



**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E
TECNOLOGIA SUL-RIO-GRANDENSE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
CIÊNCIAS AMBIENTAIS**



EMERSON DE MORAES BÖHM

**AVALIAÇÃO QUANTITATIVA DO CARVÃO E BIO-ÓLEO OBTIDOS
ATRAVÉS DA CO-PIRÓLISE DA CASCA DE ARROZ E DO LODO INDUSTRIAL.**

Pelotas

2019

EMERSON DE MORAES BÖHM

**AVALIAÇÃO QUANTITATIVA DO CARVÃO E BIO-ÓLEO OBTIDOS ATRAVÉS
DA CO-PIRÓLISE DA CASCA DE ARROZ E DO LODO INDUSTRIAL.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharias e Ciências Ambientais do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-riograndense, como requisito para obtenção do Título de Mestre em Engenharia e Ciências Ambientais.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Titular GIANI MARIZA BRITZIUS BÄRWALD

Coorientador: Prof. Dr. Titular PEDRO JOSÉ SANCHES FILHO

Pelotas

2019

EMERSON DE MORAES BÖHM

AVALIAÇÃO QUANTITATIVA DO CARVÃO E BIO-ÓLEO OTIBDOS ATRAVÉS DA CO-PIRÓLISE DA CASCA DE ARROZ E DO LODO INDUSTRIAL.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharias e Ciências Ambientais do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-riograndense, como requisito para obtenção do Título de Mestre em Engenharia e Ciências Ambientais.

Trabalho de Conclusão de Curso defendido e aprovado em 10 de julho de 2019.

Banca examinadora:

Prof^a. Dr^a. Titular Giani Mariza Britzius Bärwald - Orientadora
IFSul – Câmpus Pelotas

Prof. Dr. Titular Pedro José Sanches Filho - Coorientador
IFSul – Câmpus Pelotas

Prof^a. Dr^a. Veridiana Krolow Bosenbecker
IFSul – Câmpus Pelotas

Prof^a. Dr^a. Nadja Dias da Costa
IFSul – Câmpus Pelotas

Dr^a. Suelen Rodrigues Almeida
UFPel

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

IFSul – Instituto Federal Sul-rio-grandense Câmpus Pelotas

UFPel – Universidade Federal de Pelotas

CA – Casca de arroz

LEITBA – Lodo de efluente industrial de beneficiadora de arroz

TGA – Análise termogravimétrica

N₂ – Nitrogênio

GC/MS - Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa

% - Percentual

kg – Quilograma

°C – Grau célsius

mm – Milímetro

KW – Quilowatt

V – Volt

mL – Mililitro

min - Minuto

mol – Concentração molar

g - Grama

nm - Nanômetro

AM – Azul de metileno

MSR – Metodologia de superfície de resposta

DCM – Diclorometano

BO – Bio-óleo

CP – Co-pirólise

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mecanismos de conversão da biomassa por pirólise.....	13
Figura 2 – Produtos do processo de co-pirólise e fatores que os influenciam.....	14

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	10
1 OBJETIVOS.....	11
1.1 Objetivo Geral.....	11
1.2 Objetivos Específicos.....	11
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	12
2.1 Lodo de Efluente.....	12
2.2 Pirólise.....	12
2.3 CO-PIRÓLISE.....	13
2.4 Produtos Gerados.....	14
2.4.1 Bio-óleo.....	14
2.4.2 Carvão.....	15
2.4.3 Gás.....	15
2.5 Biomassas.....	15
2.5.1 Casca de Arroz.....	15
2.5.2 Lodo de efluente.....	16
3 REFERÊNCIAS.....	18
4 PRODUÇÃO CIENTÍFICA OU TECNOLÓGICA.....	22
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	24

RESUMO

As biomassas tais como casca de arroz (CA) e lodo de efluente industrial tratado (LEITBA) são resíduos do beneficiamento industrial, considerados passivos ambientais, que podem se tornar fontes energética e de produtos de maior valor agregado através do processo de pirólise, tornando-se alternativas viáveis para reduzir o consumo de combustíveis fósseis, bem como a obtenção de novos materiais. O objetivo geral deste estudo foi otimizar o processo de co-pirólise a partir da mistura de CA e do LEITBA, avaliando quantitativamente o carvão e o bio-óleo obtidos. A pesquisa se justifica pela possibilidade de converter passivos ambientais das indústrias locais da região sul que demandam grandes áreas de armazenamento e manejo em novos produtos com valor agregado, ambientalmente corretos por maximizar a premissa dos “7Rs” (reduzir, repensar, responsabilizar-se, reintegrar, recusar, reaproveitar e reciclar), trazendo benefícios à sociedade por fornecerem fontes alternativas aos combustíveis fósseis, o desenvolvimento de novos produtos com valor agregado tais como bio-óleo e carvão. Inicialmente foi realizada a caracterização primária, determinando matéria orgânica, umidade, teor de cinza, metais e análise termogravimétrica (TGA). A seguir o processo de co-pirólise em reator de quartzo leito fixo foi otimizado para obtenção de carvão e bio-óleo (BO), utilizando delineamento estatístico do tipo fatorial 3^3 estudando as variáveis composição casca/lodo (25, 50 e 75 % de LEITBA), fluxo N_2 (1, 3 e 5 mL min^{-1}) e temperatura (500, 600 e 700 °C). Posteriormente o bio-óleo gerado foi analisado por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS). Além do bio-óleo, foram obtidos gases e carvão, sendo este último o que apresentou maior rendimento em todas as condições estudadas. Os dados preliminares sugerem a redução dos passivos ambientais com a geração dos produtos supracitados que podem apresentar aplicações em processos industriais através da co-pirólise.

Palavras-Chave: Bio-óleo, biomassa lignocelulósica, pirólise, energia alternativa, adsorventes.

ABSTRACT

Biomass such as rice husk (RH) and treated industrial effluent sludge (TIES) are waste from industrial processing, considered as environmental liabilities, which can become energy sources and products of higher added value through the pyrolysis process, feasible alternatives to reduce the consumption of fossil fuels as well as the acquisition of new materials. The general objective of this study was to optimize the co-pyrolysis process from the mixture of RH and TIES, quantitatively evaluating the coal and bio-oil obtained. The research is justified by the possibility of converting environmental liabilities of the local industries of the southern region that demand large areas of storage and management in new products with added value, environmentally correct to maximize the premise of the 7Rs (reduce, rethink, take responsibility, reintegrate, reuse and recycle), bringing benefits to society by providing alternative sources of fossil fuels, the development of new value-added products such as bio-oil and coal. Initially the primary characterization was carried out, determining organic matter, moisture, ash content, metals and thermogravimetric analysis (TGA). The co-pyrolysis process in a fixed bed quartz reactor was optimized to obtain charcoal and bio-oil (BO), using a 3³ factorial design, studying the shell / sludge composition variables (25, 50 and 75 % of TIES), N₂ flow (1, 3 and 5 mL min⁻¹) and temperature (500, 600 and 700 °C). Subsequently the bio-oil generated was analyzed by gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS). In addition to the bio-oil, gases and coal were obtained, the latter being the one that presented the highest yield in all conditions studied. The preliminary data suggest the reduction of environmental liabilities with the generation of the aforementioned products that can present applications in industrial processes through co-pyrolysis.

Keywords: Bio-oil, lignocellulosic biomass, pyrolysis, alternative energy, adsorbents.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos a fiscalização ambiental tornou-se mais atuante, o que motivou as cadeias produtivas a tratarem seus resíduos líquidos, sólidos e gasosos. Esse fato demandou no desenvolvimento de tecnologias de valorização, novas e alternativas, devido aos riscos ambientais e de saúde associados aos atuais métodos de descarte dos passivos como a reutilização agrícola, incineração e aterro (14 %) (SAMOLADA e ZABANIOTOU, 2014). Um dos grandes desafios na atualidade diz respeito ao desenvolvimento sustentável, para tanto é necessário que sejam utilizadas fontes de energia renováveis e que haja redução na geração e armazenamento dos passivos ambientais, entretanto sem que se tenha diminuição da produção para que continue havendo desenvolvimento. A substituição de combustíveis fósseis vem ao encontro destas premissas, energias limpas estão sendo evidenciadas e a busca de processos alternativos cresce intensamente (KABIR e HAMEED, 2017). Nessa ótica, o reaproveitamento energético através de processos térmicos, tais como a pirólise, estão ganhando visibilidade (ARAZO *et al.*, 2017). A pirólise é considerada um dos métodos mais viáveis para a valorização em grande escala de lodos de esgoto anaerobicamente digeridos (FONTS *et al.*, 2012), bem como a co-pirólise que associa a este lodo um outro componente residual, uma vez que os produtos podem ser utilizados como biocombustíveis ou fonte de produtos químicos (ALVAREZ *et al.*, 2016). O estado do Rio Grande do Sul é um grande produtor de arroz, dados de 2015 contabilizaram uma produtividade de 7,7 toneladas por hectare, a região sul destaca-se com 161.000 hectares de colheita o que perfaz 88 % do plantio (IBGE, 2017). No ranking nacional de beneficiamento de arroz de 2016, dentre as 10 maiores beneficiadoras do país, três encontram-se em Pelotas e uma no Capão do Leão, portanto nossa região é responsável por aproximadamente 17,6 % deste volume, algo entorno de 21.340.000 sacos de 50 kg de arroz *in natura*, deste volume, 22 % em média são representados pelas cascas (IRGA, 2016).

Partindo dessas questões, o estudo da geração de carvão, bio-óleo e gases através da pirólise e co-pirólise a partir dos resíduos vêm tomando força, explorando os passivos ambientais como fontes alternativas enérgicas e de novos produtos com valor agregado reduzindo assim, sua disposição final e o uso dos finitos combustíveis fósseis.

1 OBJETIVOS

1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste estudo foi otimizar o processo de co-pirólise a partir da mistura de casca de arroz (CA) e do lodo industrial de beneficiadora de arroz (LEITBA), avaliando quantitativamente a obtenção do carvão e do bio-óleo.

1.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos foram:

- ✓ Caracterizar preliminarmente da CA e do LEITBA;
- ✓ Otimizar o processo de co-pirólise rápida através de um planejamento experimental para produção de carvão e bio-óleo;
- ✓ Quantificar o rendimento dos produtos obtidos na co-pirólise;
- ✓ Caracterizar as propriedades adsorptivas do carvão;
- ✓ Caracterizar os compostos orgânicos do produto líquido (bio-óleo) resultante da co-pirólise rápida, através de técnicas cromatográficas.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Resíduo sólido de efluente industrial

O líquido resultante da pirólise rápida do lodo de efluente é uma complexa mistura formada basicamente de água e compostos como hidrocarbonetos, nitrogenados e sulfurados, cujo rendimento varia entre 51 e 80 % em peso numa base seca (FONTS *et al.*, 2012). Os problemas decorrentes dessa presença são minimizados no momento em que o lodo de efluente é co-pirolizado com a adição de biomassa lignocelulósica (ALVAREZ *et al.*, 2015), cuja valorização por pirólise rápida vem sendo analisada, atingindo estágio de desenvolvimento considerável (CARRIER, 2017). Desta forma, esses autores sugerem que esse líquido pode ser utilizado como combustível e defensivo agrícola, necessitando assim de tratamentos adicionais. Há estudos da co-pirólise do lodo de efluente com resíduos, tais como, biomassa lignocelulósica (AMUTIO *et al.*, 2013) casca de arroz (YU *et al.*, 2016), pneus (LOPEZ *et al.*, 2010) e plásticos (ARTETXE *et al.*, 2012). Os estudos relatados na literatura sobre co-pirólise do lodo de efluente e de biomassas têm sido realizados principalmente em reatores de leito fixo (SAMANYA *et al.*, 2012).

2.2 Pirólise

A pirólise pode ser definida como um processo físico-químico, é caracterizada pela degradação térmica de uma determinada matéria-prima (compostos orgânicos de biomassa), em atmosfera não oxidante (na ausência de oxigênio) e consiste em um conjunto de complexas reações químicas acompanhadas de processo de transferência de calor e massa, que dão lugar a formação de subprodutos como o resíduo sólido rico em carbono (carvão), cinzas (originado da matéria-prima que não se volatiliza), uma fração volátil composta de gases, e ainda vapores orgânicos condensáveis que originam um líquido chamado de bio-óleo. Cada produto ou subproduto desejado dependerá dos parâmetros utilizados na pirólise, como por exemplo: temperatura, taxa de aquecimento e fluxo de gás inerte (CORTEZ *et al.*, 2006).

No decorrer do processo de aquecimento da biomassa, variadas ligações intrapolímeros são quebradas, resultando em liberação de compostos voláteis, tais reações são consideradas como mecanismos primários (VAN DE VELDEN *et al.*, 2010).

Estes mecanismos primários podem ser descritos em três formas principais, conforme o tipo de ligação química que é quebrada, que são a formação de carvão, despolimerização e fragmentação.

A formação de carvão se caracteriza pela conversão da biomassa em resíduo sólido com estrutura policíclica aromática e aparência característica. A despolimerização é descrita pela quebra de ligações entre os monômeros dos polímeros enquanto a fragmentação se caracteriza pelas várias ligações covalentes no polímero, mesmo dentro dos monômeros.

Já os mecanismos secundários se dividem em craqueamento e recombinação. No craqueamento há quebras das ligações químicas no interior dos compostos voláteis, tendo como resultante moléculas de menor peso molecular, enquanto que na recombinação reúne compostos voláteis, obtendo-se assim moléculas de maior peso molecular.

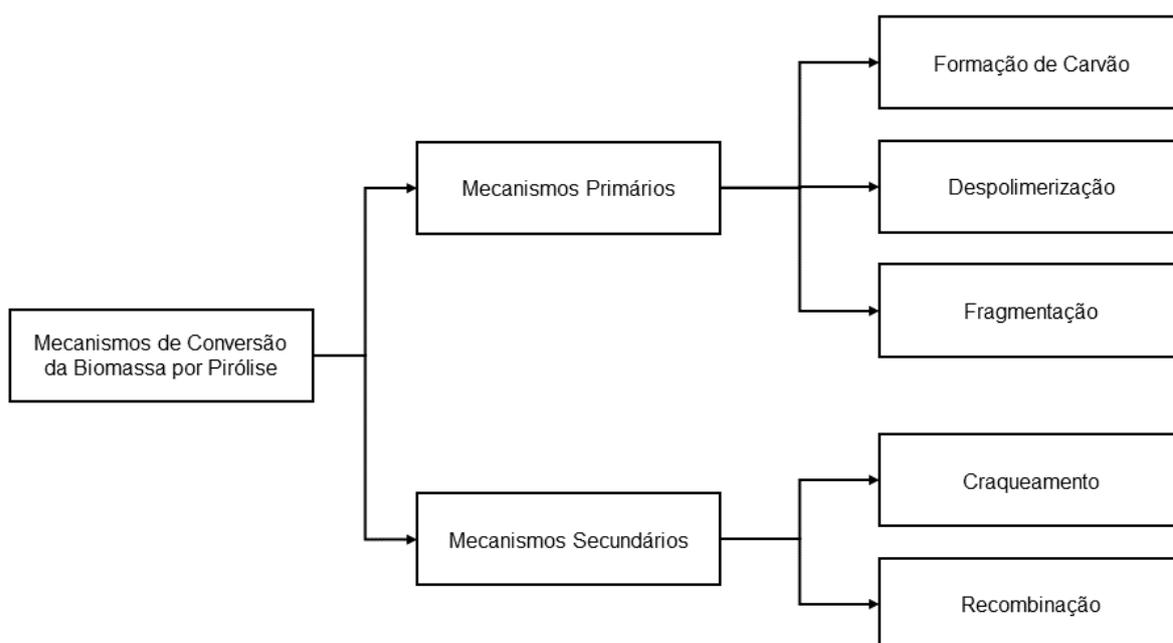


Figura 1: Mecanismos de conversão da biomassa por pirólise.

COLLARD *et al.*, 2014; SCHEIRS *et al.*, 2001; NEVES *et al.*, 2011.

2.3 Co-pirólise

A exemplo da pirólise, a co-pirólise também se caracteriza pela degradação térmica de material sólido, porém o que diferencia da pirólise é quantidade de componentes. Para que seja considerado co-pirólise, são necessários no mínimo dois materiais sólidos, os quais nesse trabalho foram tratados como biomassas. Conforme

CARNEIRO *et al.* (2011), a co-pirólise apresenta algumas vantagens em relação ao processo simples de pirólise, pois em um mesmo processo termoquímico é capaz de utilizar duas ou mais biomassas, transformando esses passivos ambientais em produtos novos e de possível absorção do mercado. A co-pirólise entre o lodo de efluente combinado com uma biomassa lignocelulósica vem sendo estudada com mais ênfase em busca de obter-se melhora na qualidade do bio-óleo gerado (ALVAREZ *et al.*, 2015).

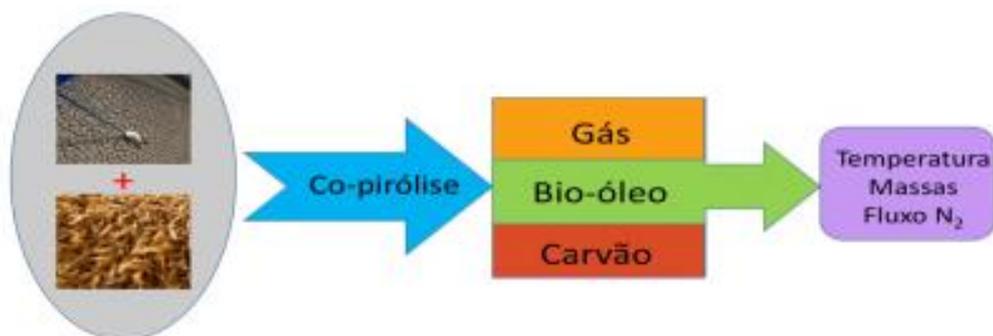


Figura 2: Produtos do processo de co-pirólise e fatores que os influenciam, figura produzida pelo autor.

2.4 Produtos gerados

2.4.1 Bio-óleo

O produto líquido resultante da co-pirólise é uma mistura complexa de compostos e é referenciado na literatura com vários nomes (óleo de pirólise, biocombustível, líquido de madeira, óleo de madeira, condensado da fumaça, destilado da madeira, alcatrão pirolenhoso, licor pirolenhoso) sendo chamado neste estudo de bio-óleo. É um líquido que apresenta certa viscosidade, parcialmente solúvel em água, que apresenta uma cor marrom escura e um odor desagradável de fumaça. Possui um alto teor de água em sua composição química, sendo rico em grupos fenólicos. Este pirolisado, embora apresente natureza química diferente do petróleo, pode ser considerado como petróleo de origem vegetal obtido pelo processo de pirólise rápida da biomassa (CORTEZ *et al.*, 2006; CARDOSO *et al.*, 2009).

Um bio-óleo desejável de se obter no processo de co-pirólise demandaria em suas características principais que fosse constituído de basicamente carbono e hidrogênio, que tivesse baixíssimos níveis de nitrogênio e enxofre, baixo teor de umidade e alto valor calorífico e que na otimização do processo de sua obtenção, apresentasse alto rendimento (ARAZO *et al.*, 2017).

2.4.2 Carvão

A fase sólida da co-pirólise tem como principais produtos resultantes, o carvão composto por carbono orgânico e cinzas (parte inorgânica). As cinzas se apresentam em menor quantidade, são advindas da queima da biomassa e sua conseqüente transformação em óxidos. Este produto, por apresentar alto teor carbono e de cinzas, sugere explorar seu potencial calorífico (DELGADO *et al.*, 2013).

2.4.3 Gás

A fase gasosa resultante da co-pirólise basicamente se constitui por uma mistura de gases do tipo CO, H₂ e CH₄, gerada durante o processo, os quais podem ser utilizados como combustíveis. Alguns estudos afirmam que a elevada temperatura de pirólise aumenta o rendimento de gases. A mistura de gases é também considerada como uma fonte potencial de gás de síntese, a qual pode ser reutilizada na alimentação do processo de pirólise, através da sua queima direta (DELGADO *et al.*, 2013).

2.5 Biomassas

Podemos definir biomassa como sendo a matéria orgânica proveniente de origem animal, vegetal ou microorganismos, possível de ser convertida em energia e que depende do processo de fotossíntese ao qual foi gerada. Por isso, é formada pela combinação de dióxido de carbono recebido da atmosfera e de água, na fotossíntese clorofiliana, que produz os hidratos de carbono. A biomassa recebe energia solar, que é armazenada nas ligações químicas dos seus componentes estruturais. Se a biomassa for queimada de modo eficiente, há produção de dióxido de carbono e água. Portanto, o processo é cíclico e dizemos que a biomassa é um recurso renovável (GOLDEMBERG, 2009).

2.5.1 Casca de arroz

A casca de arroz corresponde em torno de ¼ do percentual de produção de arroz, é um passivo rico em sílica, o que dificulta sua utilização na alimentação animal, além do que demanda grande volume de espaço para armazenamento.

A CA é quimicamente composta por celulose, hemicelulose, lignina e minerais sendo este último predominantemente formado por sílica (aproximadamente 98 %), chegando a ser responsável por aproximadamente 30 % da casca de arroz (ALMEIDA S. R., 2010).

Já a composição orgânica da CA apresenta três componentes principais, sendo a celulose o mais abundante composto orgânico encontrado na natureza e principal componente que compõe a parede celular vegetal (ALMEIDA S. R., 2010). A fração de hemicelulose responde pela composição dos polissacarídeos não celulósicos contidos na biomassa. Por último, a lignina apresenta características bem diferentes das demais já citadas, pode ser descrita como sendo um polímero amorfo e heterogêneo (ALMEIDA S. R., 2010).

2.5.2 Lodo de efluente

Nos últimos anos a fiscalização ambiental tornou-se mais atuante, o que motivou as cadeias produtivas a tratarem seus resíduos líquidos, sólidos e gasosos, isso demandou no desenvolvimento de tecnologias de valorização novas e alternativas devido aos riscos ambientais e de saúde associados aos atuais métodos de descarte dos passivos, como a reutilização agrícola (42 %), a incineração (27 %) ou aterro (14 %) (SAMOLADA M. C., 2014) (SAMOLADA; ZABANIOTOU, 2014). O lodo de efluente é um resíduo inevitável em qualquer processo industrial (SEGGIANE *et al.*, 2012), uma vez que o efluente obrigatoriamente deve ser tratado para obedecer às normas ambientais. Este material, considerado um passivo tanto ambiental como de armazenamento físico, comumente é 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, acarretam desequilíbrios de composição química, além do que podem carregar consigo metais traço de alta densidade, patógenos e contaminantes orgânicos como, por exemplo, os 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, porém como contém em sua composição elementos considerados traço por possuírem densidade superior a 6 mg cm^3 (ALLOWAY, 1995), requer uma análise mais detalhada de sua composição antes de sua disposição final. Cabe salientar que elementos traço são bioacumulados, sendo potenciais contaminantes por apresentarem em sua composição propriedades prejudiciais à saúde e ao ambiente, portanto uma das principais apreensões a respeito desta contaminação no solo é o fato destes metais poderem ser absorvidos pelas

plantas e por conseguinte serem repassados para seres humanos através da alimentação (BÖHM *et al.*, 2016).

Outros meios de contaminação também devem ser observados e monitorados, tais como a redução na produtividade na agricultura em função de efeitos fitotóxicos, infiltração no solo até chegada aos recursos hídricos. Esta potencial interação de metais traço dá-se em função da solubilização dos metais e das mais diversas formas de reação como complexação, adsorção, oxi-redução e precipitação, pois afetam a solubilização e a cinética da reação (CAMARGO *et al.*, 2001).

O volume de geração de lodo de efluente, somados os efluentes doméstico e industrial, chega na ordem dos 20 milhões de ton ano⁻¹ no mundo, número este que nos próximos anos tende a aumentar em função da crescente urbanização e industrialização mundial (MELERO *et al.*, 2015). Desta forma, a geração crescente de lodo de efluente, vem tornando-se 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).

Nessa ótica, o reaproveitamento energético através de processos térmicos tais como a pirólise, vêm ganhando visibilidade (ARAZO, 2017). O lodo de efluente industrial tratado apresenta em sua composição uma considerável quantidade de componentes de origem orgânica e com expressiva densidade de energia (ELLED *et al.*, 2006). Estes componentes orgânicos são geralmente compostos de carboidratos (celulose), proteínas, lipídios e ácidos nucleicos (MANARA; ZABANIOTOU, 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).

3 REFERÊNCIAS

ALLOWAY, B. J. Heavy metals in soils. 2 ed. Glasgow: Blackie A&P, 1995. 408-409p.

ALMEIDA, S. R. **PIRÓLISE RÁPIDA DE CASCA DE ARROZ: ESTUDO DE PARÂMETROS E CARACTERIZAÇÃO DE PRODUTOS**(dissertação de mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul — UFRGS, Porto Alegre, RS, 2010.

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**, [s.l.], v.149, p.169–175, 2016. ISSN 0378-3820; DOI 10.1016/j.fuproc.2016.04.015.

ALVAREZ, J.; AMUTIO, M.; LOPEZ, G.; BARBARIAS, I.; BILBAO, J.; OLAZAR, M. Sewage sludge valorization by flash pyrolysis in a conical spouted bed reactor. **Chem. Eng. J.**, [s.l.], v. 273, p. 173–183, 2015. ISSN 1385-8947; DOI 10.1016/j.cej.2015.03.047.

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**, [s.l.], v. 159, p. 810–818, 2015. DOI <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.07.039>.

AMUTIO M., LOPEZ G, ALVAREZ J, MOREIRA R, DUARTE G, NUNES J, OLAZAR M, BILBAO J. 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**, [s.l.], v. 27, p. 7-14, 2017. ISSN 2468-2039; DOI 10.1016/j.serj.2016.11.010.

ARTETXE M, LOPEZ G, ELORDI G, AMUTIO M, BILBAO J, OLAZAR M. Production of light olefins from polyethylene in a two-step process: pyrolysis in a conical spouted bed and downstream high-temperature thermal cracking. **Ind Eng Chem Res.** [s.l.], 2012, v. 51, p. 13915–23. DOI 10.1021/ie300178e.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8112: Carvão vegetal – Análise imediata – Método de ensaio**. Rio de Janeiro, 1986.

BOHM, G. B.; OLIVEIRA, T. L.; BOHM, E. M.; BOHM, E. B.; SANCHES, P. J. Effects of Different Sewage Sludge Concentrations on the Soil Microorganism Sensibility and Metals Accumulation during *Helianthus annuus* L. Cultivation. *International Journal of Plant & Soil Science* 9(4): 1-9, 2016. ISSN: 2320-7035 DOI: 10.9734/IJPSS/2016/22570

CAMARGO, O. A.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo. In: FERREIRA, M. E. *et al.* (Ed). *Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura*. Jaboticabal. CNPq; FAPESP; POTAFOS, 2001. 599p. Identificador: E-ISSN: 18071600

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. Identificador: ISSN: 0016-2361 ; DOI: 10.1016/j.fuel.2010.08.015

CARDOSO, A. L.; **Biorrefinaria: investigação de processos físico-químicos, fermentativo e térmico para o aproveitamento de serragem de eucalipto** (tese de Doutorado), Universidade Federal de Santa Maria – UFSM, Santa Maria, RS, 2009.

CARNEIRO, Débora da S.; MARQUES, Mônica R. da C.. Co-pirólise de resíduos de polietileno com gasóleo pesado da Bacia de Campos. **Polímeros**, São Carlos, v. 21, n. 5, p. 347-352, 2011. DOI <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282011005000074>.

CARRIER M.; WINDT M.; ZIEGLER B.; APPELT J.; SAAKE B.; MEIER D.; BRIDGWATER A. Quantitative Insights into the Fast Pyrolysis of Extracted Cellulose, Hemicelluloses, and Lignin. **ChemSusChem**, [s.l.], 2017; DOI <http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201700984>.

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 Rev**, [s.l.], 2014; ISSN 38:594–608. DOI 10.1016/j.rser.2014.06.013.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. S.; **Biomassa para energia**, Editora da Unicamp, Campinas – SP, Brasil, 2006.

DAI, Q. J.; JIANG, X. G.; WANG, F.; CHI, Y.; YAN, J. H. PCDD/Fs in wet sewage sludge pyrolysis using conventional and microwave heating. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, v. 104, p. 280–286, 2013. Identificador: ISSN: 0165-2370 ; DOI: 10.1016/j.jaap.2013.07.005.

DELGADO *et al.* doi <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.05.005>
EATON, A. D.; FRANSON, M. A. H. Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater; **Ignatius Press**, 2005.

ELLED, A. L.; AMANDA, L. E.; LECKNER, B.; ANDERSSON, B. A. Influence of phosphorus on sulphur capture during co-firing of sewage sludge with wood or bark in a fluidized bed. **Fuel**, [s.l.], v. 85, p.1671–1678, 2006. ISSN 0016-2361; DOI 10.1016/j.fuel.2006.02.008.

F. ORATA. Reações de derivatização e reagentes para análise de cromatografia de gás, *Adv. Chromatogr gás – Prog. Agric. Ind. Appl.* 5 (2012) 83 – 156.
Flash pyrolysis of forestry residues from the Portuguese Central Inland Region within the framework of the BioREFINA-Ter project. **Bioresource Technology**. [s.l.], v. 129, p. 512-518, 2013. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.11.114.

FONTES I.; GEAB G.; AZUARAB M.; ÁBREGOC J.; ARAUZOB J. Sewage sludge pyrolysis for liquid production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 16, p. 2781–2805, 2012. ISSN 1364-0321; DOI 10.1016/j.rser.2012.02.070.

FYTÍLÍ, D.; ZABANIOTOU, A. Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods - a review. **Renew. Sust. Energ. Rev.**, [s.l.], v.12, p. 116–140 2008. ISSN 1364-0321; DOI 10.1016/j.rser.2006.05.014.

GACULA, M. C.; SINGH, J. Experimental Design. In *Statistical Methods in Food and Consumer Research*; 1984; p. 99–140.

GOLDEMBERG, J. Biomassa e energia. **Química Nova**, [s.l.], 2009, v. 32, p. 582-587.

GONG M, ZHU W, XU ZR, ZHANG HW, YANG HP. Influence of sludge properties on the direct gasification of dewatered sewage sludge in supercritical water. **Renewable Energy**, 2014, v. 66, p. 605 - 611. DOI 10.1016/j.renene.2014.01.006.

IBGE. **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola – LSPA**. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/defaulttab.shtml>>. Acesso em: abril de 2017.

IGNATOWICZ, K. The impact of sewage sludge treatment on the content of selected heavy metals and their fractions. **Environmental Research**. [s.l.], V. 156, p. 19–22, 2017. ISSN 0013-9351; DOI 10.1016/j.envres.2017.02.035.

INGELMO F., MOLINA M.J., SORIANO M.D., GALLARDO A., LAPEÑA, L.. Influence of organic matter transformations on the bioavailability of heavy metals. **International Union of Pure and Applied Chemistry Journal of Environmental Management**, [s.l.], March, 2012, v. 95, p. S104-S109, 2012. ISSN 0301-4797; DOI 10.1016/j.jenvman.2011.04.015.

IRGA. Revista arrozeira, 466. 2016. Disponível em <https://issuu.com/carlosguilhermeferreira/docs/pdf_irga_466.compressed> acesso em abril 2017.

KABIR G.; HAMEED B. H. Recent progress on catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass to high-grade bio-oil and bio-chemicals. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v.70, p. 945–967, 2017. ISSN 1364-0321; DOI 10.1016/j.rser.2016.12.001.

LOPEZ G. *et al.* Vacuum pyrolysis of waste tires by continuously feeding into a conical spouted bed reactor. **Ind Eng Chem Res**, [s.l.], 2010, v. 49, p. 8990–7. DOI 10.1021/ie1000604.

LV G, WU S. Analytical pyrolysis studies of corn stalk and its three main components by TG-MS and Py-GC/MS. **J Anal Appl Pyrolysis**, [s.l.], 2012, v. 97, p. 11–8. DOI 10.1016/j.jaap.2012.04.010.

MANARA, P.; ZABANIOTOU, A. Towards sewage sludge based biofuels via thermochemical conversion – review. **Renew. Sust. Energ. Rev.**, [s.l.], v.16, p. 2566–2582, 2012. ISSN 1364-0321; DOI 10.1016/j.rser.2012.01.074.

MARTINS A F, DINIZ J, STAHL J A, CARDOSO A L. Caracterização dos produtos líquidos e do carvão da pirólise de serragem de eucalipto, **Quím. Nova**, [s.l.], v. 30, n. 4, p 873-878, 2007.

MCGRATH TE, CHAN WG, HAJALIGOL MR. mecanismo de baixa temperatura para o formação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos da pirólise de celulose. **J Appl Anal pirólise** 2003; 66: 51 formação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos da pirólise de celulose. **J Appl Anal pirólise** 2003; 66: 51 70 .

MELERO, J. A.; SÁNCHEZ-VÁZQUEZ, R.; VASILADU, I. A.; CASTILLEJO F. M.; BAUTISTA, L. F.; IGLESIAS J. Municipal sewage sludge to biodiesel by simultaneous extraction and conversion of lipids. **Energy Convers. Manag**, [s.l.], v.103, p.111–118, 2015. ISSN 0196-8904; DOI 10.1016/j.enconman.2015.06.045.

NEVES D *et al.* Caracterização e predição de produtos de pirólise de biomassa. **Progr Energia combustão Sci** 2011; 37: 611 - 30 .

RULKENS, W. Sewage sludge as a biomass resource for the production of energy: overview and assessment of the various options. **Energy Fuel**, [s.l.], v. 22, p. 9–15, 2008. ISSN 0887-0624; E-ISSN: 1520-5029; DOI 10.1021/ef700267m.

SAMANYA J, HORNUNG A, APFELBACHER A, VALE P. Characteristics of the upper phase of bio-oil obtained from co-pyrolysis of sewage sludge with wood,rapeseed and straw. **J Anal Appl Pyrolysis** [s.l.], v.94, p.120–5, 2012. DOI <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.11.017>.

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 Manage**, [s.l.], v. 34, p.411–20, 2014. ISSN 0956-053X; DOI 10.1016/j.wasman.2013.11.003.

SANCHES FILHO, P. J.; BOHM, E. M; BOHM, 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). **Marine Pollution Bulletin**, [s.l.], V. 114, p. 1088-1095, 2017. ISSN 0025-326X; DOI 10.1016/j.marpolbul.2016.10.024.

SCHEIRS J, L CAMINO, TUMIATTI W. Visão Geral da evolução de água durante o degradação térmica da celulose. **Eur Polym J** 2001; 37: 933 - 42 .

VAN DE VELDEN H. *et al.* Fundamentos, cinética e endotermicidade da reacção de pirólise de biomassa. **Renove Energia** 2010; 35: 232 - 42 .

WEBER , K.; QUICKER, P. Properties of Biochar. **Fuel**, [s.l.], 2018, v. 217, p. 240–261. DOI <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.12.054>.

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 Process Technol**, [s.l.], 2017; 156:90–7. DOI 10.1016/j.fuproc.2016.07.020.

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**, [s.l.], 2016, v. 30 (12), p. 10568–10574. DOI 10.1021/acs.energyfuels.6b02276.

ZHANG J, TIAN Y, ZHU J, ZUO W, YIN L. Characterization of nitrogen transformation during microwave-induced pyrolysis of sewage sludge. **J. Anal Appl Pyrolysis**, [s.l.], 2014, v. 105, p. 335–41. DOI 10.1016/j.jaap.2013.11.021.

4 PRODUÇÃO CIENTÍFICA OU TECNOLÓGICA:

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

BÖHM, E. M.; SANCHES FILHO, P. J.; LARROSA, A. M. M.; PIRES, S. A.; ROJAS, V. F.; GRUPELLI, V. M.; COSTA, L. R.; BÖHM, G. M.B. Estudo do método de digestão ácida de lodo tratado de indústria beneficiadora de arroz para determinação de Cobre e Zinco. *In: Congresso Brasileiro de Química, 57., 2017, Gramado. Livro de Resumos.* Gramado: CBQ, 2017. v. 1. p. 1-1.

Resumos expandidos publicados em anais de congressos

BOHM, E.; SACCO, R. T.; DUTRA, I. R. S.; SANCHES FILHO, P.; BOHM, G. M. B. Obtenção de compostos fenólicos através da pirólise de resíduos agroindustriais. *In: Simpósio Gaúcho de Toxicologia e saúde Ambiental, 1., 2018, Rio Grande. Livro de Resumos.* Rio Grande: FURG, 2018. v. 1. p. 1-1.

BÖHM, E. M.; SANCHES FILHO, PEDRO J.; PIRES, S. A; BÖHM, G. M.B. Determinação de compostos polares extraíveis do lodo de esgoto tratado de indústria beneficiadora de arroz. *In: Congresso Brasileiro de Química, 57., 2017, Gramado. Livro de Resumos.* Gramado: CBQ, 2017. v. 1. p. 1-1.

LARROSA, A. M. M.; ROJAS, V. F.; BÖHM, E. M.; GRUPELLI, V. M.; COSTA, L. R.; SANCHES FILHO, PEDRO J.; BÖHM, G. M.B. Determinação de Cobre e Cromo em lodo de esgoto tratado. *In: Congresso Brasileiro de Química, 57., 2017, Gramado. Livro de Resumos.* Gramado: CBQ, 2017. v. 1. p. 1-1.

BÖHM, E. M.; SANCHES FILHO, P.; BÖHM, G. M.B. Estudo da caracterização do lodo de esgoto industrial tratado de beneficiadora de arroz obtido como biomassa para processo de pirólise. *In: SIIPE, 3., 2017, Pelotas. Livro de Resumos.* Pelotas: UFPel, 2017. v. 1. p. 1-1.

Resumos publicados em anais de congressos

DUTRA, I. R. S.; TIMM, E. H.; SILVA, K. M.; BÖHM, E. M.; SANCHES FILHO, P.; BOHM, G. M. B. OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO ATRAVÉS DO PROCESSO DE PIRÓLISE DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES ADSORVENTES. *In: Simpósio Gaúcho de Toxicologia e Saúde Ambiental, 1., 2018, Rio Grande. Livro de Resumos.* Rio Grande: FURG, 2018. v.1. p.1-1.

DUTRA, I. R. S.; TIMM, E. H.; SILVA, K. M.; BÖHM, E. M.; SANCHES FILHO, P.; BOHM, G. M. B. OTIMIZAÇÃO DA METODOLOGIA PARA CARACTERIZAÇÃO CROMATOGRÁFICA DE COMPOSTOS POLARES OBTIDOS ATRAVÉS DE PIRÓLISE DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS. *In: Simpósio Gaúcho de Toxicologia e Saúde Ambiental, 1., 2018, Rio Grande. Livro de Resumos.* Rio Grande: FURG, 2018. v. 1. p. 1-1.

BÖHM, E. M.; SANCHES FILHO, PEDRO J.; PIRES, S. A.; GRUPELLI, V. M.; COSTA, L. R.; BOHM, G. Estudo do método de digestão ácida de lodo tratado de indústria beneficiadora de arroz para determinação de Cr por AAS em chama. *In: Encontro de Química da Região Sul, 24., 2017, Florianópolis. Livro de Resumos.* Florianópolis: SBQ-Sul, 2017. v. 1. p. 1-1.

BÖHM, E. M.; SANCHES FILHO, P. J.; SANTOS, D. G. L.; SACCO, R. T.; DUTRA, I. R. S.; BOHM, G. Pirólise do Lodo de Esgoto Industrial Tratado de Beneficiadora de Arroz. *In: Simpósio de Energia e Meio Ambiente, 9., 2017, Pelotas. Livro de Resumos.* Pelotas: Embrapa, 2017. v. 1. p. 1-1.

Apresentações de Trabalho

BÖHM, E. M.; SACCO, R. T.; DUTRA, I. R. S.; SANCHES FILHO, P.; BOHM, G. M. B. **Obtenção de compostos fenólicos através da pirólise de resíduos agroindustriais.** Apresentado em: Simpósio Gaúcho de Toxicologia e Saúde Ambiental, 1., 2018, Rio Grande.

Eventos

Participação em eventos, congressos, exposições e feiras

I Simpósio Gaúcho de Toxicologia e Saúde Ambiental. 2018. (Simpósio).

57º Congresso Brasileiro de Química. 2017. (Congresso).

IX Simpósio de Energia e Meio Ambiente. 2017. (Simpósio).

XXIV Encontro de Química da Região Sul. 2017. (Encontro).

Trabalho encaminhado para periódico:

Estudo da geração de bio-óleo e carvão por co-pirólise: efeitos da temperatura, fluxo de N₂ e composição percentual do lodo de efluente industrial.

Revista Engenharia Sanitária e Ambiental

Estudo da geração de Bio-óleo e Carvão por Co-pirólise: Efeitos da Temperatura, Fluxo de N₂ e Composição Percentual do Lodo de Efluente Industrial e da Casca de Arroz

Study on Bio-oil and Coal Generation by Co-pyrolysis: Effects of Temperature, N₂ Flow and Percent Composition of Industrial Effluent Sludge and Rice Husk

Resumo:

A co-pirólise (CP) é a quebra de moléculas de mais de uma biomassa pelo calor em ausência de oxigênio, gerando produtos líquidos, sólidos e gasosos. A constituição destes produtos depende das condições de co-pirólise 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 e bio-óleo (BO) por CP através da metodologia de superfície de resposta (MSR), bem como as condições ótimas para o controle desta. Aplicou-se MSR para modelar e otimizar as condições reacionais, com percentual de LEITBA variando entre 25 e 75%, temperatura de 500 °C a 700 °C e fluxo de N₂ de 1 a 5 mL.min⁻¹. O modelo polinomial de primeira ordem explicou o fenômeno de máxima geração de carvão com uma variância superior a 90%. A geração de carvão foi significativamente dependente de duas como o percentual de LEITBA e da temperatura. Enquanto que para o bio-óleo, as três variáveis tiveram relevância para a máxima produção desta fase. A partir do modelo, as ótimas condições para maximizar a geração da fase sólida foram com temperaturas de 500 °C e percentual de 100% de LEITBA independente do fluxo de N₂. Experimentalmente, observou-se maior geração de carvão a 75%, 500 °C e fluxo de N₂ de 3 mL.min⁻¹ com 67,09% de biomassa inicial convertida. Já para a geração de bio-óleo, as melhores condições foram com 25% de LEITBA, 700 °C de temperatura e fluxo de N₂ de 3 mL.min⁻¹, obtendo rendimento de 26,57% de BO. O carvão obtido apresentou propriedades adsorventes e a fase orgânica do bio-óleo foi constituída majoritariamente por fenóis.

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

Abstract:

Co-pyrolysis (CP) is the breaking of more than one biomass by heat in the absence of oxygen, generating liquid, solid and gaseous products. The constitution of these products depends on the copyrolysis conditions and the process adopted. It was studied the combined effect of temperature, nitrogen flow and percentage composition of treated industrial effluent sludge from a rice (TIES) rice husk (RH) for the generation of coal and bio-oil (BO) by CP through the surface response methodology (SRM), as well as the optimal conditions for the control of this. MSR was applied to model and optimize the reaction conditions, with a percentage of TIES ranging from 25 to 75%, temperature from 500 °C to 700 °C and N₂ flow from 1 to 5 mL.min⁻¹. The first-order polynomial model explained the phenomenon of maximum coal generation with an explained variance above 90%. Coal generation was significantly dependent on two of the three variables: percentage of TIES and temperature. While for the bio-oil, the three variables had relevance for the maximum production of this phase. From the model, the optimal conditions to maximize the solid phase generation were with temperatures of 500 °C and 100% TIES percentage independent of N₂ flow. Experimentally, higher generation of 75% coal, 500 °C and N₂ flow of 3 mL.min⁻¹ were observed with 67.09% of initial biomass converted. For the bio-oil generation, the best conditions were with 25% TIES, 700 °C temperature and N₂ flow of 3 mL.min⁻¹, obtaining a yield of 26.57% BO. The obtained coal had adsorbent properties and the organic phase of the bio-oil constituting the majority by phenols.

Keywords: Biomass; Thermochemical conversion; Charcoal; Otimization; Response Surface Methodology.

1 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 e HAMEED, 2017). O estado brasileiro do Rio Grande do Sul (RS) é o maior produtor de arroz do país (KABIR e HAMEED, 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 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 e HAMEED, 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 tratarem 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 e ZABANIOTOU, 2014). O LEITBA é um resíduo inevitável no processo industrial de beneficiamento de arroz parboilizado (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 tornando-se uma importante questão, em função dos riscos ambientais decorrentes da disposição final deste resíduo (DAI *et al.*, 2013). Levando-se em consideração os fatos citados, há uma demanda por novas e eficientes tecnologias, que venham a dar opções ambientalmente corretas para destinação do lodo de efluente (FYTILI e ZABANIOTOU, 2008).

Devido a isso, 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 e ZABANIOTOU, 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 co-pirólise, 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 MSR possibilita estimar o efeito de múltiplas variáveis, sozinhas ou em combinação, em termos de variáveis de resposta (GACULA e SINGH, 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 e bio-óleo através do processo termoquímico da co-pirólise (CP), bem como as condições ótimas para controle de sua atividade usando a MSR.

2 Metodologia

2.1 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/Câmpus 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.

2.2 Preparo das amostras

A CA foi moída em um moinho de facas para redução de tamanho, peneirada utilizando-se a 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 em gral de porcelana, peneirada utilizando-se a granulometria de 60 mesh e armazenadas em dessecador.

2.3 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 de massa antes e após o processo (ASTM-D3173-87).

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 (ASTM-D3173-87).

A análise termo-gravimétrica (TGA) foi realizada 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.

2.4 Co-pirólises das biomassas

O processo de co-pirólise 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 Laboratório de Combustíveis (LACOM) com 10 g da mistura

entre CA e LEITBA colocados no reator de quartzo, variando seus percentuais de massa, conforme modelo estatístico previamente traçado e adaptado de Gacula e Singh (2004), conforme Tabela 1.

As temperaturas de pirólise utilizadas foram de 500 °C, 600 °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 de 1, 3 e 5 mL.min⁻¹. O rendimento de BO e 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 BO e a massa total inicial. O carvão depositado no reator de quartzo e BO recolhido no frasco coletor após condensação, foram devidamente pesados, acondicionados em tubos de vidro com tampa para serem utilizados nos experimentos posteriores.

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

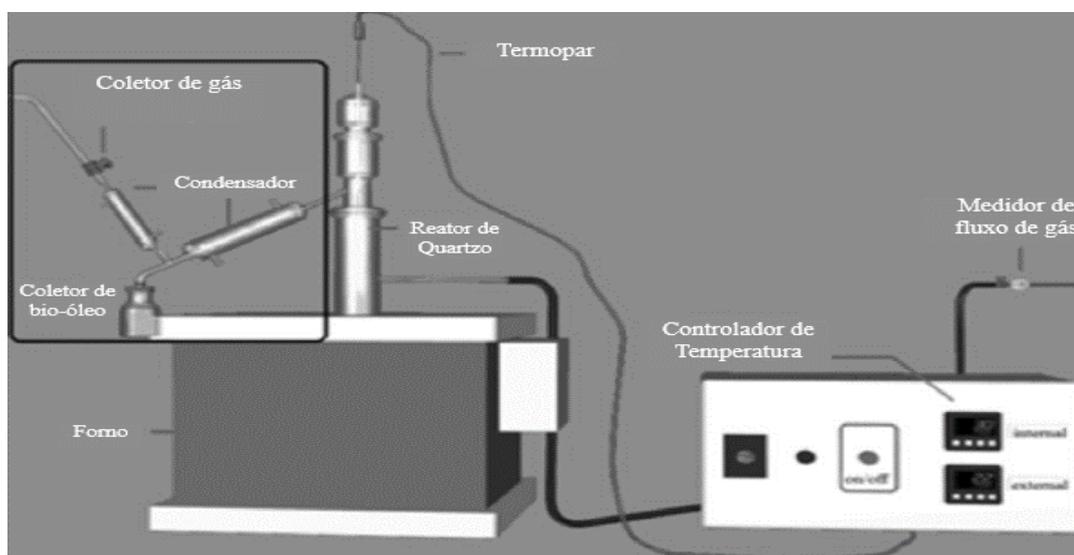


Figura 1: Forno acoplado a um reator de quartzo com controle de temperatura e fluxo. A linha preta mostra o detalhe da modificação sistema de condensação.

Fonte: Faccini *et al.*, 2013 (adaptado).

2.5 Efeito combinado do percentual de lodo, temperatura e fluxo N₂

Para analisar o efeito combinado do percentual de lodo (X_1), da temperatura (X_2) e do fluxo de N₂ (X_3) a fim de identificar as melhores interações destes parâmetros com intuito de maximizar o resultado das fases desejadas (carvão e BO), foi desenvolvido um planejamento composto central, citado em Gacula e Singh (1984), adaptado para três variáveis e três níveis

(Tabela 1). O planejamento experimental foi configurado com 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.

Tabela 2: Matriz do planejamento com os valores codificados, 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	40,749f	2
2	1	0	1	75	600	5	62,024a	2
3	0	-1	1	50	500	5	54,837bc	2
4	0	1	1	50	700	5	51,124bcd	2
5	-1	-1	0	25	500	3	47,834de	2
6	1	-1	0	75	500	3	67,091a	2
7	-1	1	0	25	700	3	44,137ef	2
8	1	1	0	75	700	3	62,684a	2
9	0	0	0	50	600	3	56,183b	6
10	-1	0	-1	25	600	1	42,271ef	2
11	1	0	-1	75	600	1	62,117a	2
12	0	-1	-1	50	500	1	53,543bcd	2
13	0	1	-1	50	700	1	48,361cde	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)

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

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

Onde: Y= variável resposta; X₁, X₂ e X₃ = variáveis de entrada; b₀= ponto central do sistema; b_i = coeficiente linear; e b_{ij}= coeficiente interativo.

A variável resposta foi definida em termos de geração de carvão (C%) e de BO (BO%) em relação à composição (CA e LEITBA), temperatura e fluxo de nitrogênio, definida pelo processo descrito no item 2.4. A finalidade de sua escolha foi poder embasar melhor a discussão sobre o efeito individual das variáveis na geração de carvão e do BO.

2.6 Análise estatística

O software *Statistica 7.1* (STATSOFT EUA) 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 (t_{n-2}), ajustado aos graus de liberdade ($p = 0,05$).

2.7 Caracterização dos Produtos Obtidos

2.7.1 Caracterização do Carvão

Para caracterização do carvão, partiu-se das amostras geradas em cada experimento, determinando em ordem a umidade, carbono volátil, cinzas e carbono fixo.

Inicialmente, para a determinação da umidade, foram utilizados 2g de amostras, em triplicata, a seguir a umidade foi determinada levando as placas de petry contendo o carvão previamente pesado, à estufa com temperatura de 105 °C por 24 horas. No final do processo, as amostras foram resfriadas e pesadas (Eaton *et al.*, 2005). A diferença de peso nesta fase forneceu a quantidade de umidade. Posteriormente, o carbono volátil foi quantificado, submetendo essa amostra à temperatura de 900 °C por 7 minutos (ABNT 8112/1986). A diferença de peso nesta fase quantificou os voláteis. Na sequência, obteve-se a quantidade de carbono fixo levando essa amostra à 700 °C até que ficasse com peso constante. A diferença de peso nesta fase indicou a quantidade de carbono fixo. Após resfriar até temperatura ambiente em dessecador, obteve-se o teor de cinzas pela diferença de peso entre a pesagem final e a pesagem após submeter a amostra por 7 minutos a 900 °C (ABNT 8112/1986).

A capacidade de adsorção foi avaliada utilizando-se uma solução de azul de metileno (AM) com concentração de 1.10^{-5} mol.L⁻¹. Desta 50 mL foram misturados com 0,5 g de adsorvente e mantido sob agitação magnética por 15 minutos. Após este processo, o carvão foi separado por filtração. Os níveis de AM residuais presente no filtrado foram determinados por espectrofotometria de absorção molecular (Cary/1E/UV-Visible Spectrophotometer) a 650 nm. O processo foi conduzido em triplicata, acompanhado de prova em branco.

A granulometria utilizada foi de 125 µm em função de sua maior área superficial. Para avaliar a eficiência do processo, a absorbância da solução de AM original foi considerada como 100% do material a ser adsorvido.

2.7.2 Caracterização do Bio-óleo

A fase orgânica do bio-óleo foi obtida por extração com 5 mL de DCM, em três vezes, secas com sulfato de sódio, reunidas e evaporadas e avolumadas a 1 mL com DCM. Deste volume, uma alíquota de 100 µl de amostra somada a 50 µl do derivatizante N-Metil-N-

(trimetilsilyl)trifluoroacetamida (MSTFA) foram submetidos a banho de areia a 80 °C por 30 min (Orata, 2012) e avolumados a 1 mL com DCM para posterior análise em cromatógrafo GC/MS Shimadzu QP Ultra-2010, localizado do Laboratório de Cromatografia do IFSul, nas seguintes condições: coluna capilar RTX 5MS (30 m × 0.25 mm i.d. × 0.25 µm film thickness J&WScientific), injeção modo splitless, injetor temp. 280 °C, temp. forno inicial de 60 °C, mantido por 5 min, sendo aquecido a 8 °C.min⁻¹ até 160 °C, a seguir a uma taxa de aquecimento de 3 °C.min⁻¹, a temperatura foi elevada a 300 °C (15 min de permanência), gás de arraste hélio em fluxo de 1,0 mL.min⁻¹ operando em modo SCAN com energia de ionização de (EI) 70 eV, Interface 280 °C e fonte de íons 200 °C. A identificação dos compostos foi realizada através da comparação dos espectros de massa obtidos com os da biblioteca do equipamento (NIST/EPA/NIH mass spectral library) considerando similaridades superiores a 80 % e áreas superiores a 0,1 %.

3 Resultados e discussão

3.1 Resultados da caracterização preliminar

Os resultados para umidade de 74,8 % ± 0,3 % e matéria orgânica total do lodo de 27,3 % ± 2,7 %, bem como seus desvios padrão relativos expressos em porcentagem, 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). 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 e WU, 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).

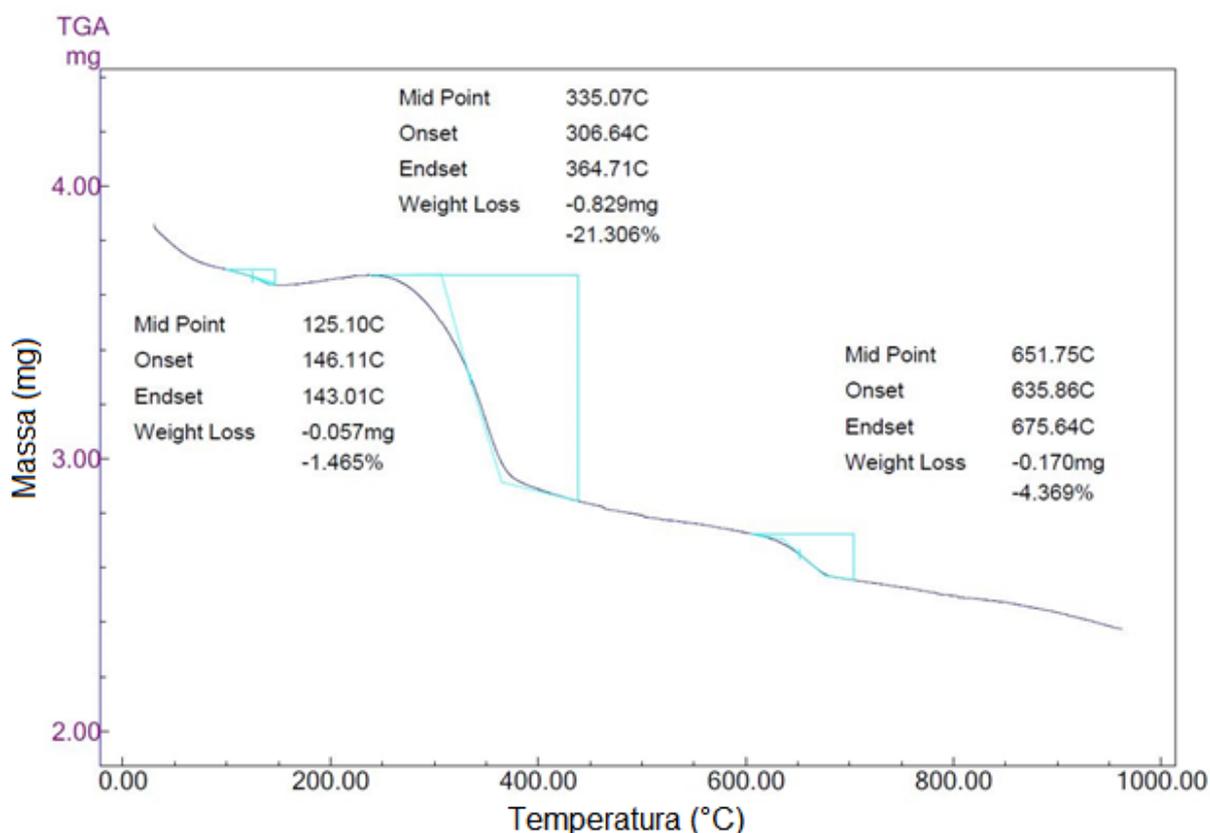


Figura 2: Análise termogravimétrica do LEITBA com CA.

3.2 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 75 % 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, o fluxo de N₂ e a 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 e Quicker (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 co-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 a 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.

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 75% de LEITBA (Figura 3a). Com relação à temperatura, pode-se observar que, conforme aumentou-se 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 mostra que a maior geração acontece com um fluxo de 3 mL.min⁻¹, a análise das médias e seus efeitos, mostra que este fator não teve efeito na geração de carvão como veremos a seguir.

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

A Figura 3 reúne os resultados do estudo dos efeitos calculados para o planejamento fatorial da co-pirólise apresentado na Tabela 3. 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 Figura 3, vemos que apenas o % de LEITBA e a temperatura 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. 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 3b). 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 co-pirólise e somente o efeito do LEITBA foi significativo.

Tabela 3: Efeitos calculados para o planejamento fatorial.

	Estimativa \pm erro padrão	P
Média global	53,69 \pm 0,32	0,0000
Efeitos principais		
% de LEITBA (x_1)	19,73 \pm 0,89	0,0000
Temperatura (x_2)	-4,25 \pm 0,89	0,000176
Fluxo de N ₂ (x_3)	0,61 \pm 0,89	0,5022
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

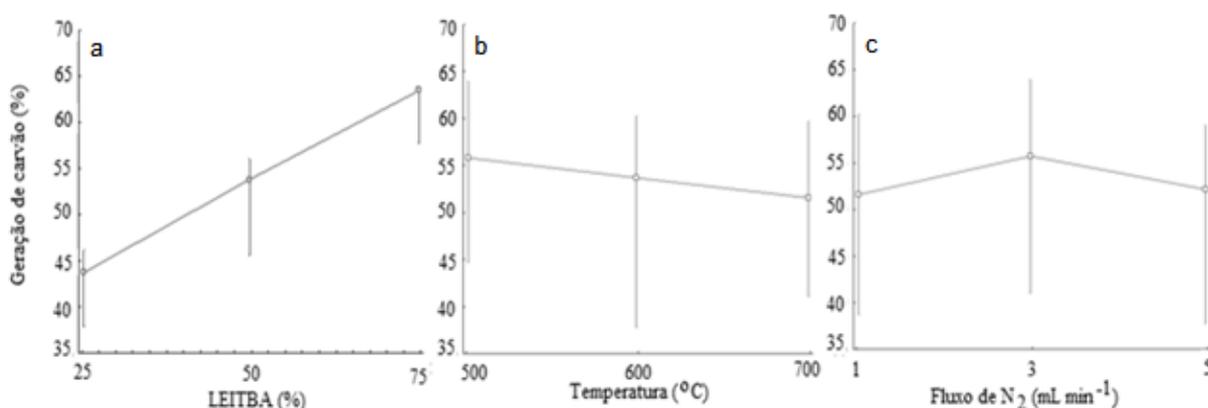


Figura 3: Gráfico de médias, máximos e mínimos do tipo Box e Whiskers para geração de carvão: efeito individual do LEITBA; da temperatura e do fluxo de nitrogênio.

3.4 Obtenção do modelo linear para geração de carvão

As influências linear 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 $R^2 = 0,9015$, foi estatisticamente significativo para regressão ($p \leq 0,05$), não havendo evidência da falta de ajuste (Tabela 4) e análise de variância foi demonstrada na (Tabela 5). O efeito dos parâmetros percentual de biomassa, temperatura e fluxo N₂ ficaram evidentes nas Figuras 4 e 5. A Figura 4 mostra o gráfico de Pareto com os resultados das três variáveis e o efeito interativo entre as mesmas, percebe-se que somente o % de LEITBA e a temperatura têm efeito sobre a geração de carvão, corroborando com o estudo dos efeitos apresentado na Figura 3. Na Figura 5 é possível observar que, ao se fixar o fluxo de N₂, o maior % de carvão é obtido com 75% de LEITBA. Como o efeito do % LEITBA é cerca de cinco vezes maior do que de T e considerando somente os efeitos significativos apresentados na Figura 3, então, o modelo fica (Equação 2):

$$Y = 53,69 + 19,73X_1 - 4,25X_2$$

(Equação 2)

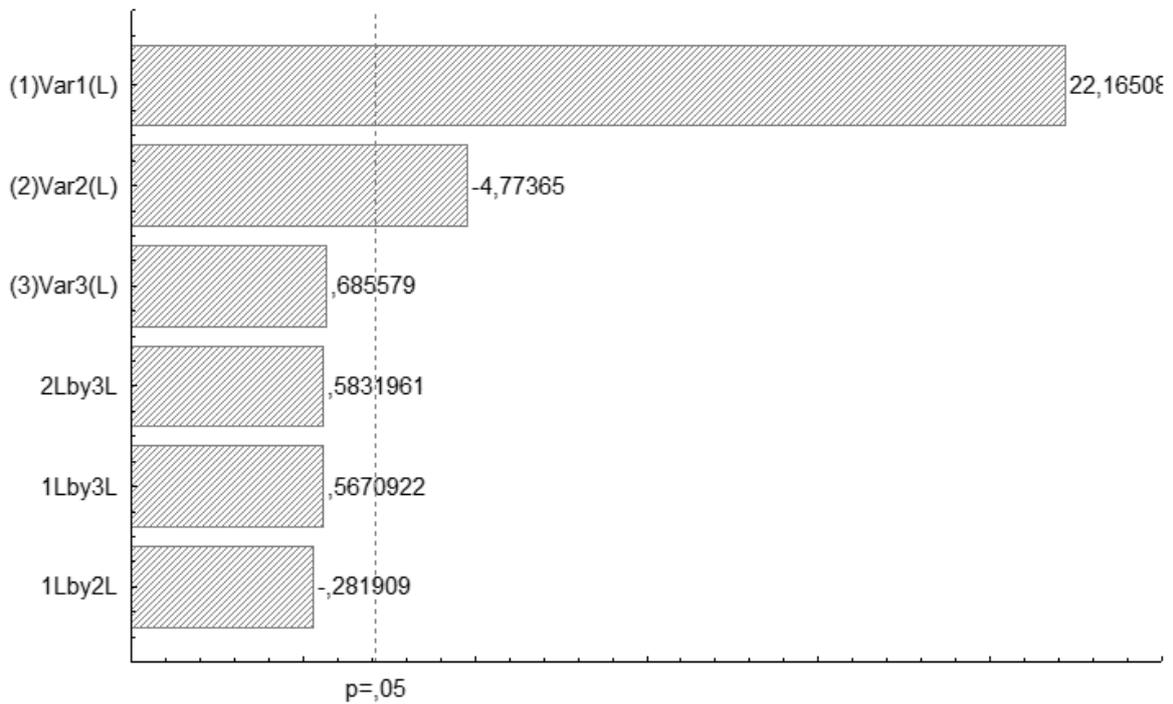


Figura 4: Gráfico de Pareto em função dos valores estatísticos de teste t.

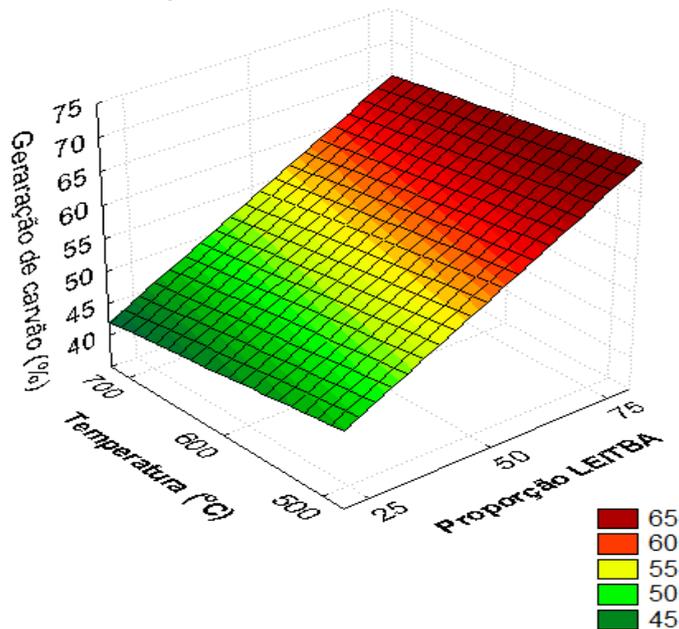


Figura 5: Efeito de X_1 e X_2 na produção de carvão com X_3 fixado no valor médio.

Uma simulação computacional do modelo, em Y igual a 100%, leva a obtenção das condições ótimas para geração de carvão de 100% de LEITBA e 500°C, só que nesta condição se tem somente o processo denominado de pirólise, ou seja, não haveria aproveitamento dos dois passivos ambientais.

Com esse modelo podemos verificar que maiores % de LEITBA geram mais carvão, em função disso sugere-se realizar novos ensaios com maiores % de LEITBA, afim de deixar a condição

ótima de geração de carvão na parte central do gráfico. Este tipo de informação é de grande valia para a otimização do processamento de geração de carvão.

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 ± 0,686**
Lineares	
X ₁ (b ₁)	9,87 ± 1,18**
X ₂ (b ₂)	-2,12 ± 1,18**
X ₃ (b ₃)	0,305 ± 1,18 ^{NS}
Interações	
X ₁ .X ₂ (b ₁₂)	- 0,177 ± 0,6303 ^{NS}
X ₂ .X ₃ (b ₂₃)	0,367 ± 0,630 ^{NS}
X ₁ .X ₃ (b ₁₃)	0,357 ± 0,630 ^{NS}
R^2	0,901

^a $Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2$, em que X_1 = percentual de LEITBA, X_2 = temperatura. Significante ($p < 0,01$). ^b Valores ± intervalo de confiança a $p = 0,05$. NS Não significativo; **Significativo ($p \leq 0,01$).

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

Origem da variação	Modelo: $Y = 53,69 + 19,73X_1 - 4,25X_2$			
	Soma quadrática (SQ)	Graus de liberdade (GL)	Média quadrática (MQ)	F _{cal}
Modelo	1.633,335	6	272,22	33,08
Linear	1.630,986	3		
Interações	2,349	3		
Resíduo	179,18	23	8,23	
Falta de ajuste	125,29	6	20,88	6,59
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%

3.5 Geração de bio-óleo variando % LEITBA, temperatura e fluxo de N₂ no processo de co-pirólise

Na Tabela 6, tem-se o delineamento do experimento com as condições empregadas e os resultados experimentais para a quantificação de BO gerado.

Tabela 6: Matriz do planejamento com os valores codificados e naturais e resposta para BO.

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	13,648 ^{bcd}	2
2	1	0	1	75	600	5	8,703 ^{def}	2
3	0	-1	1	50	500	5	10,955 ^{de}	2
4	0	1	1	50	700	5	19,598 ^{abc}	2
5	-1	-1	0	25	500	3	21,266 ^{ab}	2
6	1	-1	0	75	500	3	15,825 ^{bcd}	2
7	-1	1	0	25	700	3	26,571 ^a	2
8	1	1	0	75	700	3	14,784 ^{bcd}	2
9	0	0	0	50	600	3	14,360 ^{cd}	6
10	-1	0	-1	25	600	1	19,412 ^{abc}	2
11	1	0	-1	75	600	1	3,577 ^{ef}	2
12	0	-1	-1	50	500	1	1,849 ^f	2
13	0	1	-1	50	700	1	14,046 ^{bcd}	2

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

Os ensaios 5 e 7 resultaram em conversão acima de 20 % da mistura de biomassas em fase líquida, tendo o experimento 7 atingido 26,57% de BO, os resultados estão em acordo com os descritos por MORAES et al. (2012) que obtiveram um percentual de 27,3% de BO utilizando casca de arroz em seu experimento.

Nestes 2 experimentos, observou-se que o fator em comum entre eles foi o percentual de 25 % de LEITBA (75 % CA), mesmo havendo mudança de temperatura. A influência da porcentagem de lodo pode ser explicada pelo alto teor de matéria orgânica nesta composição, fornecida pela casca de arroz, que colabora para formação do BO. Nos experimentos 11 e 12 observou-se os menores rendimentos de obtenção de BO (em média 2,71%), nestes casos o menor fluxo de N₂ foi fator determinante para a queda de rendimento. Em temperaturas mais baixas, há o favorecimento para geração da fase sólida (12). 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 BO tanto com 25 % quanto com 75 % de LEITBA foram menores que, se comparados com experimentos com estes % mássicos, porém fluxo intermediário, entretanto foram superiores no comparativo com os menores fluxos. Isso se explica

conforme Weber e Quicker (2018), pelo maior arraste promovido pelo fluxo mais elevado, no caso do fluxo intermediário e em relação ao menor fluxo, pelo recraqueamento que favorece à produção da fase gasosa.

Nos experimentos 5 e 6, o fluxo de N₂ e a temperatura foram mantidos constantes variando a % de LEITBA. Nestes casos, fluxo intermediário de N₂ e uso da menor temperatura analisada, em 500 °C, promoveram rendimento considerável 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.

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 fluxo intermediário aliado a uma temperatura maior, promoveu um acréscimo na ordem de 20 % na geração de bio-óleo, quando em proporção de 25 % de LEITBA, isso ocorre pela presença predominante da CA nesta situação, conforme Alvarez *et al.* (2015).

Nos experimentos 3 e 4, fluxo de N₂ e % de LEITBA foram mantidos constantes e variou-se a temperatura, neste caso houve aumento de produção de bio-óleo de mais de 90% se comparando somente estes dois casos, evidenciando que as reações em maiores temperaturas são favoráveis à produção do BO, conforme Arazo *et al.* (2017).

O efeito de cada uma dessas variáveis na geração de bio-óleo foi comparado através de um gráfico de médias, máximos e mínimos do tipo Box e Whiskers, Figuras 6a-c, elaborado a partir dos dados da Tabela 6. Nas condições experimentais, a geração de bio-óleo foi máxima quando usada a proporção 25% de LEITBA (Figura 6a). Com relação à temperatura, pode-se observar que, conforme aumentou-se a temperatura, houve um leve aumento da quebra dos materiais pirolisados, aumentando a fração líquida, produzindo assim maior quantidade de BO (Figura 6b). Em relação ao fluxo de N₂, a Figura 6c demonstra que a maior geração acontece com um fluxo de 3 mL.min⁻¹, em função de promover uma velocidade de arraste moderada em relação as demais extremas máxima e mínima, promovendo o arraste mais eficiente da fração líquida e favorecendo a formação de compostos constituintes desta fração.

Tabela 7: Efeitos calculados para o planejamento fatorial para BO.

	Estimativa \pm erro padrão	P
Média global	14,221 \pm 0,402	0,000000**
Efeitos principais		
% de LEITBA (x_1)	-4,751 \pm 0,550	0,000000**
Temperatura (x_2)	3,138 \pm 0,550	0,000026**
Fluxo de N ₂ (x_3)	1,752 \pm 0,550	0,005436**
Efeitos de interação		
X ₁ .X ₂ (b_{12})	-1,587 \pm 0,778	0,057415 ^{NS}
X ₂ .X ₃ (b_{23})	2,723 \pm 0,778	0,002760**
X ₁ .X ₃ (b_{13})	-0,889 \pm 0,778	0,269461 ^{NS}

** : Variáveis com influência significativa na geração de bio-óleo; ^{NS}: Não-significativo.

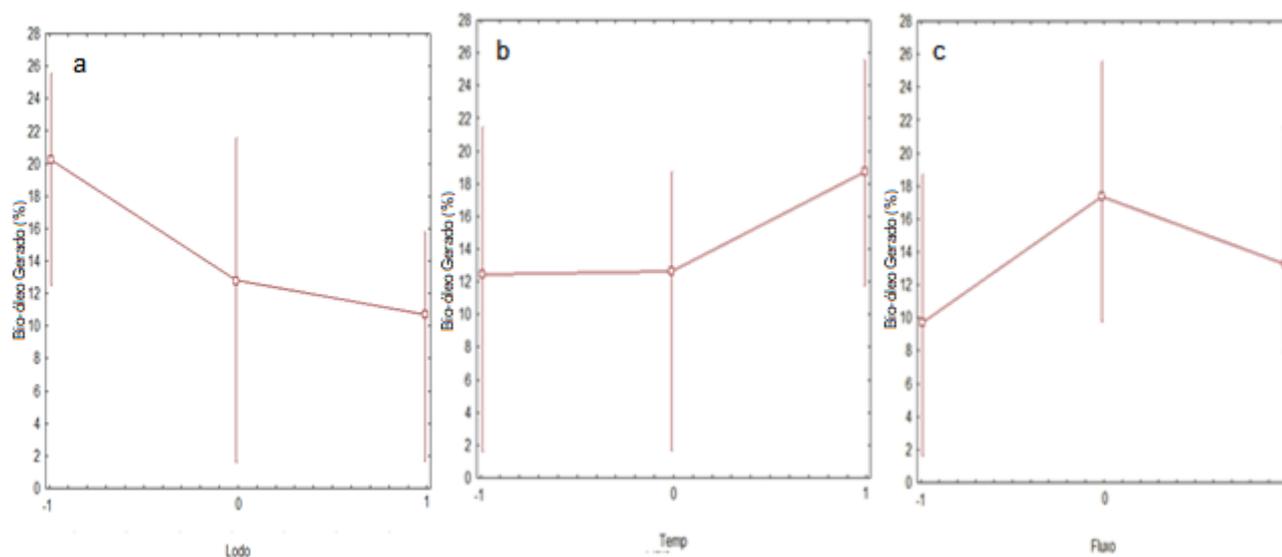


Figura 6: Gráfico de médias, máximos e mínimos do tipo Box e Whiskers para geração de bio-óleo: efeito individual do LEITBA; da temperatura e do fluxo de nitrogênio

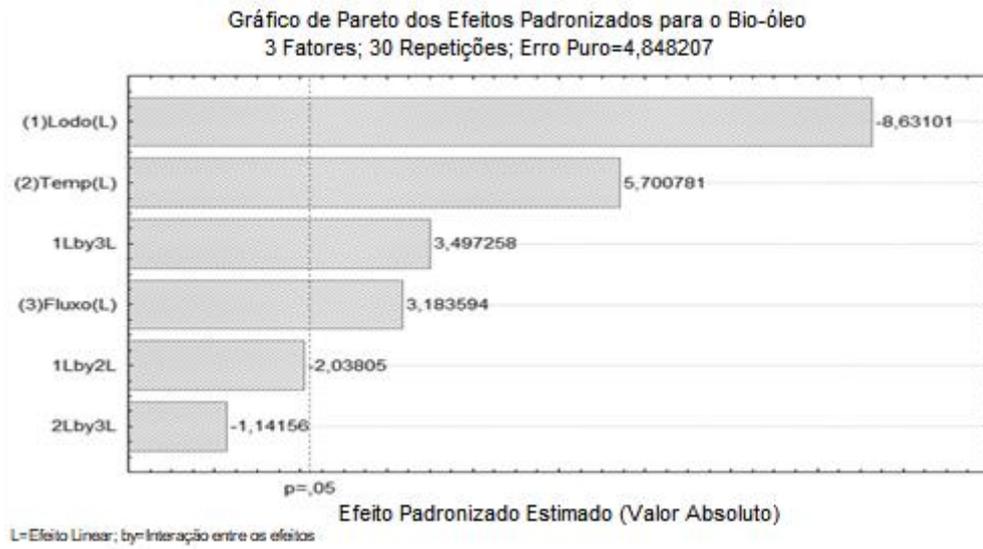


Figura 7: Gráfico de Pareto para as variáveis estudadas.

3.6 Caracterização do carvão

Na tabela 8, podemos analisar as características do carvão obtido em função das combinações das variáveis % LEITBA, temperatura e fluxo de N₂, definidas por método estatístico de metodologia de superfície de resposta.

Tabela 8: Resultados da Caracterização do Carvão

Ensaio	Variáveis Codificadas			Caracterização do carvão (%)				
	X ₁ (% Lodo)	X ₂ (Temp. °C)	X ₃ (Fluxo N ₂)	Adsorção	Umidade NS	Voláteis	Cinzas ^{NS}	Carbono Fixo ^{NS}
1	-1	0	1	97,4 ^{abc}	4,3	16,7 ^{ab}	74,2	4,7
2	1	0	1	99,8 ^{abc}	1,5	14,4 ^{ab}	65,8	18,1
3	0	-1	1	93,0 ^{bc}	2,5	19,5 ^{ab}	41,2	36,7
4	0	1	1	88,3 ^c	2,3	17,3 ^{ab}	63,8	16,5
5	-1	-1	0	91,8 ^{bc}	3,3	25,4 ^a	4,2	67,0
6	1	-1	0	96,9 ^{abc}	1,9	22,8 ^{ab}	20,3	54,9
7	-1	1	0	90,1 ^c	2,3	25,2 ^a	24,1	48,3
8	1	1	0	99,9 ^a	1,7	8,3 ^b	13,1	76,7
9	0	0	0	94,6 ^{bc}	2,3	15,9 ^{ab}	60,0	21,7
10	-1	0	-1	99,8 ^{abc}	4,8	20,9 ^{ab}	15,7	58,6
11	1	0	-1	99,9 ^{ab}	2,3	13,2 ^{ab}	55,3	29,1
12	0	-1	-1	98,8 ^{abc}	3,6	20,5 ^{ab}	65,1	10,7
13	0	1	-1	95,5 ^{abc}	3,4	12,6 ^{ab}	77,5	6,4

Médias com letras idênticas na coluna não diferiram entre si pelo Teste de Tukey ($p \leq 0,05$); NS = não significativo.

O carvão resultante da CP, to que tange aos resultados obtidos para umidade, cinzas e carbono fixo, estatisticamente, não apresentou variações significativas em função dos diferentes experimentos e combinações entre X₁, X₂ e X₃.

Com relação aos voláteis, sua maior presença foi observada nas frações mássicas de 25% de LEITBA.

Na capacidade adsortiva, pode-se observar uma eficiência de remoção média 98,4% utilizando-se o carvão resultante da co-pirólise do LEITBA e da CA com uma granulometria de 125 mesh. Esta eficiência justifica-se pela área superficial, de acordo com Ionnidou (2007) o carvão ativado é um excelente adsorvente para a remoção de uma grande variedade de contaminantes a partir de matrizes diferentes em função principalmente da grande área de superfície.

Na Figura 8 ilustra a eficiência de remoção, podemos observar a redução da absorbância da solução de AM ao submeter a mesma em tratamento com carvão proveniente da co-pirólise. Esse carvão foi resultante diretamente da co-pirólise sem que o mesmo tivesse que ser submetido a quaisquer outros pré-tratamentos que não a padronização granulométrica.

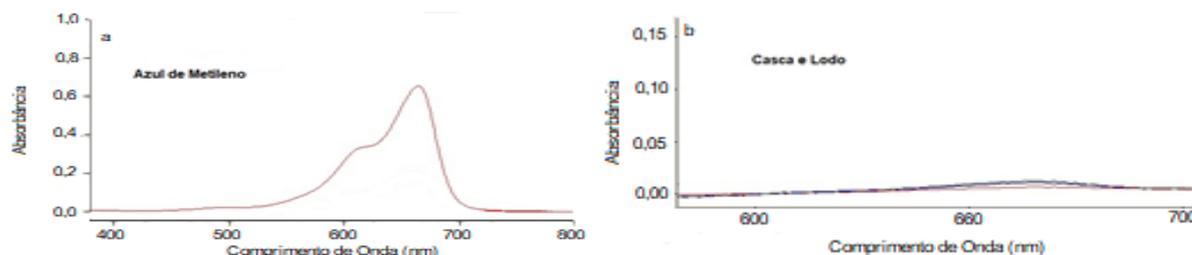


Figura 8: (a) Espectro de absorção do AM (b) Espectro de absorção do AM após ensaio de adsorção com carvão

3.9 Caracterização do bio-óleo

A tabela 9 apresenta a análise semiquantitativa para fração orgânica do BO. Foram quantificados 49 compostos (área superior a 0,1% e similaridade superior a 80%). Destes, 17,8% não foram identificados, devido à complexidade da fase orgânica do bio-óleo, que no método cromatográfico empregado, geraram coeluições impedindo sua identificação.

Tabela 9: Principais compostos identificados na fase orgânica do bio-óleo experimento 7 (25% LEITBA, 700°C Temperatura, 3mL.min⁻¹ N₂).

Nº	Nome	Tempo (min)	Função principal	Experimento 7
1	Álcool isobutílico	5,864	Álcool	1,88
2	Etano-1,2-diol	6,904	Álcool	0,77
3	Ácido carbônico	11,479	Ácido	0,99
4	Ácido oxálico	12,446	Ácido	0,57
5	Hexanol	12,494	Álcool	1,25
6	2-furanil-metanol	12,848	Álcool	2,43
7	Fenol	15,625	Fenol	2,52
8	Metil-fenol (isômero 1)	19,016	Fenol	0,71
9	Ácido 4-oxo-pentanóico	19,257	Ácido	0,73
10	Metil-fenol (isômero 2)	19,465	Fenol	1,70
11	Metil-fenol (isômero 3)	19,838	Fenol	2,71
12	5,5-Dimetil-1,3-dioxano-2-etanol	20,453	Álcool	0,67
13	Ácido hexa-2,4-dienóico	21,697	Ácido	3,84
14	Ácido hex-2-enóico	21,869	Ácido	0,70
15	Dimetil-fenol (isômero 2)	22,548	Fenol	0,51
16	Metóxi-fenol	22,628	Fenol	4,80

17	3-etil-fenol	22,996	Fenol	1,62
----	--------------	--------	-------	------

Continuação da Tabela 9 na página 22:

Nº	Nome	Tempo (min)	Função principal	Experimento 7
18	2,6-dimetil-fenil-piridina	24,185	Amina	0,87
19	1,3-Diisopropil-2-metóxi-benzeno	24,281	Éter	5,04
20	Ácido hexanóico	24,407	Ácido	0,98
21	3-hidróxi-2-metil-piran-4-ona	24,588	Cetona	0,68
22	Ácido 2-oxo-valérico	24,760	Ácido	0,64
23	NI	25,420	NI	0,79
24	2-metóxi-5-metil-fenol	25,596	Fenol	5,01
25	Benzeno-1,2-diol	25,675	Fenol	7,27
26	Ácido metil-butanodióico	25,956	Ácido	0,85
27	Ácido 2-oxo-octanóico	26,420	Ácido	1,07
28	Metil-catecol (isômero 1)	27,867	Fenol	2,39
29	Metóxi-hidróxi-benzaldeído (isômero 1)	27,906	Aldeído	2,17
30	2,6-dimetóxi-fenol	28,064	Fenol	1,47
31	Metil-catecol (isômero 2)	28,147	Fenol	3,24
32	2-metóxi-vinil-fenol	29,086	Fenol	4,40
33	NI	29,337	NI	0,65
34	Metil-catecol (isômero 3)	29,833	Fenol	1,13
35	2-(2-hidróxi-etil)-fenol	29,935	Fenol	0,67
36	Alil-metóxi-fenol (isômero 1)	30,032	Fenol	0,65
37	NI	30,397	NI	1,71
38	Pentano-1,2,5-triol	31,237	Álcool	2,08
39	NI	31,345	NI	1,02
40	Metóxi-hidróxi-benzaldeído (isômero 2)	31,668	Aldeído	0,77
41	Benzeno-1,2,3-triol	32,078	Fenol	0,66
42	Alil-metóxi-fenol (isômero 2)	32,549	Fenol	2,88
43	3-hidróxi-3-metóxi-fenil metil cetona	33,807	Cetona	0,67
44	Desoxiribopiranosose	34,057	Açúcar	2,60
45	Hidróxi-propanoato de hidróxi-metóxi-benzila (isômero 1)	34,320	Éster	1,07
46	Levoglucosan	36,167	Açúcar	1,20
47	NI	36,402	NI	0,60
48	Ácido hexadecanóico	44,694	Ácido	0,69
49	NI	54,935	NI	0,59

Nas figuras 9 e 10 são demonstradas as porcentagens de área e de número de compostos para as diferentes classes químicas identificadas na fase orgânica do BO. Podemos observar o predomínio de fenóis (52,7% em área e 36,7% em número), seguidos de ácidos e álcoois. Este

predomínio de fenóis, seguidos de ácidos e álcoois estão de acordo com os resultados obtidos por BETEMPS *et al.* (2017) e ONOREVOLI *et al.* (2014) em estudos de pirólises usando somente a biomassa CA. Os principais compostos são observados no cromatograma, onde o predomínio dos fenóis (fenol, metil-fenol (isômero 3), metóxi-fenol, 2-metóxi-5-metil-fenol, benzeno-1,2-diol, metil-catecol (isômero 1), metil-catecol (isômero 2), 2-metóxi-vinil-fenol e alil-metóxi-fenol (isômero 2) pode ser visualizado pela intensidade dos picos (fenóis com picos 7, 11, 16, 24, 25, 28, 31, 32, 42).

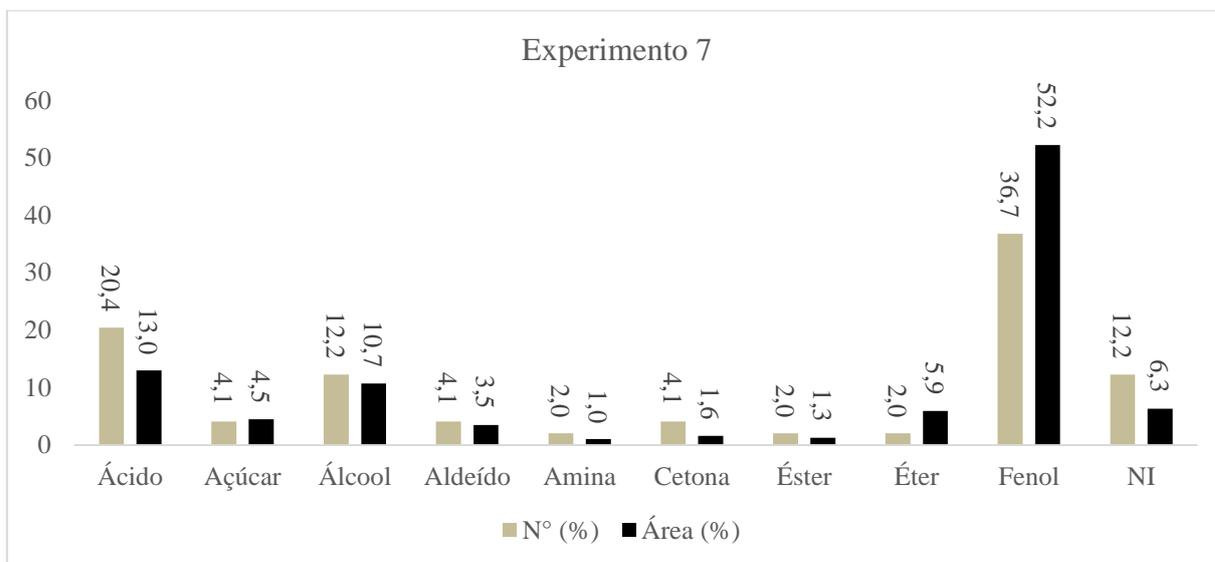


Figura 9: Distribuição química das classes da fase orgânica do bio-óleo da casca de arroz e LEITBA do experimento 7 (25% LEITBA, 700°C Temperatura, 3mL.min⁻¹ N₂) em número de compostos e área.

O cromatograma demonstrado na Figura 10, referente ao experimento de maior rendimento da fase líquida, demonstra os compostos e funções majoritárias.

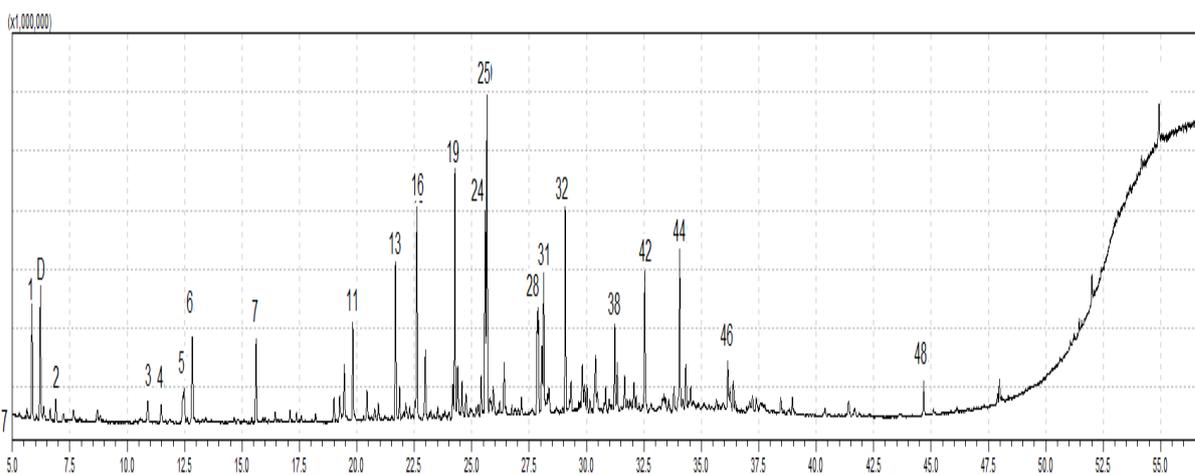


Figura 10: Cromatograma do experimento 7 (25% LEITBA, 700°C Temperatura, 3mL.min⁻¹ N₂). Os números de identificação correspondem aos compostos listados na Tabela 8.

Os produtos majoritários encontrados na análise cromatográfica, indicam uma possibilidade de exploração comercial, pois foram encontrados produtos com variadas aplicações e de grande valor agregado tais como:

- 2-metóxi-5-metil-fenol: agente flavorizante (R\$ 297,00 50 mg Sigma-Aldrich).
- 1,3-diisopropil-2-metóxi-benzeno: aromatizante presente no orégano e em pinheiros.
- Metóxi-fenol: usado na dermatologia para despigmentar a pele (R\$ 258,00 100g Sigma-Aldrich).
- 2-metóxi-vinil-fenol: aromatizante presente no trigo-sarraceno (R\$ 1.879,00 100g Sigma-Aldrich).
- 1,2-benzenodiol: usado em pesticidas (R\$ 122,00 5g Sigma-Aldrich).

4 Conclusões

A análise termogravimétrica indica que a mistura entre LEITBA e CA é completamente pirolisada a uma temperatura em torno de 675 °C com três fases de perda de massa bem definidas. A função de primeira ordem com as variáveis temperatura e composição percentual LEITBA com CA descreveu adequadamente a geração de carvão por co-pirólise com uma variação explicada em torno da média de 90%. Não se observou efeito de fluxo de N₂ e nem interativo entre variáveis. A máxima geração de carvão experimental foi obtida na proporção 75% 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. Em relação à obtenção de BO, os resultados demonstraram que para a máxima obtenção de BO, a fração ideal da mistura foi de 25% de LEITBA, ou seja, condição inversão a do carvão, além disso, no caso do BO, o fluxo de N₂ foi relevante, tendo seu maior rendimento com vazão média do gás de arraste. 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. 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.

5 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, 2016, p. 169-175.
- ARAZO, R. O.; GENUINO, D. A. D.; DE 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, 2017, p. 7-14.
- ASTM. American society for Testing and Materials, Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke D3173. 1996 p.3
- BETEMPS, G. R.; SILVEIRA, L. A.; SAMPAIO, D. M.; BISPO, M. D.; KRAUSE, L. C.; CARAMÃO, E. B.; SANCHES FILHO, P. J.; DA CUNHA, M. E. Chromatographic Characterization of Bio-Oil Generated from Rapid Pyrolysis of Rice Husk in Stainless Steel Reactor. *Microchemistry Journal*, v. 134, 2017, p. 218-223.
- 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, 2016, p. 1-9.
- 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, 2013, p. 1-6.
- 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, 2014, p. 594-608. DOI 10.1016/j.rser.2014.06.013.
- 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, 2013, p. 280-286.
- 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, 2006, p. 1671-1678.
- 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, 2013, p.1085-1098,.
- 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, 2008, p. 116-140.
- FONTS, 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, 2012, p. 2781-2805.
- GACULA, M. C.; SINGH, *Statistical Methods in Food and Consumer Research*. Orlando: Academic Press, Inc., 1984. 505 p.
- 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, 2014, p. 605-611. DOI 10.1016/j.renene.2014.01.006.
- IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. *Levantamento Sistemático da Produção Agrícola – LSPA 2015*. Rio de Janeiro, 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, 2012, p. S104-S109. DOI 10.1016/j.jenvman.2011.04.015.

IRGA – INSTITUTO RIO GRANDENSE DO ARROZ. *Revista arrozeira* 466. Porto Alegre, 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, 2017, p. 945-967.

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, 2012, p. 8-11. DOI 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, 2012, p. 2566-2582.

MELERO, J. A.; SÁNCHEZ-VÁZQUEZ, R.; VASILIADOU, 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, 2015, p. 111-118.

MORAES, M. S. A.; MIGLIORINI M. V.; DAMASCENO F. C.; GEORGES F.; ALMEIDA S. R.; CARAMAO E. B. Qualitative analysis of bio oils of agricultural residues obtained through pyrolysis using comprehensive two dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometric detector. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 98 (2012) 51-64.

ONOREVOLI, B.; MACHADO, M. E.; DARIVA, C.; FRANCESCHI, E.; KRAUSE, L. C.; JACQUES, R. A.; CARAMAO, E. B.; A One-dimensional and comprehensive two-dimensional gas Chromatography study of the oil and the bio-oil of the residual cakes from the Seeds of *Crambe Abyssinica*, *Ind. Crop. Prod.* 52 (2014) 8-18.
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, 2008, p. 9-15.

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, 2014, p. 411-420.

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, 2017, p. 1088-1095.

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

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

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, 2017, p. 90-97. DOI 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, 2007, p. 1781-1788.

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, 2016, p. 10568-10574.

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, 2014, p. 335-341. DOI 10.1016/j.jaap.2013.11.021.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O processo termoquímico da pirólise já vem sendo amplamente estudado e utilizado no Brasil, obtendo sucesso no que se propõe. O implemento de mais uma biomassa ao processo, promovendo desta forma a co-pirólise, aqui no país é algo ainda relativamente novo, embora já venha sendo bastante explorado, principalmente no continente europeu.

Foi proposto a avaliar o potencial energético do bio-óleo e suas propriedades, bem como analisar a composição do carvão gerado deste processo. Para a fase sólida, obteve-se resultados importantes no que tange à adsorvidade, que apresentou resultados de eficiência similares aos produtos industrializados disponíveis no mercado. A fase líquida, especificamente a fase orgânica, foi explorada cromatograficamente, tendo como resultados compostos fenólicos predominantes.

Com isso, podemos concluir que é possível reduzir dois passivos ambientais de difícil armazenagem e aproveitamento em suas formas naturais, utilizando-os neste processo de co-pirólises. Além disso, cabe propor novos trabalhos de pesquisa, avaliando outros possíveis potenciais destes produtos em suas fases líquida, sólida e gasosa, tais como para geração de energia, potencial biopesticida, potencial térmico dentre outras.