até atingir temperatura ambiente e novamente pesada. Após, o material restante foi mantido a 700 °C com porta fechada até se obter cinzas brancas, sendo o material colocado em dessecador até esfriar e pesado novamente. O teor de carbono fixo corresponde à diferença entre a massa inicial de amostra e o somatório das massas encontradas para umidade, carbono volátil e cinzas (NBR 8112/1986).

A capacidade de adsorção foi avaliada se baseando na metodologia adotada por Oliveira et al. (2018), utilizando-se uma solução de azul de metileno (AM) com concentração de 10⁻⁵ mol.L⁻¹. Desta, 100 mL foram misturados com 0,5 g de adsorvente (com granulometria média de 0,125 mm) e mantidos sob agitação magnética por 15 minutos. Após este processo, o carvão foi separado por filtração. Os níveis de azul de metileno residuais presentes no filtrado foram determinados por Espectrofotometria de Absorção Molecular a 665 nm. Para evitar a interferência do material em suspensão não retido na filtragem, os ensaios de adsorção foram acompanhados de provas em branco. Para avaliar a eficiência do processo, a absorbância da solução original de AM foi considerada como sendo 100% do material a ser adsorvido. O mesmo procedimento foi realizado com carvão ativado comercial para comparação (COSTA et al., 2018).

Análise estatística

O software Statistica foi utilizado para calcular os coeficientes de regressão linear, o coeficiente de determinação e a análise de variância (ANOVA), bem como para gerar os gráficos em duas e três dimensões. Os intervalos de confiança dos coeficientes foram calculados multiplicando-se o erro padrão por Student-t (tn-2), ajustado aos graus de liberdade ($p = 0,05$).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Resultados da caracterização preliminar

Os resultados para umidade e matéria orgânica total do lodo, bem como seus desvios padrão relativos expressos em porcentagem foram respectivamente de $74,8\% \pm 0,3\%$ e de $27,3\% \pm 2,7\%$. Estes valores estão em acordo com os valores obtidos com Ingelmo (2012). A matéria orgânica em particular encontra-se em níveis mais baixos que os encontrados pelos autores (37%) refletindo uma maior estabilização do lodo deste estudo, pois o conteúdo de matéria orgânica decresce significativamente durante o processo de estabilização do lodo através da respiração microbológica convertendo-a em CO₂ e ainda através da mineralização (INGELMO et al., 2012).

Em relação à análise termogravimétrica, observa-se que a mistura entre LEITBA e CA é completamente pirolisada a uma temperatura por volta de 675 °C (Figura 2). Verifica-se três fases de perda de massa. A primeira fase, entre 125 °C e 146 °C, refere-se a perda de água, bem como compostos orgânicos livres de menor peso molecular considerados extraíveis do lodo (ALVAREZ et al., 2016; WU et al., 2017).

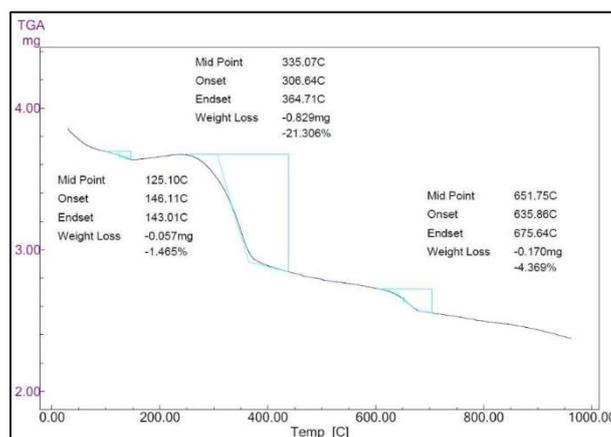


Figura 2: Análise termogravimétrica do LEITBA com CA.

A segunda fase indicada pela curva de TGA, com perda de aproximadamente 21% da massa analisada, entre 306 e 364 °C, pode estar associada à pirólise de carboidratos e lipídeos, segundo Zhang et al. (2014). Estes resultados vêm de encontro com Collard et al. (2014) que afirma que após uma pequena mudança de peso desde o início da elevação de temperatura para 300 °C, a conversão principal de celulose ocorre entre 300 e 390 °C, tendo como maior taxa de decomposição geralmente a faixa compreendida entre 330 e 370 °C (LV et al., 2012). A terceira fase, entre 390 a 680 °C, onde há uma perda 8,3%, principalmente no intervalo 635 e 675 °C, está relacionada com a pirólise de proteínas e lignina. Os resultados de TGA para LEITBA e CA

estão em acordo com Gong et al. (2014).

Geração de carvão variando %LEITBA, temperatura e fluxo de N₂ no processo de copirólise

Na Tabela 2, tem-se o delineamento do experimento com as condições empregadas e os resultados experimentais para a quantificação de carvão gerado. Os ensaios 2, 6, 8 e 11 resultaram em conversão de em média 63,48% da mistura de biomassas em fase sólida. Nestes 4 experimentos, observou-se que o fator em comum entre eles foi o percentual de 75% de LEITBA, mesmo havendo mudanças de temperatura e de fluxo N₂. A influência da porcentagem de lodo pode ser explicada pelo baixo teor de matéria orgânica do LEITBA, que colabora para formação do carvão. Nos experimentos 1,7 e 10 observou-se os menores rendimentos de obtenção da fração sólida de carvão (em média 42,38%), nestes casos a proporção dominante de 3:1 da CA foi fator determinante para a queda de rendimento. Conforme Betemps et al. (2017), o predomínio da CA no processo gera maior percentual da fase líquida de bio-óleo em função do predomínio de celulose e lignina contida na casca. A temperatura e fluxo estatisticamente não representaram alterações nos resultados obtidos, sendo determinante a fração mássica de 75% de CA.

Nos experimentos 1 e 2, fluxo de N₂ e temperatura foram mantidos constantes, variando % de LEITBA. Com o máximo fluxo, os rendimentos de carvão tanto com 25% quanto com 75% de LEITBA foram menores que, se comparados com demais experimentos com estes % mássicos. Isso se explica conforme Weber et al. (2018), pelo maior arraste promovido pelo fluxo mais elevado.

Nos experimentos 5 e 6, fluxo de N₂ e temperatura foram mantidos constantes variando % de LEITBA. Nestes casos, fluxo intermediário de N₂ e uso da menor temperatura analisada, 500 °C, promoveram o maior rendimento em suas faixas percentuais de utilização de LEITBA. Conforme Yu et al. (2016), isso tem explicação na velocidade mais abrandada de fluxo aliado ao processo de pirólise com temperatura de 500 °C que, segundo Arazo et al. (2017), promove uma melhor conversão das biomassas em carvão.

Nos experimentos 7 e 8, fluxo de N₂ e temperatura foram mantidos constantes variando % de LEITBA. Com comportamento similar aos experimentos 1 e 2, observou-se, porém, que o menor fluxo aliado a uma temperatura maior, promoveu um acréscimo na ordem de 10% na geração de carvão, quando em proporção de 25% de LEITBA, isso ocorre pela presença predominante da CA nesta situação, conforme Alvarez et al. (2015).

Nos experimentos 10 e 11, fluxo de N₂ e temperatura foram mantidos constantes variando % de LEITBA. Aqui, pode-se observar que o carvão produzido com a proporção de 75% de LEITBA, atingiu resultado e comportamento similar aos casos 2 e 8, com uma geração na ordem de 62,1% de carvão. Com a proporção de 25%, pode-se observar que seu rendimento com fluxo de N₂ de 1 mL.min⁻¹, resultou em uma geração de carvão equivalente à média entre os fluxos 3 e 5 mL.min⁻¹, nos levando a concluir que o fluxo de N₂ intermediário de 3 mL.min⁻¹ teve ação positiva na comparação com os demais fluxos.

Nos experimentos 3 e 4, fluxo de N₂ e % de LEITBA foram mantidos constantes e variou-se a temperatura, não havendo significativa diferenciação de resultados para a geração de carvão.

Nos experimentos 12 e 13, fluxo de N₂ e % de LEITBA foram mantidos constantes variando

temperatura. A exemplo dos experimentos 3 e 4, o comportamento de geração de carvão seguiu o mesmo caminho, porém, observando-se uma pequena redução se comparado com estes experimentos citados. A explicação desta ocorrência, conforme Arazo et al. (2017), se dá ao menor fluxo de N₂ que favorece a produção do bio-óleo em função de seu arraste mais lento e com menos perda da fase líquida.

Tabela 2: Matriz do planejamento com os valores codificados e naturais e resposta.

Ensaio	Variáveis codificadas			Variáveis naturais			Y _a	N _b
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁	X ₂	X ₃		
1	-1	0	1	25	600	5	40,749 ^f	2
2	1	0	1	75	600	5	62,024 ^a	2
3	0	-1	1	50	500	5	54,837 ^{bc}	2
4	0	1	1	50	700	5	51,124 ^{bcd}	2
5	-1	-1	0	25	500	3	47,834 ^{de}	2
6	1	-1	0	75	500	3	67,091 ^a	2
7	-1	1	0	25	700	3	44,137 ^{ef}	2
8	1	1	0	75	700	3	62,684 ^a	2
9	0	0	0	50	600	3	56,183 ^b	6
10	-1	0	-1	25	600	1	42,271 ^{ef}	2
11	1	0	-1	75	600	1	62,117 ^a	2
12	0	-1	-1	50	500	1	53,543 ^{bcd}	2
13	0	1	-1	50	700	1	48,361 ^{cde}	2

Y_a = valor médio da variável resposta em termos de geração de carvão (C; N_b = Número de repetições; X₁ LEITBA em %; X₂ temperatura em °C; X₃ fluxo de N₂ em mL min⁻¹)

O efeito de cada uma dessas variáveis na geração de carvão foi comparado através de um gráfico de médias, máximos e mínimos do tipo Box e Whiskers, Figuras 3 a-c, elaborado a partir dos dados da Tabela 2. Nas condições experimentais, a geração de carvão foi máxima quando usada a proporção 3:1 de LEITBA (Figura 3a). Com relação à temperatura, pode-se observar que, conforme se aumentou a temperatura, houve um leve aumento da quebra dos materiais pirolisados, aumentando a fração gasosa e reduzindo a geração de carvão (Figura 3b). Em relação ao fluxo de N₂, embora a Figura 3c mostre que a maior geração acontece com um fluxo de 3 mL, a análise das médias e seus efeitos, mostra que este fator não teve efeito na geração de carvão como veremos a seguir.

Estudo do efeito da temperatura, do fluxo de N₂ e do percentual de LEITBA com CA na geração de carvão

A tabela 3 reúne os resultados do estudo dos efeitos calculados para o planejamento fatorial da copirólise apresentado na tabela 2. Análise dos dados da tabela 2. Nessa incluímos o rendimento médio global de carvão, que também é uma combinação linear de todas as observações. Para verificar se os efeitos calculados são significativamente diferentes de zero podemos empregar o teste t, no nível de 95% de confiança o valor t correspondente a 17 graus de liberdade é 2,11. Nesse caso, consideraremos estatisticamente significativo um efeito cujo valor absoluto exceder $(0 + 2,11 \times 0,89) = 1,88$. Aplicando esse critério aos valores da tabela 3, vemos que apenas o % de LEITBA (X₁) e a temperatura (X₂) são significativos. A variação de fluxo de N₂ não tem efeito sobre a geração de carvão, bem como, não houve nenhum efeito interativo entre as três variáveis estudadas. O efeito quadrático só foi observado para fluxo de N₂ (X₃), porém esse efeito é cinco vezes menos pronunciado na geração de carvão que % de LEITBA. No caso do % de LEITBA aumentando o percentual de lodo aumenta diretamente a geração de carvão. Quanto a temperatura a

relação é inversa, ou seja, aumentando a temperatura diminui a geração de carvão (Figura 3a e 2b). Analisando o impacto dos efeitos principais, pode-se dizer que o efeito %LEITBA é cerca de cinco vezes maior do que o da temperatura na geração de carvão. Tal efeito foi pronunciado e observado nos ensaios 2, 6, 8 e 11, onde se observou máxima geração de carvão por copirólise e somente o efeito do LEITBA foi significativo.

Tabela 3: Efeitos calculados para o planejamento fatorial.

	Estimativa \pm erro padrão	P
Média global	53,02 \pm 0,36	0,0000
Efeitos principais		
% de LEITBA (X_1)	19,73 \pm 0,89	0,0000
Temperatura (X_2)	-4,25 \pm 0,89	0,0002
Fluxo de N ₂ (X_3)	0,61 \pm 0,89	0,5022
Efeitos quadráticos		
$X_1.X_1$ (b_{11})	0,46 \pm 0,66	0,4909
$X_2.X_2$ (b_{22})	0,28 \pm 0,66	0,6688
$X_3.X_3$ (b_{33})	3,93 \pm 0,66	0,0000
Efeitos de interação		
$X_1.X_2$ (b_{12})	-0,36 \pm 1,26	0,7814
$X_2.X_3$ (b_{23})	0,73 \pm 1,26	0,5674
$X_1.X_3$ (b_{13})	0,71 \pm 1,26	0,5780

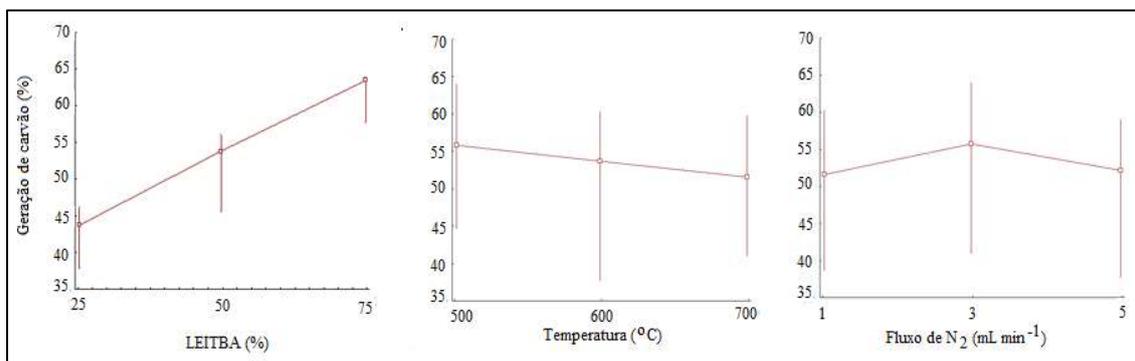


Figura 3: Gráfico de médias, máximos e mínimos do tipo Box e Whiskers para geração de carvão: efeito individual do LEITBA; da temperatura e do fluxo de nitrogênio.

Obtenção do modelo linear para geração de carvão

As influências linear, quadrático e interativa do % de LEITBA, da temperatura e do fluxo de N₂ estão indicadas na Tabela 4. O modelo expresso pela Equação 1, com coeficiente de determinação de $R^2 = 0,950$ (ajustado), foi estatisticamente significativo para regressão ($p \leq 0,05$), não havendo evidência da falta de ajuste (Tabela 4).

Tabela 4: Coeficientes de regressão não-linear e de determinação (R^2) do modelo matemático de primeira ordem para a formação do carvão.

Coeficientes ^a	Valores ^b
Intercepta (b_0)	53,7 \pm 0,768**
Lineares	
X_1 (b_1)	9,87 \pm 0,94**
X_2 (b_2)	-2,12 \pm 0,94**
X_3 (b_3)	0,305 \pm 0,94NS
Quadrático	
$X_1.X_1$ (b_{11})	0,231 \pm 0,69 NS
$X_2.X_2$ (b_{22})	0,143 \pm 0,69 NS
$X_3.X_3$ (b_{33})	1,966 \pm 0,69**
Interações	

X ₁ .X ₂ (b ₁₂)	- 0,177 ± 1,328NS
X ₂ .X ₃ (b ₂₃)	0,367 ± 1,328NS
X ₁ .X ₃ (b ₁₃)	0,357 ± 1,328NS
R ² ajustado	0,95

^a $Y = b_0 + \sum b_i X_i + \sum b_{ii} X_i^2 + \sum b_{ij} X_{ij}$, em que X₁ = percentual de LEITBA, X₂ = temperatura e X₃ = fluxo de N₂. Significante (p < 0,01). ^b Valores ± intervalo de confiança a p = 0,05. NS Não significativo; **Significativo (p ≤ 0,01).

O efeito linear dos parâmetros percentual de biomassa e temperatura fica evidente na Figura 4, percebe-se que o % de LEITBA tem influência direta na geração de carvão e a temperatura inversa. O efeito quadrático do fluxo de N₂ não é percebido na Figura 4 porque a contribuição desse efeito é pequena na origem da variação da ANOVA (Tabela 5), corroborando com o estudo dos efeitos apresentado na Tabela 3.

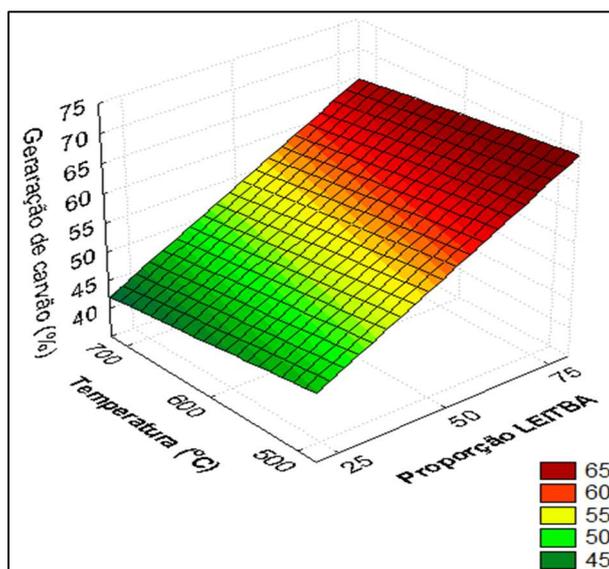


Figura 4: Efeito de X₁ e X₂ na produção de carvão com X₃ fixado no valor médio.

Tabela 5: Análise de variância para o ajuste de um modelo de primeira ordem aos dados experimentais.

Origem da variação	Modelo: Y=			
	Soma quadrática (SQ)	Graus de liberdade (GL)	Média quadrática (MQ)	F _{cal}
Modelo	1.749,652	9	194,405	23,71
Linear	1.630,986	3		
Quadrático	116,317	3		
Interações	2,349	3		
Resíduo	179,18	23	8,23	
Falta de ajuste	10,952	3	3,65	1,15
Erro puro	53,886	17	3,17	
Total	1.812,510	29		

F_{tab} (6, 17) = 2,70; F_{tab} (6, 23) = 2,53; ambos com nível de confiança de 95%.

Na Figura 4 é possível observar que, ao se fixar o fluxo de N₂ em 3 mL.min⁻¹, o maior rendimento de carvão é obtido com 75% de LEITBA e 500 °C. Como o efeito quadrático representa somente de 5% da SQ do modelo (Tabela 5) e considerando somente os efeitos significativos apresentados na tabela 3, então, o modelo ajustado fica (Equação 2):

$$Y = 53,69 + 9,87X_1 - 2,12X_2 \quad (\text{Equação 2})$$

Portanto torna-se impossível uma análise canônica objetivando facilitar a interpretação do resultado do ponto estacionário e definir se é um ponto de máximo, mínimo ou sela (MATEUS et al., 2001), mas é possível uma simulação computacional do modelo linear para 75% de LEITBA (X₁=1). Nessas condições, a geração de carvão seria cerca de 65,7% e a experimental 67,1% (Tabela 2, ensaio 6). Ao nível de confiança de

95%, usando o teste t, pode-se aceitar a hipótese nula, ou seja, a geração de carvão do ensaio 6 é igual ao valor obtido por simulação. Nas temperaturas de 600°C ($X_2=0$) e 700°C ($X_2=1$), os valores obtidos por simulação foram 63,6% e 61,4%, respectivamente. Tal fato corrobora que o efeito da temperatura é inverso (Figura 3, Tabela 4), porém com baixo impacto na geração de carvão. Um ΔT de 200°C experimental provoca uma redução de apenas 4% na geração de carvão.

Pode-se maximizar a geração de carvão para 75% com uma participação de 100% de lodo ($X_1=2$), ou seja, deveria submeter ao forno de CP 10,0 gramas LEITBA, não havendo aproveitamento dos dois passivos ambientais. A maior participação de CA na composição da mistura diminui a produção carvão. Por outro lado, estudos prévios de Böhm (2019), indicam que há aumento da produção de bio-óleo com a maior participação de CA na mistura. O bio-óleo é um composto rico em fenóis e cetonas e de alto apelo industrial (FACCINI et al., 2013).

Caracterização do carvão

Quanto aos teores de umidade, os tratamentos que apresentaram os maiores valores foram os ensaios 10 e 1, com teores de umidade de, respectivamente, 4,815% e 4,300%, não diferindo significativamente dos ensaios 3, 4, 5, 6, 7, 11, 12 e 13. Já os menores teores de umidade foram observados nos ensaios 2, 8 e 9, com os respectivos valores de 1,510%, 1,740% e 2,337% (Tabela 6). Tais resultados vão de encontro com os limites definidos pela Secretaria de Agricultura e Abastecimento de São Paulo para carvões vegetais, que estabelece o valor máximo de 5% para umidade (SÃO PAULO, 2015).

Com relação à matéria volátil, os maiores teores foram encontrados nos ensaios 5 e 7, com os respectivos teores de 25,395% e 25,200%. Estes resultados não se diferem dos ensaios 1, 2, 3, 4, 6, 9, 10, 11, 12 e 13. O menor teor de matéria volátil foi encontrado no ensaio 8, com 8,340% de voláteis (Tabela 6). A diferença entre os valores de cinzas não foi estatisticamente relevante e a média dos tratamentos foi 14,215% \pm 8,88. Quanto aos teores de carbono fixo obteve-se em média 65,426% \pm 10,34.

Os tratamentos apresentaram grande divergência em termos de carbono fixo, que é o principal critério de qualidade para carvões destinados à queima, uma vez que quanto maior for o teor de carbono fixo, maior será o tempo de residência do carvão na fornalha (SILVA et al., 2018). Por outro lado, a matéria volátil está associada a um menor rendimento energético e maior impacto ambiental, pois representa hidrocarbonetos, dióxido e monóxido de carbono (GARCIA et al., 2017).

Quanto aos teores de umidade, os tratamentos que apresentaram os maiores valores foram os ensaios 10 e 1, com teores de umidade de, respectivamente, 4,815% e 4,300%, não diferindo significativamente dos ensaios 3, 4, 5, 6, 7, 11, 12 e 13. Já os menores teores de umidade foram observados nos ensaios 2, 8 e 9, com os respectivos valores de 1,510%, 1,740% e 2,337%, valores que não são significativamente diferentes daqueles encontrados nos ensaios 1, 3, 4, 5, 6, 7, 11, 12 e 13 (Tabela 6). Tais resultados vão de encontro com os limites definidos pela Secretaria de Agricultura e Abastecimento de São Paulo para carvões vegetais, que estabelece o valor máximo de 5% para umidade (SÃO PAULO, 2015).

Tabela 6: Matriz do planejamento com os valores codificados e naturais e resposta das análises do carvão.

Ensaio	Variáveis codificadas			Variáveis naturais			Y _b	Y _c	Y _d (NS)	Y _e (NS)	Y _f	N _b
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁	X ₂	X ₃						
1	-1	0	1	25	600	5	4,300 ^{ab}	16,705 ^{ab}	4,760	74,235	91,990 ^{abc}	2
2	1	0	1	75	600	5	1,510 ^b	14,410 ^{ab}	18,185	65,890	94,410 ^{abc}	2
3	0	-1	1	50	500	5	2,510 ^{ab}	19,470 ^{ab}	8,205	69,820	87,595 ^{bc}	2
4	0	1	1	50	700	5	2,280 ^{ab}	17,315 ^{ab}	16,575	63,825	82,895 ^c	2
5	-1	-1	0	25	500	3	3,290 ^{ab}	25,395 ^a	4,280	67,035	86,355 ^{bc}	2
6	1	-1	0	75	500	3	1,870 ^{ab}	22,770 ^{ab}	20,385	54,980	91,535 ^{abc}	2
7	-1	1	0	25	700	3	2,295 ^{ab}	25,200 ^a	24,155	48,350	84,695 ^c	2
8	1	1	0	75	700	3	1,740 ^b	8,340 ^b	13,170	76,755	99,865 ^a	2
9	0	0	0	50	600	3	2,337 ^b	15,870 ^{ab}	16,720	65,077	89,187 ^{bc}	6
10	-1	0	-1	25	600	1	4,815 ^a	20,880 ^{ab}	15,705	58,600	94,780 ^{abc}	2
11	1	0	-1	75	600	1	2,280 ^{ab}	13,245 ^{ab}	20,490	63,985	97,095 ^{ab}	2
12	0	-1	-1	50	500	1	3,640 ^{ab}	20,485 ^{ab}	10,725	65,150	93,365 ^{abc}	2
13	0	1	-1	50	700	1	3,450 ^{ab}	12,575 ^{ab}	6,425	77,540	90,115 ^{abc}	2

Y_b = valor médio da variável resposta em termos de teor de umidade; Y_c = valor médio da variável resposta em termos de teor de carbono volátil; Y_d = valor médio da variável resposta em termos de teor de cinzas; Y_e = valor médio da variável resposta em termos de teor de carbono fixo; Y_f = valor médio da variável resposta em termos de capacidade adsorptiva (C; N_b = Número de repetições; X₁ LEITBA em %; X₂ temperatura em °C; X₃ fluxo de N₂ em mL min⁻¹)

Com relação à matéria volátil, os maiores teores foram encontrados nos ensaios 5 e 7, com os respectivos teores de 25,395% e 25,200%. Estes resultados não se diferem dos ensaios 1, 2, 3, 4, 6, 9, 10, 11, 12 e 13. O menor teor de matéria volátil foi encontrado no ensaio 8, com 8,340% de voláteis (Tabela 6). A diferença entre os valores de cinzas não foi estatisticamente relevante e a média dos tratamentos foi 14,215%±8,88. Quanto aos teores de carbono fixo obteve-se em média 65,426%±10,34.

Os tratamentos apresentaram grande divergência em termos de carbono fixo, que é o principal critério de qualidade para carvões destinados à queima, uma vez que quanto maior for o teor de carbono fixo, maior será o tempo de residência do carvão na fornalha (SILVA et al., 2018). Por outro lado, a matéria volátil está associada a um menor rendimento energético e maior impacto ambiental, pois representa hidrocarbonetos, dióxido e monóxido de carbono (GARCIA et al., 2017). As maiores capacidades adsorptivas foi observada no ensaio 8, que atingiu em média 99,865% de eficiência. Este resultado é significativamente diferente dos ensaios 3, 4, 4, 7 e 9. O menor valor foi obtido pelo ensaio 7, com 84,695% de remoção.

Observa-se que todos os carvões obtidos apresentaram propriedades adsorptivas superiores a 80%, o que comprova a possibilidade de aplicação deste coproduto diretamente em processos industriais. Vários estudos demonstraram a aplicabilidade de carvões provindos de processos de pirólise no tratamento de efluentes líquidos e gasosos de diferentes naturezas ou na criação de barreiras reativas permeáveis devido às suas elevadas capacidades adsorptivas (OLIVEIRA, 2015; VASQUES, 2012; TAN et al., 2015; SILVA, 2009). Além dessas aplicações, outros autores como Song et al. (2014) e Liu et al. (2013) utilizaram carvões oriundos da pirólise de esgoto doméstico para a aplicação agrícola e obtiveram um aumento da produtividade da cultura devido às altas concentrações de macronutrientes. Bruun et al. (2011) e Bruun et al. (2012) correlacionaram a aplicação do carvão de palha de trigo a um aumento da atividade microbiana, imobilização e mineralização de nitrogênio no solo e concluíram que, além disso, houve o sequestro de carbono e redução das emissões de gases de efeito estufa. A Figura 5 traz as leituras espectrofotométricas da solução de azul de metileno antes (a) e depois (b) do processo de adsorção.

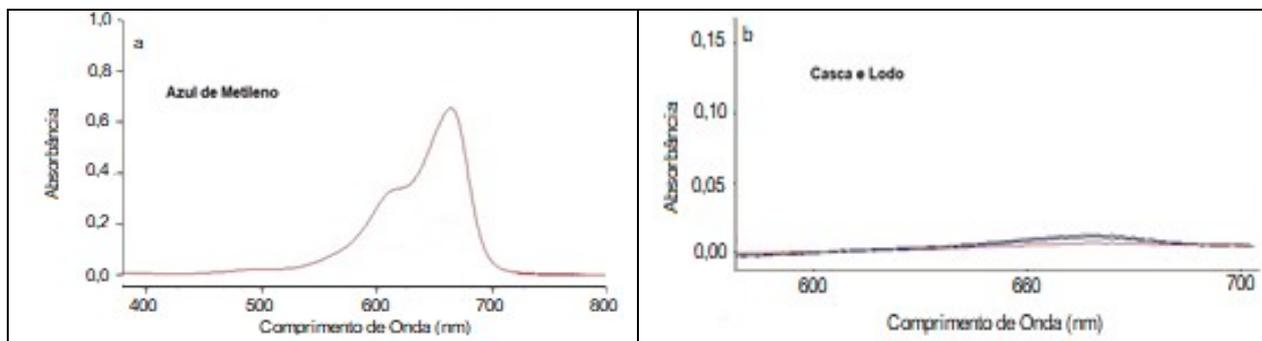


Figura 5: (a) Espectro de absorção do AM (b) Espectro de absorção do AM após ensaio de adsorção com carvão.

CONCLUSÕES

A análise termogravimétrica indica que a mistura entre LEITBA e CA é completamente pirolisada a uma temperatura entorno de 675 °C com três fases de perda de massa bem definidas. A função polinomial ajustada de primeira ordem com as variáveis temperatura e composição percentual LEITBA com CA descreveu adequadamente a geração de carvão por copirólise com uma variação explicada em torno da média de 95%. Não se observou efeito de fluxo de N₂ e nem interativo entre variáveis; o efeito quadrático não foi relevante. A máxima geração de carvão experimental foi obtida na proporção 3:1 de LEITBA, independente fluxo de N₂ e da temperatura, para os ensaios 2, 6, 8 e 11, corroborando com o modelo matemático o qual indica que o efeito do %LEITBA é cinco vezes mais importante na geração de carvão do que a temperatura. Além disso, o modelo indica que se pode maximizar a geração de carvão usando somente lodo na mistura a 500°C e independente do fluxo de N₂, porém com aproveitamento somente de um único passivo ambiental.

O estudo permitiu avaliar a possibilidade de geração de novos produtos a partir de dois passivos ambientais resultantes do beneficiamento de arroz, o LEITBA e CA. Os carvões obtidos nesse processo apresentaram propriedades adsorptivas superiores a 80%, o que comprova a possibilidade de aplicação deste coproduto diretamente em processos industriais. A utilização destes dois passivos traz consigo vantagens ambientais, uma vez que produz novos produtos de valor agregado ao mesmo tempo em que resolve questões de disposição para um resíduo agrícola gerado em grandes quantidades em nossa região e de um resíduo inevitável no processo de beneficiamento.

REFERÊNCIAS

ALVAREZ, J.; AMUTIO, M.; LOPEZ, G.; BILBAO, J.; OLAZAR, M.. Fast Co-Pyrolysis of Sewage Sludge and Lignocellulosic Biomass in a Conical Spouted Bed Reactor. *Fuel*, v.159, 2015, p.810-818.

ALVAREZ, J.; LOPEZ, G.; AMUTIO, M.; ARTETXE, M.; BARBARIAS, I.; ARREGI, A.; BILBAO, J.; OLAZAR, M.. Characterization of the Bio-Oil Obtained by Fast Pyrolysis of Sewage Sludge in a Conical Spouted Bed Reactor. *Fuel Processing Technology*, v.149, p.169-175, 2016.

ARAZO, R. O.; GENUINO, D. A. D.; LUNA, M. D. G.; CAPAREDA, S. C.. Bio-Oil Production from Dry Sewage Sludge by Fast Pyrolysis in an Electrically-Heated Fluidized Bed

Reactor. *Sustainable Environment Research*, v.27, n.1, p.7-14, 2017.

APHA. American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater**. 23 ed. Washington: APHA, 2017.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 8112**: Carvão vegetal: Análise imediata: Método de ensaio. Rio de Janeiro: ABNT, 1986.

BETEMPS, G. R.; SILVEIRA, L. A.; SAMPAIO, D. M.; BISPO, M. D.; KRAUSE, L. C.; CARAMÃO, E. B.; SANCHES FILHO, P. J.; CUNHA, M. E.. Chromatographic Characterization of Bio-Oil Generated from Rapid Pyrolysis of Rice Husk in Stainless

Steel Reactor. **Microchemistry Journal**, v.134, p.218-223, 2017.

BÖHM, E. M.. **Avaliação quantitativa do carvão e bio-óleo obtidos através da co-pirólise da casca de arroz e do lodo industrial**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências Ambientais) - Instituto Federal Sul-rio-grandense, Pelotas, 2019.

BOHM, G.; OLIVEIRA, T.; BOHM, E.; BOHM, E.; SANCHES, P.. Effects of Different Sewage Sludge Concentrations on the Soil Microorganism Sensibility and Metals Accumulation during Helianthus Annuus L. Cultivation. **IJPSS**, v.9, n.1, p.1-9, 2016.

BRUUN, E. W.; AMBUS, P.; EGSGAARD, H.; HAUGGAARD-NIELSEN, H.. Effects of slow and fast pyrolysis biochar on soil C and N turnover dynamics. **Soil Biology & Biochemistry**, v.46, p.73-79, 2012. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.soilbio.2011.11.019>

BRUUN, E. W.; MÜLLER-STÖVER, D.; AMBUS, P.; HAUGGAARD-NIELSEN, H.. Application of biochar to soil and N₂O emissions: potential effects of blending fast-pyrolysis biochar with anaerobically digested slurry. **European Journal of Soil Science**, v.62, p.581-589, 2011. DOI: <http://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2011.01377.x>

CAO, J.-P.; LI, L.-Y.; MORISHITA, K.; XIAO, X.-B.; ZHAO, X.-Y.; WEI, X.-Y.; TAKARADA, T.. Nitrogen Transformations during Fast Pyrolysis of Sewage Sludge. **Fuel**, v.104, p.1-6, 2013.

COLLARD F.-X.; BLIN, J.. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. **Renewable Sustainable Energy Review**, v.38, p.594-608, 2014. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.rser.2014.06.013>

COSTA, D. M. A.; MELO, J. J. S.. Estudo Da Capacidade De Remoção De Azul De Metileno Pela Biomassa Da Casca Do Limão Taiti (Citrus latifolia). **Holos Environment**, v.18, n.2, p.271-282, 2018. DOI: <http://doi.org/10.14295/holos.v18i2.12285>

DAI, Q.; JIANG, X.; WANG, F.; CHI, Y.; YAN, J.. PCDD/Fs in Wet Sewage Sludge Pyrolysis Using Conventional and Microwave Heating. **Journal of Analytical Applied Pyrolysis**, v.104, p.280-286, 2013.

ELLED, A.; AMAND, L.; LECKNER, B.; ANDERSSON, B.. Influence of Phosphorus on Sulphur Capture during Co-Firing of Sewage Sludge with Wood or Bark in a Fluidised Bed. **Fuel**, v.85, p.1671-1678, 2006.

FACCINI, C. S.; VECCHIA, I. D.; RIBEIRO, C.; ZINI, C. A.; CAMARÃO, E. B.. Comprehensive Two-Dimensional GC with TOF-MS Detection: Study of Pyrolytic Bio-Oil of Kraft Mill Residues. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.24, n.7, p.1085-1098, 2013.

FYTILI, D.; ZABANIOTOU, A.. Utilization of Sewage Sludge in EU Application of Old and New methods: A Review. **Renewable Sustainable Energy Review**, v.12, n.1, p.116-140, 2008.

FONTES, I.; GEA, G.; AZUARA, M.; ÁBREGO, J.; ARAUZO, J.. Sewage Sludge Pyrolysis for Liquid Production: A Review. **Renewable Sustainable Energy Review**, v.16, n.5, p.2781-2805, 2012.

GACULA, M. C.; SINGH.. **Statistical Methods in Food and Consumer Research**. Orlando: Academic Press, 1984.

GARCIA, D. P.; RODRIGUES, C. R.; DAL BEM, E. A.; FERREIRA, J. P.. QUALIDADE DO CARVÃO VEGETAL VISANDO USO DOMÉSTICO. **Brazilian Journal of Biosystems Engineering**, v.11, n.1, p.59-67, 2017.

GONG, M.; ZHU, W.; XU, Z. R.; ZHANG, H. W.; YANG, H. P.. Influence of sludge properties on the direct gasification of dewatered sewage sludge in supercritical water. **Renewable Energy**, v.66, p.605-611, 2014. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.renene.2014.01.006>

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola (LSPA) 2015**. Rio de Janeiro: IBGE, 2016.

INGELMO, F.; MOLINA, M. J.; SORIANO, M. D.; GALLARDO, A.; LAPEÑA, L.. Influence of organic matter transformations on the bioavailability of heavy metals in a sludge based compost. **Journal of Environmental Management**, v.95, p.S104-S109, 2012. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.04.015>

IRGA. Instituto Rio Grandense do Arroz. **Revista arrozeira 466**. Porto Alegre: IRGA, 2016.

KABIR, G.; HAMEED, B. H.. Recent Progress on Catalytic Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass to High-Grade Bio-Oil and Bio-Chemicals. **Renewable Sustainable Energy Review**, v.70, p.945-967, 2017.

LIU, T.; LIU, B.; ZHANG, W.. Nutrients and Heavy Metals in Biochar Produced by Sewage Sludge Pyrolysis: Its Application in Soil Amendment. **Pol. J. Environ. Stud**, v.23, n.1, p.271-275, 2014.

LV, G.; WU, S.. Analytical pyrolysis studies of corn stalk and its three main components by TG-MS and Py-GC/MS. **Journal of Analytical Applied Pyrolysis**, v.97, p.8-11, 2012. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.04.010>

MANARA, P.; ZABANIOTOU, A.. Towards Sewage Sludge Based Biofuels via Thermochemical Conversion: A Review. **Renewable Sustainable Energy Review**, v.16, n.5, p.2566-2582, 2012.

MATEUS, B. M.; BARBIN, D.; CONAGIN, A.. Viabilidade de uso do delineamento compost central. **Acta Scientiarum**, Maringá, v.23, n.6, p.1537-1546, 2001.

MELERO, J. A.; SÁNCHEZ-VÁZQUEZ, R.; VASILIOU, I. A.; MARTÍNEZ CASTILLEJO, F.; BAUTISTA, L. F.; IGLESIAS, J.; MORALES, G.; MOLINA, R.. Municipal Sewage Sludge to Biodiesel by Simultaneous Extraction and Conversion of Lipids. **Energy Conversion Management**, v.103, p.111-118, 2015.

OLIVEIRA, F. M.; COELHO, L. M.; MELO, E. I.. Avaliação de processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante azul de metileno. **Revista Matéria**, Rio

de Janeiro, v.23, n.4, p.e-12223, 2018. DOI:

<http://doi.org/10.1590/S1517-707620180004.0557>

OLIVEIRA, G. P.. **Degradação fotocatalítica oxidativa do fenol utilizando carvão obtido da pirólise de diferentes biomassas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

RULKENS, W.. Sewage Sludge as a Biomass Resource for the Production of Energy: Overview and Assessment of the Various Options. **Energy Fuels**, v.22, n.1, p.9-15, 2008.

SAMOLADA, M. C.; ZABANIOTOU, A. A.. Comparative Assessment of Municipal Sewage Sludge Incineration, Gasification and Pyrolysis for a Sustainable Sludge-to-Energy Management in Greece. **Waste Management**, v.34, n.2, p.411-420, 2014.

SANCHES FILHO, P. J.; BÖHM, E. M.; BÖHM, G. M. B.; MONTENEGRO, G. O.; SILVEIRA, L. A.; BETEMPS, G. R.. Determination of hydrocarbons transported by urban runoff in sediments of São Gonçalo channel (Pelotas - RS, Brazil). **Maritime Pollution Bulletin**, v.114, n.2, p.1088-1095, 2017.

SÃO PAULO. **Resolução SAA-40 de 14 de dezembro de 2015**. Norma de padrões mínimos de qualidade para carvão vegetal. São Paulo: DOE, 2015.

SEGGIANI, M.; VITOLO, S.; PUCCINI, M.; BELLINI, A.. Cogasification of Sewage Sludge in an Updraft Gasifier. **Fuel**, v.93, p.486-491, 2012.

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

SILVA, R. C.; MARCHESAN, R.; FONSECA, M. R.; DIAS, A. C. C.; VIANA, L. C.. Influência da temperatura final de carbonização nas características do carvão vegetal de espécies tropicais. **Brazilian Journal of Forestry Research**, v.38, p.1-10, 2018. DOI: <http://doi.org/10.4336/2018.pfb.38e201801573>

SONG, X. D.; XUE, X. Y.; CHEN, D. Z.; HE, P. J.; DAI, X. H.. Application of biochar from sewage sludge to plant cultivation: Influence of pyrolysis temperature and biochar-to-soil ratio on yield and heavy metal accumulation. **Chemosphere**, v.109, p.213-220, 2014. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.01.070>

TAN, X.; LIU, Y.; ZENG, G.; WANG, X.; HU, X.; GU, Y.; YANG, Z.. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. **Chemosphere**, v.125, p.70-85, 2015. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.058>

VASQUES, A. R.. **Caracterização de adsorventes obtidos por combustão e pirólise de lodo residual e aplicação no tratamento de efluentes têxteis**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

WEBER, K.; QUICKER, P.. Properties of Biochar. **Fuel**, v.217, p.240-261, 2018.

WU, S-Y.; LIU, F-Q.; HUANG, S.; WU, Y-Q.; GAO, J-S.. Direct n-hexane extraction of wet sewage sludge at thermal and pressurized conditions: A preliminary investigation on its process and product characteristics. **Fuel Processing Technology**, v.156, p.90-97, 2017. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.07.020>

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C.. Characteristics of Hemicellulose, Cellulose and Lignin Pyrolysis. **Fuel**, v.86, p.1781-1788, 2007.

YU, Y.; YANG, Y.; CHENG, Z.; BLANCO, P. H.; LIU, R.; BRIDGWATER, A. V.; CAI, J.. Pyrolysis of Rice Husk and Corn Stalk in Auger Reactor. 1. Characterization of Char and Gas at Various Temperatures. **Energy Fuels**, v.30, n.12, p.10568-10574, 2016.

ZHANG, J.; TIAN, Y.; ZHU, J.; ZUO, W.; YIN, L.. Characterization of nitrogen transformation during microwave-induced pyrolysis of sewage sludge. **Journal of Analytical Applied Pyrolysis**, v.105, p.335-341, 2014. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.11.021>

A CBPC – Companhia Brasileira de Produção Científica (CNPJ: 11.221.422/0001-03) detém os direitos materiais desta publicação. Os direitos referem-se à publicação do trabalho em qualquer parte do mundo, incluindo os direitos às renovações, expansões e disseminações da contribuição, bem como outros direitos subsidiários. Todos os trabalhos publicados eletronicamente poderão posteriormente ser publicados em coletâneas impressas sob coordenação da **Sustenere Publishing**, da Companhia Brasileira de Produção Científica e seus parceiros autorizados. Os (as) autores (as) preservam os direitos autorais, mas não têm permissão para a publicação da contribuição em outro meio, impresso ou digital, em português ou em tradução.