



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE PALMAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

CAMILA RIBEIRO RODRIGUES

**DEGRADAÇÃO TÉRMICA DA CASCA DE ARROZ E UTILIZAÇÃO DO CARVÃO
OBTIDO NO PROCESSO PARA POLIMENTO DE ÁGUAS CINZAS**

**Palmas - TO
2019**

CAMILA RIBEIRO RODRIGUES

**DEGRADAÇÃO TÉRMICA DA CASCA DE ARROZ E UTILIZAÇÃO DO CARVÃO
OBTIDO NO PROCESSO PARA POLIMENTO DE ÁGUAS CINZAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Ambiental, como requisito parcial à
obtenção do grau de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Mendes Pedroza

**PALMAS - TO
2019**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Tocantins

R696d RODRIGUES, CAMILA RIBEIRO RODRIGUES.
DEGRADAÇÃO TÉRMICA DA CASCA DE ARROZ E UTILIZAÇÃO DO
CARVÃO OBTIDO NO PROCESSO PARA POLIMENTO DE ÁGUAS
CINZAS. / CAMILA RIBEIRO RODRIGUES RODRIGUES. – Palmas, TO,
2019.

97 f.

Dissertação (Mestrado Profissional) - Universidade Federal do Tocantins
– Câmpus Universitário de Palmas - Curso de Pós-Graduação (Mestrado)
Profissional em Engenharia Ambiental, 2019.

Orientador: MARCELO MENDES PEDROZA PEDROZA

1. Casca de arroz. 2. Pirólise. 3. Carvão ativado, bio-óleo. 4. Polimento de
águas cinzas. I. Título

CDD 628

TODOS OS DIREITOS RESERVADOS – A reprodução total ou parcial, de qualquer
forma ou por qualquer meio deste documento é autorizado desde que citada a fonte.
A violação dos direitos do autor (Lei nº 9.610/98) é crime estabelecido pelo artigo 184
do Código Penal.

**Elaborado pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFT com os
dados fornecidos pelo(a) autor(a).**

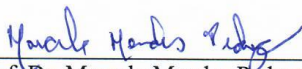
FOLHA DE APROVAÇÃO

CAMILA RIBEIRO RODRIGUES

DEGRADAÇÃO TÉRMICA DA CASCA DE ARROZ E UTILIZAÇÃO DO
CARVÃO OBTIDO NO PROCESSO PARA POLIMENTO DE ÁGUAS CINZAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental,
Nível Mestrado Profissional, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre
em Engenharia Ambiental. A presente dissertação foi aprovada pela Banca
Examinadora composta pelos membros abaixo relacionados:

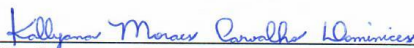
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Marcelo Mendes Pedroza
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Tocantins (Presidente)



Prof. Dr. Emerson Adriano Guarda
Universidade Federal do Tocantins



Profa. Dra. Kallyana Moraes Carvalho Dominices
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Tocantins

Aprovada em: 11 de abril de 2019
Local de defesa: sala 202 do bloco J
Universidade Federal do Tocantins, Campus Universitário de Palmas

Dedico

*Aos meus pais **Maria Madalena e Alcides Rodrigues**, pela vida, amor, dedicação e companheirismo.*

*Ao meu amado **Atanúbio de Oliveira**, pelo amor, compreensão e estímulo.*

*Aos meus irmãos **Helves Ribeiro e Poliano Ribeiro** (in memoriam); o “pilino” está alçando voos cada vez mais altos.*

AGRADECIMENTOS

Á **DEUS** pela vida, pela permissão de alcançar este objetivo, por ser meu protetor e socorro presente, mesmo sendo esta filha errante.

Aos meus pais **Alcides Rodrigues e Maria Madalena Ribeiro**, por não medirem esforços para me ajudar, por todo o carinho e amor a mim dedicados.

Ao meu esposo **Atanúbio de Oliveira**, a pessoa escolhida por Deus para estar ao meu lado e me ajudar. Sem você, certamente eu não teria conseguido. Amo-te.

Ao meu orientador e amigo **Professor Doutor Marcelo Mendes Pedroza**, as palavras descritas aqui são muito poucas para retratar a gratidão que tenho por ti. Aprendi nesse período não apenas a desenvolver esta pesquisa, mas a me tornar um ser humano melhor, a ir atrás dos meus objetivos e a ajudar a quem me procura. Você certamente é diferente de todos os outros docentes com quem convivi. Obrigada pela gentileza, cuidado e dedicação. Desejo me tornar uma pessoa próxima ao que você representa a todos os seus alunos. Você é único!

Ao corpo docente do **Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Tocantins**, pelo conhecimento transmitido.

Ao **Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Tocantins (IFTO)**, campus Palmas, por todo o suporte e apoio no desenvolvimento e conclusão deste trabalho.

Ao **Laboratório de Inovação em Aproveitamento de Resíduos e Sustentabilidade Energética do IFTO (LARSEN)**, pelo apoio em todas as fases desta pesquisa. Muito obrigada a toda a equipe!

Aos meus amigos que sempre estão dispostos a me ajudar, seja qual for o desafio, **Cléia Alves e Enéias Martins; Klabia Pimentel e Hugo Buratti**. Obrigada por tudo!

Aos amigos que consegui pelo mestrado, **Marcel Marques e Katianna de Paiva**. Amigos, certamente alcançaremos todos os nossos objetivos. Obrigada por dividirem comigo tantos momentos, sonhos e conquistas. Nossa amizade foi um achado!

A minha amiga de tantos anos **Elizabeth Aguiar**, pela ajuda de sempre, apoio e pelos momentos de descontração.

As servidoras do **IFTO** e amigas que fiz por conta dessa pesquisa **Evanuzia e Ana**. Muito obrigada pelos ensinamentos e paciência comigo.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento e conclusão desta pesquisa. Deixo aqui o meu muito obrigada e a minha disposição para retribuir de alguma forma todo apoio recebido.

***“O sonho é que leva a gente para frente.”
(Ariano Suassuna)***

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi obter pelo processo termoquímico de pirólise da casca de arroz produzido no estado do Tocantins, carvão ativado visando a adsorção de poluentes presentes em águas cinzas. A biomassa foi caracterizada por análise imediata e instrumental (Análise Elementar, Lignina, Celulose e Hemicelulose, Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV, Espectroscopia no Infravermelho e Análise Termogravimétrica). A planta pirolítica em escala de laboratório foi constituída de um reator de leito fixo de aço inox aquecido por forno bipartido reclinável sendo empregado vapor de água aquecido como gás de arraste. Nos processos da pirólise termoquímica, foram estudados os seguintes parâmetros: temperatura de reação (360 a 640 °C) e taxa de aquecimento (23 a 37 °C/min). O carvão obtido foi caracterizado por meio de Análise Imediata, pH, Análise Termogravimétrica e Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV. Já o bio-óleo gerado no processo foi caracterizado por meio de análise de Densidade, pH e Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa – CG-MS. O rendimento máximo do carvão foi da ordem de 68,99% obtido nas condições de temperatura de 360 °C e taxa de aquecimento de 30 °C/min. O carvão obtido apresentou baixo teor de umidade (4,35 %), alto teor de voláteis (51,17 %) e alto teor de cinzas (37,63 %), com estrutura heterogênea, revelando em suas micrografias cavidades e aberturas de formatos irregulares, indicando a utilização do material como adsorvente. O bio-óleo possui pH ácido e densidade que varia de 0,915 a 1,53 g/mL. Diversos compostos químicos foram encontrados no líquido pirolítico (hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos aromáticos, alifáticos contendo oxigênio, aromáticos contendo oxigênio, compostos nitrogenados, hidrocarbonetos policíclicos, enxofre e compostos de boro), relacionados as características da biomassa. O carvão dessa pesquisa se mostrou eficiente para a remoção de azul de metileno em concentrações de 2 mg/L e vazão de 5 mL/min, originando uma curva de ruptura estendida. Durante os testes de floculação o sulfato de alumínio foi o coagulante mais eficiente na remoção de turbidez de águas cinzas. O polimento de águas cinzas utilizando o carvão obtido do processo termoquímico de pirólise da casca de arroz, se mostrou eficiente por remover sólidos sedimentáveis, sólidos voláteis, turbidez, coliformes totais, DQO e alcalinidade em percentuais acima de 90 % e outros parâmetros (ortofosfato solúvel, sólidos totais, cloro residual e amônia) acima de 50 %.

Palavras – Chave: Pirólise, reator de leito fixo, casca de arroz, planejamento experimental, carvão ativado, águas cinzas.

ABSTRACT

The objective of this research was to obtain through the thermochemical process of pyrolysis of rice husk produced in Tocantins active carbon aiming adsorption of pollutants in gray-waters. The biomass was characterized by immediate and instrumental analysis (Elemental Analysis, Lignin, Cellulose, Hemocellulose, Scanning Electron Microscopy – SEM, Infrared Spectrometry and Thermogravimetric Analysis). The pyrolytic plant in laboratory scale had a stainless steel fixed bed reactor heated by two parts furnace using water steam heated as carrier gas. In the Thermochemical pyrolysis process, it was studied the following parameters: reaction temperature (360 to 640°C) and heating rate (23 to 37°C/min). The obtained carbon was characterized using Immediate Analysis, pH, Thermogravimetric Analysis and Scanning Electron Microscopy – SEM. The bio-oil produced in the process was characterized using density analysis, pH and gas chromatography with mass spectrometry – GC-MS. The maximum output of the carbon was around 68,99% obtained under the temperature of 360°C and heating rate of 30°C/min. The produced carbon presented low humidity (4,35%), high range of volatile components (51,17%) and high range of ashes (37,63%), with heterogeneous structures, revealing in its micro-graphics cavities and holes of irregular shapes, indicating the use of the material as absorber. The bio-oil has acidic pH and density that varies from 0,915 to 1,53 g/mL. Several chemical compounds were found in the pyrolytic liquid (aliphatic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, aliphatics having oxygen, aromatics having oxygen, nitrogen compounds, polycyclic hydrocarbons, sulfur and compounds of boron), related to the biomass characteristics. The carbon of this research proved to be efficient for the removal of methylene blue solution in concentration of 2mg/L and flow ratio of 5mL/min resulting a curve of extended rupturing. During the tests of flocculation the aluminum sulphate was the most efficient coagulant in the removal of gray-waters turbidity. The polishing of gray-waters using carbon produced by thermochemical pyrolysis process of the rice husk proved to be efficient to remove settleable solids, volatile solids, turbidity, total coliforms, DQO and alkalinity in rates over 90% and other parameters (soluble orthophosphate, total solids, residual chloride and ammonia) rate over 50%.

Key words: Pyrolysis, fixed bed reactor, rice husk, experimental design, activated carbon, gray water

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 4.1: Estrutura do grão de arroz.....	27
Figura 4.2: Casca de arroz in natura.....	28
Figura 4.3: Mapa da produção agrícola – arroz	29
Figura 4.4: Mapa da produção agrícola – arroz	30
Figura 4.5: Lavoura de arroz irrigado no Tocantins.....	31
Figura 4.6: Principais componentes da biomassa	32
Figura 4.7: Principais processos de conversão energética da casca de arroz.....	33
Figura 4.8: Briquetes de casca de arroz.....	34
Figura 5.2: Principais componentes da biomassa	40
Figura 5.3: Método para determinação de hemicelulose, celulose e lignina.....	42
Figura 5.5: (a) fécula de mandioca dissolvida (b) ligante misturado à biomassa.	44
Figura 5.6: Briquetes da biomassa da casca de arroz.....	44
Figura 5.7: Representação do planejamento experimental utilizado na pirólise da casca de arroz (Delineamento composto central rotacional 2 ²).	45
Figura 5.8: Reator de leito fixo.	47
Figura 5.9: Briquete da casca de arroz.	48
Figura 5.10: Carvão ativado a partir da pirólise da casca de arroz.	48
Figura 5.11: Bio-óleo e extrato ácido produzido por meio da pirólise da casca de arroz.	49
Figura 5.12: Análise de densidade aparente do carvão ativado.	50
Figura 5.13: Análise de teor de cinzas do carvão ativado.....	50

Figura 5.14: Sistema de filtração de corante em carvão obtido da pirólise da casca de arroz.	52
Figura 5.15: Sistema de filtração de corante em carvão obtido da pirólise da casca de arroz – Reservatório superior.	53
Figura 5.16: Curva de calibração para teste de adsorção de azul de metileno.	53
Figura 5.17: Desenho esquemático das etapas do tratamento de águas cinzas.	55
Figura 5.18: Equipamento Jar test empregado nos ensaios de coagulação/floculação/decantação.	55
Tabela 5.19: Sistema de filtração de águas cinzas, contendo dois filtros em série.	57
Figura 6.0: Curva de degradação termogravimétrica da casca de arroz.	63
Figura 6.1: Análise de FTIR da casca de arroz.	64
Figura 6.2: Microfotografia da casca de arroz com ampliação de 1.0 K e 250 vezes.	65
Figura 6.3: Representação do Diagrama de Pareto para a obtenção de carvão a partir da casca de arroz.	67
Figura 6.4: Valores observados versus previstos, para a obtenção de carvão a partir da pirólise da casca de arroz.	69
Figura 6.5: Gráfico Normal de valores de probabilidade cumulativa dos efeitos na pirólise da casca de arroz.	70
Figura 6.6: Superfície de Resposta para a obtenção de carvão a partir da pirólise da casca de arroz, com fatores Temperatura e Taxa de aquecimento.	71
Figura 6.7: Curva de degradação termogravimétrica do carvão da casca de arroz.	75
Figura 6.8: Micrografia do carvão da casca de arroz, ampliado para 250 vezes e 2.0K.	76
Figura 6.9: Curvas de avanço para concentrações de 2 mg/L e 10 mg/L, com vazão de 5mL/min.	77
Figura 6.10: Extrato ácido e bio-óleo.	78

Figura 6.11: Cromatografia obtida por GC-MS do bio-óleo da casca de arroz	80
Figura 6.12: Percentual de áreas dos cromatogramas em função dos grupos funcionais dos constituintes do bio-óleo.....	81
Figura 6.13: Eficiência de remoção dos parâmetros químicos.	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1: Distribuição da produção de arroz no Tocantins, por microrregiões em 2014. ...	30
Tabela 5.1: Fatores e níveis empregados no planejamento experimental (2 ²).	46
Tabela 5.2: Ordem dos experimentos empregados no planejamento fatorial DCCR 2 ²	46
Tabela 5.3: Dosagem dos coagulantes empregados nos ensaios de coagulação/floculação/decantação.....	56
Tabela 5.4: Métodos analíticos aplicados na caracterização físico-química de águas cinzas e efluente.	58
Tabela 6.1: Resultados da análise imediata da casca de arroz.	60
Tabela 6.2: Teores de Celulose, Hemicelulose e Lignina em amostra de casca de arroz.	61
Tabela 6.3: Análise Elementar da casca de arroz.	62
Tabela 6.4: Relação de funções químicas identificadas no espectro FTIR da casca de arroz.	64
Tabela 6.5: Resultados do Planejamento DCCR 2 ² obtidos para a fração sólida durante a pirólise da casca de arroz em reator de leito fixo.	66
Tabela 6.6: Coeficientes de regressão do Planejamento DCCR 2 ² obtidos da produção de carvão da casca de arroz em sistema de pirólise com intervalo de confiança de 95%.	68
Tabela 6.7: ANOVA para a produção de carvão em processo de pirólise de casca de arroz em reator de leito fixo.....	68
Tabela 6.8: Análises imediatas e elementares das amostras de carvão da casca de arroz.....	72
Tabela 6.9: Resultados da análise de densidade aparente do carvão da casca de arroz.	74
Tabela 6.10: Resultados da análise de densidade aparente e pH do bio-óleo da casca de arroz.	79
Tabela 6.11: Principais constituintes identificados por GC-MS do bio-óleo, obtidos na pirólise da casca de arroz.....	81

Tabela 6.12: Caracterização da água cinza bruta.	83
Tabela 6.13: Caracterização da água cinza após coagulação/floculação sem correção de pH.	84
Tabela 6.14: Caracterização da água cinza após coagulação/floculação com correção de pH.	85
Tabela 6.15: Resultados obtidos durante o polimento de águas cinzas em sistema de filtração contendo carvão ativado produzido a partir da pirólise de casca de arroz.	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

CNH – Análise Elementar de Carbono, Nitrogênio e Hidrogênio

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DCCR – Delineamento Composto Central Rotacional

DEMAT – Laboratório de Caracterização Estrutural de Materiais

DQO – Demanda Química de Oxigênio

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho Com Transformada de Fourier

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IFTO – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Tocantins

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas

LARSEN – Laboratório de Inovação em Aproveitamento de Resíduos e Sustentabilidade Energética

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

NBR – Norm Brasileira Registrada

pH – Potencial Hidrogeniônico

SEAGRO – Secretaria de Desenvolvimento da Agricultura e Pecuária

SF – Sólidos Fixos

ST – Sólidos Totais

SV – Sólidos Voláteis

TGA – Análise Termogravimétrica

UFRN – Universidade Federal do Rio Grande do Norte

USP – Universidade de São Paulo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
2	JUSTIFICATIVA	24
3	OBJETIVOS	26
3.1	Objetivo Geral	26
3.2	Objetivos Específicos	26
4	REFERENCIAL TEÓRICO	27
4.1	Arroz: histórico e morfologia	27
4.2	Cadeia produtiva do arroz	29
4.3	Utilização da biomassa da casca de arroz	31
4.3.1	Biomassa	31
4.3.2	Utilização da casca de arroz como fonte energética	32
4.3.2.1	Processos físicos	33
4.3.2.2	Processos termoquímicos	35
4.3.2.3	Processos biológicos	35
4.4	Experiências da pirólise da casca de arroz	35
4.5	Água cinza: reuso	37
4.5.1	Tipos de reuso	38
5	MATERIAIS E MÉTODOS	39
5.1	Obtenção da amostra	39
5.2	Preparo da amostra de casca de arroz para procedimentos analíticos	40
5.3	Procedimentos analíticos empregados na caracterização química da casca de arroz	40
5.3.1	Análise Imediata	40
5.3.1.1	Umidade	40
5.3.1.2	Teor de Cinzas	41
5.3.1.3	Material Volátil	41
5.3.1.4	Teor de Carbono Fixo – CF	42
5.3.1.5	Densidade Aparente	42
5.3.2	Análise de lignina, celulose e hemicelulose	42
5.3.3	Análise Elementar - CNH	43
5.3.4	Análise Termogravimétrica - TGA	43
5.3.5	Espectroscopia no Infravermelho Com Transformada de Fourier (FTIR)	43
5.3.6	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	43
5.4	Confecção de briquetes da biomassa da casca de arroz moída	43
5.5	Planejamento Experimental	45
5.5.1	Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) 2 ²	45
5.6	Pirólise em reator de leito fixo	47

5.7	Procedimentos analíticos empregados na caracterização química do carvão ativado	49
5.7.1	Análise Imediata	49
5.7.1.1	Densidade Aparente do Carvão	49
5.7.1.2	Teor de Cinzas	50
5.7.1.3	Umidade.....	50
5.7.1.4	Material Volátil.....	51
5.7.1.5	Teor de Carbono Fixo.....	51
5.7.2	Análise Elementar - CNH.....	51
5.7.3	pH.....	51
5.7.4	Análise Termogravimétrica - TGA.....	51
5.7.5	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	52
5.8	Teste de Adsorção de Azul de Metileno em Filtro de Carvão	52
5.9	Procedimentos analíticos empregados na caracterização química do líquido pirolítico .	54
5.9.1	Densidade e pH.....	54
5.9.2	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG-MS).....	54
5.10	Tratamento de Águas Cinzas	54
5.10.1	Ensaio de Coagulação/Floculação/Decantação.....	55
5.10.2	Tratamento do efluente do sistema de coagulação/floculação em filtro de areia e carvão obtido da pirólise da casca de arroz.....	56
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
6.1	Caracterização química da biomassa	59
6.1.1	Análise Imediata da Casca de Arroz.....	59
6.1.2	Determinação dos teores de Celulose, Hemicelulose e Lignina da Casca de Arroz ...	61
6.1.3	Análise Elementar (CNH) da Casca de Arroz	62
6.1.4	Análise Termogravimétrica (TG) da Casca de Arroz.....	62
6.1.5	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada Fourier - FTIR.....	63
6.1.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da casca de arroz.....	65
6.2	Rendimento das frações obtidas durante a pirólise da casca de arroz.....	65
6.3	Caracterização química dos produtos de pirólise.....	71
6.3.1	Caracterização química do carvão	71
6.3.1.1	Análise Imediata e Elementar do Carvão	71
6.3.1.2	Densidade aparente.....	73
6.3.1.3	pH.....	74
6.3.1.4	Análise Termogravimétrica do carvão pirolítico.....	75
6.3.1.5	Microscopia Eletrônica de Varredura- MEV.....	76
6.4	Índice de Azul de Metileno	77
6.5	Caracterização química do líquido pirolítico	78
6.5.1	Densidade e pH.....	78
6.5.2	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG-MS).....	80
6.6	Teste de adsorção de água cinza em filtro de carvão da casca de arroz.....	83
6.6.1	Caracterização da água cinza bruta	83
6.6.2	Teste de Coagulação/Floculação com Polímero Catiônico e Sulfato de Alumínio....	84
6.6.3	Eficiência do carvão ativado da casca de arroz para filtração de águas cinzas.....	85
7	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	88
7.1	Características da biomassa.....	88

7.2 Rendimento da fração sólida e Planejamento Experimental.....	88
7.3 Caracterização do carvão ativado e do bio-óleo da casca de arroz.....	89
7.4 Teste de adsorção de água cinza em filtro de carvão.....	89
7.5 Sugestões para trabalhos futuros.....	89
REFERÊNCIAS.....	91

1 INTRODUÇÃO

O arroz é considerado um dos cereais mais consumidos no mundo, alimentando cerca de metade da população mundial. No Brasil, este cereal é produzido em todos os estados, seja nos moldes da agricultura familiar ou da agricultura moderna (com uso de tecnologias avançadas), sendo produzido o arroz sequeiro de ‘terras altas’ e o arroz irrigado em regiões de várzea.

Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2017), o Tocantins ocupa o terceiro lugar no ranking de produção de arroz total do país. Aproximadamente 676,7 mil toneladas foram produzidas no estado no ano anterior, gerando preocupação devido o crescimento acentuado de resíduos agrícolas. A questão dos resíduos no Brasil tornou-se um problema ambiental no século XXI, desde então se busca novas tecnologias para o uso alternativo, objetivando equacionar a geração excessiva e a disposição ambientalmente correta (MACÊDO, 2012).

A casca de arroz é um subproduto do arroz e representa aproximadamente 23% do peso, então considerando a safra brasileira de 2017 apontada pela Conab, cerca de 12,33 milhões de toneladas, gerou-se aproximadamente 2,84 milhões de toneladas de casca.

Na busca por inovação e baixo custo, a produção de energia renovável e outros materiais de valor agregado a partir da utilização de biomassa tem sido estudada por muitos pesquisadores, utilizando técnicas sustentáveis que conseguem solucionar: a produção de energia limpa e a destinação ambientalmente segura de resíduos sólidos.

Os adsorventes de baixo custo, também conhecidos como biossorventes, têm sido pesquisados e dentre eles os de origem vegetal, em especial quando derivados de resíduos agrícolas, pois podem representar uma preocupação ambiental, se produzidos em grande escala. Um exemplo é a utilização de casca de arroz, que vem se destacando como potente biossorvente na remoção de espécies metálicas (CHUAH et al., (2005) e TARLEY et al., (2004) *apud* MIMURA et.al., 2010).

Nesse contexto utiliza-se da biomassa, que é explicada por VIEIRA et al., (2014) como toda matéria orgânica capaz de ser transformada em energia. Para GOMES e MAIA, (2013) as matérias primas mais utilizadas são: resíduos agroindustriais e dentre eles está a casca de arroz, o sabugo e a palha de milho, esgoto e a cana-de-açúcar.

A biomassa produzida pela casca de arroz pode ser convertida em carvão ativado por processo termoquímico de pirólise, que é entendida aqui como a decomposição térmica da biomassa na ausência total ou parcial de oxigênio.

O carvão ativado é um material carbonoso poroso, microcristalino, não grafítico, que passou por um processo para aumentar sua porosidade interna. Sua utilização é recente e seu uso deve ser adequado as suas características básicas (não grafitizável, alto teor de carbono fixo (REIS, SILVA e NEVES, 2015)).

A necessidade do aproveitamento de resíduos agrícolas é cada vez maior frente a grande geração desses resíduos no país. O Brasil é um potente produtor de arroz e o estado do Tocantins concentra boa parte dessa produção, gerando então grandes quantidades de resíduos, provenientes ora da produção, ora do beneficiamento do grão, não havendo destinação final correta, pois quando não são incinerados, estes resíduos, em especial a casca de arroz é descartada no meio ambiente.

Na pirólise da casca de arroz, é possível gerar bio-óleo e resíduo sólido, surgindo então como alternativa para utilização como combustível e adsorvente em tratamento de efluentes respectivamente. Também se apresenta como uma excelente possibilidade para reduzir os resíduos agrícolas provenientes da produção e do beneficiamento de arroz, além produzir energia renovável. Esta biomassa se destaca por apresentar inúmeras vantagens, dentre elas a abundância, baixo custo, fácil obtenção e insolubilidade em água (DINIZ, 2005).

Dentre os produtos que podem ser gerados com a pirólise da casca de arroz está o carvão, como citado anteriormente, de forma que este produto pode ser utilizado para amenizar uma das grandes adversidades ambientais que temos: a crise hídrica, esta não é considerada apenas como a escassez de água, mas o produto de uma associação de problemas ambientais e outras adversidades relacionadas á economia e ao desenvolvimento social, além da falta de gerenciamento dos recursos naturais (GLEICK, 2000).

A qualidade da água é ameaçada em todo o mundo, pelo crescimento da população e consequentemente a expansão de atividades agrícolas e industriais, ocorrendo então mudanças climáticas que alteram o ciclo hidrológico global. Os corpos hídricos podem ser poluídos por fontes difusas e pontuais, com alteração dos mananciais em quantidade e qualidade (MOTA, 2008). Então é evidente a importância de manter os corpos hídricos em boas condições para

não prejudicar a disponibilidade deste recurso no futuro. Com base nisso, surge o reuso de água planejado, que se tornou um tema atual e de grande importância.

O reuso deve ser considerado como uma atividade extensiva compreendendo o controle de perdas, diminuindo a produção de efluentes e o consumo de água. Assim, o reuso de águas cinzas, tornou-se uma alternativa de ampliação da oferta de água podendo contribuir para a preservação dos recursos hídricos diante da escassez da água, tanto pela quantidade quanto pela qualidade (LEITE e MORUZZI, 2017). Segundo FIORI, FERNANDES e PIZZO, (2006) as águas cinzas são aquelas provenientes dos lavatórios, chuveiros, máquinas de lavar roupa e louça, sendo necessária a sua desinfecção para garantir a segurança quanto à reutilização, em especial em aplicações com potencial exposição humana.

Este trabalho tem como objetivo apresentar a casca de arroz produzida no estado do Tocantins para obter carvão ativado a partir do processo de pirólise, visando a adsorção de poluentes presentes em águas cinzas.

Os assuntos abordados nesta pesquisa estão descritos resumidamente a seguir.

- **Capítulos 1, 2 e 3 – Introdução, Justificativa e Objetivos:** apresentação do assunto abordado, importância do trabalho com foco no processo termoquímico de pirólise da casca de arroz, assim como os objetivos a serem alcançados durante a pesquisa.
- **Capítulo 4 – Referencial Teórico:** levantamento bibliográfico quanto à cadeia produtiva do arroz, a utilização dos resíduos gerados, experiências de pirólise e tratamento terciário de efluentes utilizando o carvão ativado obtido da referida biomassa.
- **Capítulo 5 – Materiais e Métodos:** neste capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento da pesquisa na fase experimental.
- **Capítulo 6 – Resultados e Discussões:** apresentação dos resultados obtidos na forma de dados numéricos, modelos estatísticos e matemáticos, correlações e gráficos. A discussão foi elaborada por meio da análise crítica da autora e fundamentada com base em dados retirados da literatura.
- **Capítulo 7 – Conclusões e Recomendações:** apresentação das conclusões acerca da pesquisa realizada, considerando os objetivos propostos no início do trabalho. Aqui são sugeridas algumas recomendações para trabalhos futuros.

- **Referências:** relação de teses, dissertações, artigos, livros, anais de congressos e sites pesquisados durante o desenvolvimento da pesquisa.

2 JUSTIFICATIVA

A geração e o uso eficiente da energia se apresentam como um dos grandes desafios da sociedade deste século. A atual matriz energética mundial é baseada principalmente em fontes não renováveis, tendo como principal matéria-prima o petróleo, principalmente após a revolução industrial. A emissão de gases de efeito estufa ocasionada pelo uso das fontes de energia não renováveis pode provocar mudanças climáticas globais causando grande impacto ambiental. Assim, a busca de fontes de energia alternativas, em especial as renováveis, é de fundamental importância para a preservação do planeta (BRIDGWATER, 2001).

A biomassa é apontada como a maior fonte de energia renovável e o seu uso como fonte alternativa de carbono é importante para o Brasil que possui grandes áreas de terras cultiváveis e clima favorável, ou seja, ela destaca-se no panorama brasileiro pelo seu potencial de aproveitamento para a matriz energética, que é favorecida pelas condições climáticas regionais quanto a sua produção. Sendo este um dos principais fatores que justifica o interesse na pesquisa referente à pirólise da casca de arroz (GUIMARÃES et al., 2014).

Assim, é oportuno o desenvolvimento de tecnologias e inovação nos processos de conversão térmica aplicada a biomassa da casca de arroz, já que parte considerável do potencial dos biocombustíveis no Brasil não é aproveitada do ponto de vista energético (RIBEIRO, 2007).

A casca de arroz, biomassa a ser estudada nessa pesquisa, representa um dos mais abundantes rejeitos agrícolas do Brasil. É um resíduo fibroso com alto teor de celulose, lignina e sílica (UMMAH et al., 2015). O estado do Tocantins ocupa o terceiro lugar no ranking nacional de produção de arroz, segundo dados da CONAB, a produção do estado na safra 2017 foi de 676,7 mil toneladas, gerando 155,64 mil toneladas de casca, já que esta representa 23% do grão, grande parte dessa casca é incinerada ou descartada incorretamente no meio ambiente (CONAB, 2017).

Diante desta problemática, a pirólise surge como um processo alternativo para destinar adequadamente materiais com potencial poluidor ao meio ambiente, por se tratar de um processo de conversão energética de biomassa, onde a degradação térmica dos componentes moleculares ocorre na ausência parcial ou total de oxigênio entre temperaturas de 300 a 1000 °C, gerando produtos (carvão, bio-óleo e gases) com maior potencial

energético. O carvão obtido no processo pode ser empregado na remoção de metais pesados e substâncias orgânicas tóxicas de efluentes, substituindo o carvão ativado comercial.

No âmbito das construções sustentáveis o reuso de água têm ganhado destaque, uma vez que se buscam inovações tecnológicas que melhor aproveitem os recursos naturais, integrando economia, conforto e meio ambiente. A preocupação gira em torno do crescimento populacional e conseqüentemente o aumento da demanda de água tratada, incentivando o uso racional para prevenir a sua escassez.

Em vista disso, a pesquisa para obtenção de carvão ativado a partir do processo de pirólise da casca de arroz e utilização da fração sólida como adsorvente de poluentes presentes em águas cinzas, mostra-se como uma importante alternativa de aproveitamento e agregação de valor ao resíduo, assim como uma inovação tecnológica para o reuso de águas.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Caracterizar os produtos da pirólise da casca de arroz em reator de leito fixo e utilizar o carvão obtido como adsorvente para águas cinzas.

3.2 Objetivos Específicos

- Determinar as características químicas do resíduo usado no experimento;
- Efetuar a pirólise da casca de arroz em um reator de leito fixo utilizando como subsídios o delineamento organizacional experimental no processo de investigação dos efeitos provocados pelos fatores temperatura (°C) e taxa de aquecimento (°C/min) na produção de carvão;
- Aplicar o balanço de massa nos resultados a fim de se obter o rendimento do carvão produzido no processo de pirólise;
- Avaliar e caracterizar a fase sólida produzida na reação de pirólise da casca de arroz em reator de pirólise de leito fixo;
- Caracterizar o bio-óleo produzido pela pirólise da casca de arroz em reator de leito fixo;
- Determinar o modelo estatístico que represente a formação de produto sólido durante a pirólise da biomassa da casca de arroz;
- Estudar a remoção de poluentes em coluna de filtração empregando-se o carvão obtido no processo pirolítico.

4 REFERENCIAL TEÓRICO

4.1 Arroz: histórico e morfologia

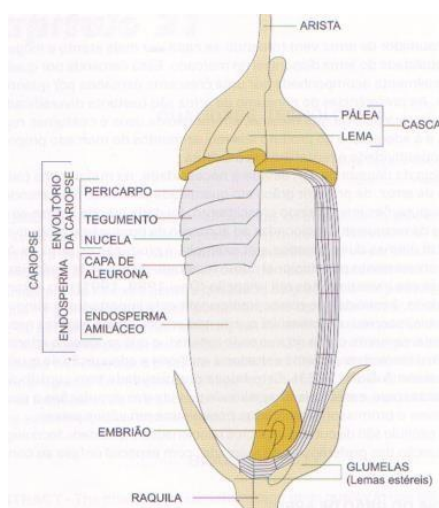
O arroz (*Oryza sativa*), é uma gramínea que necessita de intensa irradiação solar para o seu desenvolvimento, há relatos de seu cultivo desde os primórdios da civilização, porém não há dados precisos de seu local de origem, arqueólogos atestam a existência do arroz na China e na Índia há mais de 7.000 anos. Depois de colhido o arroz passa por um processo de descascamento em indústrias beneficiadoras, onde ocorre a separação da casca, do farelo e do grão, aproximadamente 20% do total corresponde a casca (DINIZ, 2005).

No Brasil, este cereal foi introduzido por Pedro Alvares Cabral, mas só há relatos do cultivo depois de 1530, na capitania de São Vicente. Em 1904, surgiu a primeira lavoura de arroz irrigado, no município de Pelotas – RS (Pereira, 2002 *apud* CONAB, 2015).

O arroz é o cereal mais produzido no mundo, sendo o principal alimento para mais de metade da população mundial. A produção mundial estimada do grão é mais de 475 milhões de toneladas, sendo 8,3 milhões de toneladas produzidas no Brasil (CONAB, 2015 *apud* USDA/FAS, 2015).

Ainda de acordo com a CONAB (2015), a estrutura morfológica do arroz segue a seguinte sequência: o grão é formado pelo tegumento que envolve a semente, e é ligado ao pericarpo, uma membrana que cobre o fruto e é envolvida pelas glumelas, lema, pálea, que formam a casca. A Figura 4.1 apresenta a estrutura do grão de arroz.

Figura 4.1: Estrutura do grão de arroz



Fonte: VIEIRA RABELO (2006 *apud* CONAB, 2015).

No processo de produção do arroz, alguns resíduos são gerados, dentre eles a casca e a palha. A palha é ceifada do grão na colheita e corresponde à metade da planta, a outra metade fica ligada ao solo e é retirada no segundo corte feito na planta (BAZZO et al., 2013).

A palha de arroz apresenta limitação para sua disposição, devido à baixa densidade, lenta degradação e por abrigar doenças no caule, além do alto conteúdo mineral. É composta quimicamente por celulose, hemicelulose e lignina, sendo que a celulose e a hemicelulose são acondicionadas por camadas de lignina (BINOD et al., 2010). Em termos percentuais, a palha contém (32-47%) de celulose, (19-27%) de hemicelulose e (5-24%) de lignina, (MAIORELLA, 1985 *apud* BINOD et al., 2010).

A casca de arroz, é retirada do grão no processo de beneficiamento, possui quatro camadas estruturais: 1- epiderme externa, que é coberta por uma espessa camada de células solidificadas; 2- fibra epiderme, com parede de lignina; 3- célula parênquima esponjosa; 4- epiderme interna. Na sua composição química, há cerca de 11,4% de teor de cinzas e o restante de componentes orgânicos que são a celulose, hemicelulose e lignina (FERREIRA, 2005). Para UMMAH et al., (2015), a celulose corresponde a (50%), lignina (25-30%) e sílica (15- 20%). A Figura 4.2 mostra a casca de arroz in natura. Falar da lignina, celulose e Hemicelulose.

Figura 4.2: Casca de arroz in natura

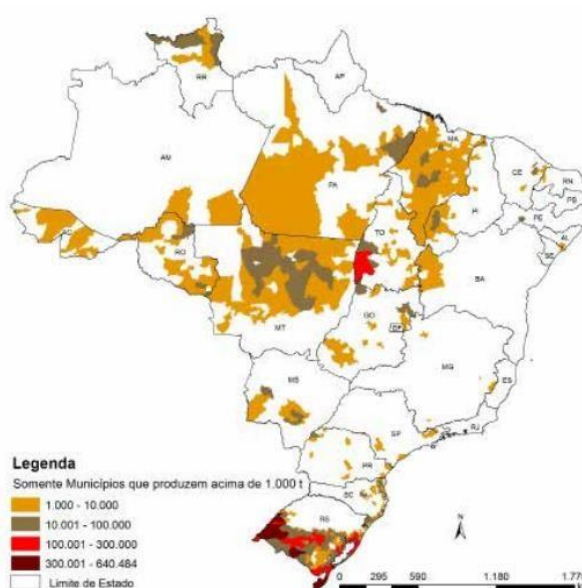


Fonte: AUTORA (2018).

4.2 Cadeia produtiva do arroz

Todos os estados brasileiros produzem arroz, porém a região sul ocupa a primeira posição no ranking, a segunda posição é ocupada pela região norte. A produção de arroz no Brasil na safra 2016/17 foi de aproximadamente 12,33 milhões de toneladas, sendo que o estado do Tocantins ocupa a terceira posição na produção de arroz total, com 676,7 mil toneladas (CONAB, 2017). A Figura 4.3 ilustra a produção agrícola de arroz no Brasil.

Figura 4.3: Mapa da produção agrícola – arroz



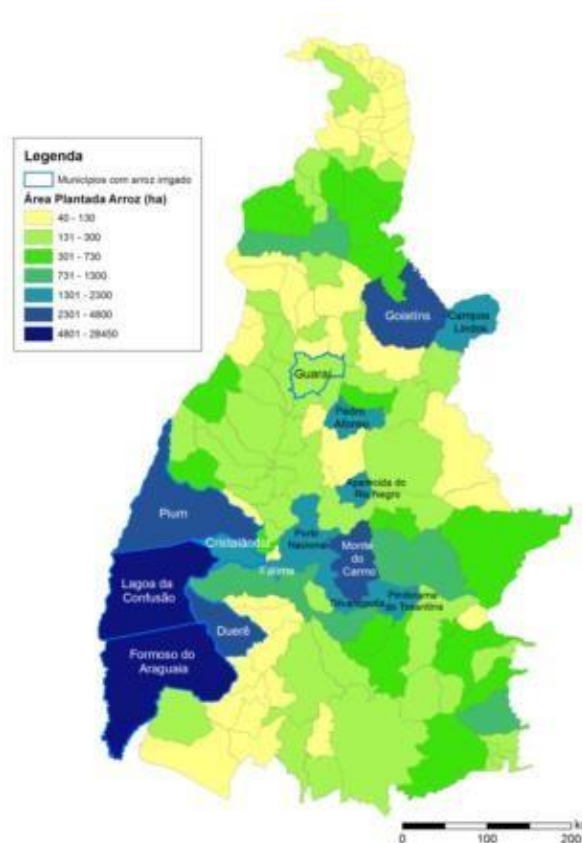
Fonte: CONAB (2017).

No Tocantins há produção de arroz sequeiro em todo o estado em pequenas propriedades rurais, porém é mais concentrado nas regiões de “terras altas” (Araguaína e Bico do Papagaio), no norte do estado, assim é considerado um alimento de subsistência.

A constatação do potencial agrícola do estado, condicionado pela disponibilidade de água, condições climáticas favoráveis e extensão territorial, deu origem ao desenvolvimento da cultura do arroz irrigado por inundação por meio da implantação do Projeto Rio Formoso, na década 70, com 25 mil hectares, sob o amparo do Governo de Goiás (COBAB, 2015). Esse arroz é produzido utilizando as tecnologias da agricultura moderna e uso intensivo de capital, sendo concentrada nas regiões de várzea no vale do Araguaia, compreendendo os municípios de Cristalândia, Dueré, Formoso do Araguaia, Lagoa da Confusão e Pium, na região sudoeste

do estado, onde há relevo plano e baixa altitude (FRAGOSO et al., 2013). A Figura 4.4 ilustra a área plantada no estado do Tocantins.

Figura 4.4: Mapa da produção agrícola – arroz



Fonte: Adaptada pela autora de CONAB (2015).

Na região sudoeste, destacam-se na produção de arroz irrigado os municípios de Formoso do Araguaia e Lagoa da Confusão, como mostra a Tabela 4.1

Tabela 4.1: Distribuição da produção de arroz no Tocantins, por microrregiões em 2014.

Microrregião	Quantidade produzida (t)	Produção relativa (%)
Rio Formoso	456.343	89,30%
Dianópolis	12.230	2,39%
Jalapão	10.830	2,12%
Gurupi	9.642	1,89%
Araguaína	6.953	1,36%
Porto Nacional	6.309	1,23%
Miracema do Tocantins	5.688	1,11%
Bico do Papagaio	3.040	0,59%

Fonte: Fonte: IBGE (2014).

De toda a produção, apenas 800 toneladas de arroz com casca são exportadas, o restante é consumido no país, com a geração de toneladas de resíduos sem uma destinação

final sustentável. A Figura 4.5 mostra uma lavoura de arroz irrigado na região do vale do Araguaia.

Figura 4.5: Lavoura de arroz irrigado no Tocantins



Fonte: SEAGRO (2015).

4.3 Utilização da biomassa da casca de arroz

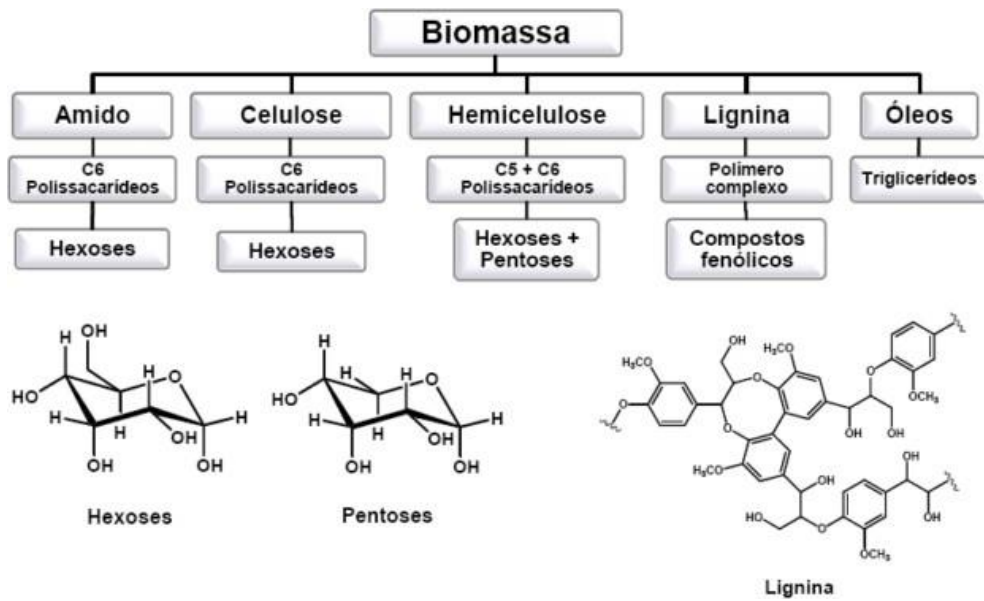
4.3.1 Biomassa

Segundo VIEIRA et al., (2014) a biomassa é toda matéria orgânica que pode ser transformada em energia (bioenergia) e é composta por diferentes células, com a estrutura e a composição que variam de acordo com a espécie e o tipo de planta.

Para Kamm 2005 *apud* DONATE, (2014) a biomassa pode ser considerada qualquer matéria orgânica disponível em uma base renovável ou recorrente, por exemplo: alimentos agrícolas, resíduos de cultura de alimentos, vegetais, resíduos de origem animal e outros resíduos materiais.

A Figura 4.6, mostra os principais componentes da biomassa, que são: amido, celulose, hemicelulose, lignina e óleos sendo que a celulose, a hemicelulose e a lignina, são encontrados em madeira, palha e gramíneas.

Figura 4.6: Principais componentes da biomassa



Fonte: DONATE (2014).

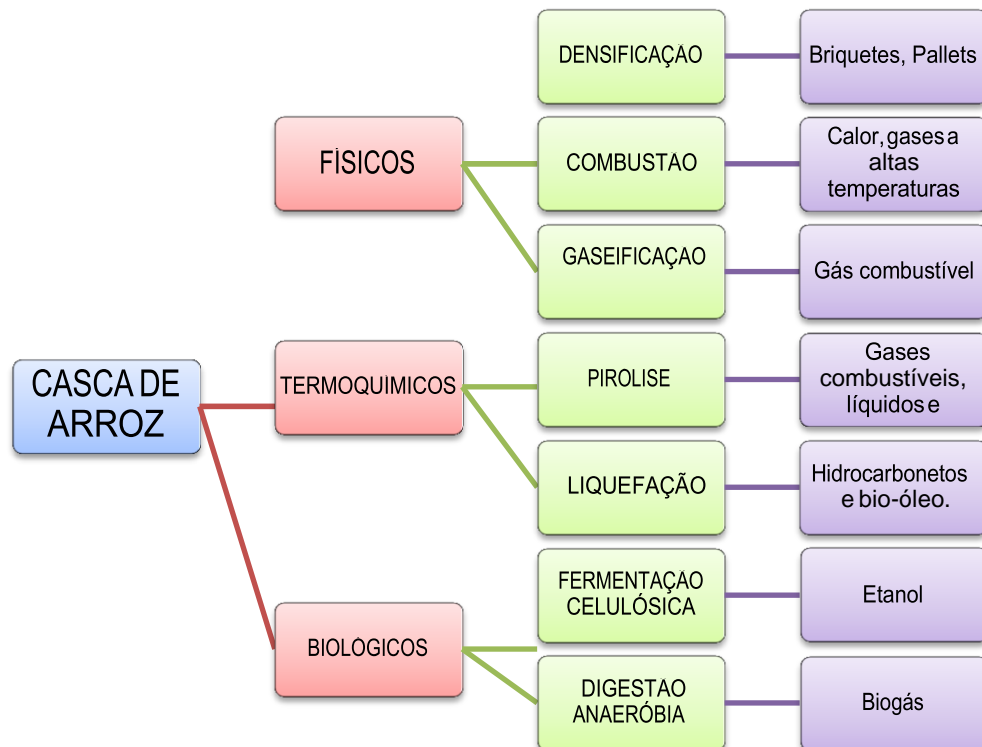
Para GOMES e MAIA (2013), todos os organismos biológicos que podem ser aproveitados como fontes de energia são chamados de biomassa e dentre as matérias-primas mais utilizadas estão: cana-de-açúcar, lixo urbano, esgoto e resíduos agroindustriais (casca de arroz, sabugo, palha de milho e outros).

A biomassa possui vantagens sobre os combustíveis fósseis convencionais, pois tem baixos teores de enxofre e nitrogênio e nenhuma emissão líquida de CO₂ (BRIDGEWATER e GRASSI, 1991 *apud* BISWAS et al., 2017).

4.3.2 Utilização da casca de arroz como fonte energética

A casca de arroz pode ser convertida por processos físicos, termoquímicos e biológicos. Os físicos são: densificação, combustão e gaseificação; os termoquímicos: pirólise liquefação e os biológicos compreendem a fermentação e a digestão anaeróbia. A Figura 4.7, apresenta os principais processos de conversão energética da casca de arroz.

Figura 4.7: Principais processos de conversão energética da casca de arroz



Fonte: Adaptado pela autora de LORA e NOGUEIRA (2003).

4.3.2.1 Processos físicos

Densificação: para biomassas *in natura*, é realizada a briquetagem em altas pressões e aumento da temperatura (em torno de 100 °C), assim a lignina atua como ligante, as partículas necessitam apresentar em geral de 5 a 10 mm e a umidade de 8 a 15%, esse processo gera um alto custo, devido ao elevado consumo de energia elétrica. Para biomassas carbonizadas, pode-se produzir briquetes com baixa pressão, já que a elasticidade da fibra foi degradada, assim possui baixo custo (MORAIS et al., 2006).

Em Gurupi – TO, a empresa Indústria de Briquetes Tocantins, Briquetins, produz cerca de 250 toneladas de briquetes por mês, esses são vendidos no mercado interno, com projeto para venda no mercado externo, a Figura 4.8 ilustra os briquetes produzidos na referida empresa.

Figura 4.8: Briquetes de casca de arroz



Fonte: AUTORA (2018)

Combustão: é o processo mais utilizado, cerca de 97% da energia advinda da biomassa. Pode ser dividida em quatro etapas: primeira, ocorre a secagem a uma temperatura de 100 a 150 °C; segunda, é realizada a pirólise a uma temperatura que varia de 150 a 200 °C, onde ocorre a degradação do combustível, produzindo gases e alcatrão; terceira, a gaseificação a uma temperatura de 500 a 700 °C, quando degrada os constituintes do combustível originando monóxido de carbono; quarta, a combustão, onde ocorre a oxidação completa do combustível (MARQUES, 2015).

Gaseificação: neste processo a biomassa é convertida diretamente em gás de síntese em um gaseificador sob uma quantidade controlada de ar. Esse gás que contém principalmente hidrogênio e monóxido de carbono, a conversão é realizada em três etapas: na primeira etapa ocorre a secagem da biomassa; na segunda etapa é realizada a pirólise em temperatura de 300 a 500°C sem agente oxidante, originando carvão vegetal, hidrocarbonetos e gases; na terceira etapa o produto da pirólise é oxidado, produzindo dióxido de carbono, hidrogênio e resíduos de hidrocarbonetos. O gás de síntese pode ser utilizado em motores de combustão interna para produzir calor ou em sistemas de cogeração para produzir calor e eletricidade (ANTUNES, 2008; LIM et al., 2012).

4.3.2.2 Processos termoquímicos

Pirólise: é entendida como a degradação térmica da biomassa, sem a utilização de agente oxidante, em local onde não ocorra a gaseificação intensa do material orgânico (PEDROZA, 2011). Existe a pirólise rápida e a convencional, a primeira é considerada avançada, pois é possível obter bio-óleo, já a convencional produz especificadamente carvão (VIEIRA, 2000 *apud* PEDROZA, 2011). Então, os produtos finais são em forma de gás, líquido e resíduos sólidos ricos em carbono. O rendimento dos produtos depende das condições de operação do sistema (LIM et al., 2012).

Liquefação: consiste na conversão de biomassa triturada, com um catalisador e hidrogênio em altas temperaturas que variam de 300 a 350 °C a altas pressões (150 a 250 atm), este processo produz um combustível líquido, viscoso que pode ser utilizado em fornos. (DEMIRBAS, 2000 *apud* SILVA, 2013). O bio-óleo produzido nesse processo contém menor teor de oxigênio e maior viscosidade se comparado ao bio-óleo de pirólise, porém a liquefação é um processo mais caro pra se implantar do que a pirólise.

4.3.2.3 Processos biológicos

Fermentação: é um processo em que os açúcares da biomassa são convertidos em álcool, pela ação de micro-organismos, produzindo etanol hidratado, e em menor escala o álcool anidro, o resíduo sólido dessa conversão pode ser utilizado em usinas termoelétricas (ANEEL, 2002). A produção de bioetanol a partir de biomassa lignocelulósica acontece em três etapas: pré-tratamento, hidrólise enzimática e fermentação (Taherzadeh MJ *apud* LIM et al., 2012).

Digestão anaeróbia: este processo ocorre na ausência de oxigênio, a decomposição da biomassa se dá pela ação de micro-organismos acidogênicos e metanogênicos que degradam a matéria orgânica, produzindo metano e gás carbônico, água, gás sulfídrico e amônia (CHERNICHARO, 1997 *apud* PEDROZA, 2011).

4.4 Experiências da pirólise da casca de arroz

NATARAJAN e GANAPATHY SUNDARAM, (2009) estudaram a pirólise de casca de arroz em reator de leito fixo, foram feitos experimentos para determinar os efeitos da

temperatura, da taxa de aquecimento, o tamanho da partícula e o comprimento do reator. Obtiveram maior rendimento com temperatura a 500 °C, partícula 1,18-1,80 mm, taxa de aquecimento 60 °C/min e reator 300 mm. Concluíram que a taxa de aquecimento e o comprimento do reator são menos significativos do que a temperatura e o tamanho da partícula.

JI-LU, (2007) pesquisou os rendimentos e propriedades do bio-óleo para melhoria do sistema de pirólise, a partir da pirólise rápida da casca de arroz. A casca foi pirolisada a uma temperatura de 420 a 580 °C, obtendo o bio-óleo e concluiu que a maior produção de bio-óleo, 56% em peso, foi realizada a temperatura de 465 °C. A composição química do bio-óleo determinada pela técnica CG-MS indicou que o líquido pode ser usado como óleo combustível na combustão de caldeira ou forno, sem modificação, e caso seja refinado ele pode ser utilizado em veículos.

SILVA, (2009) avaliou a aplicação de carvão ativado oriundos da pirólise da casca de arroz em barreiras reativas permeáveis e investigou sua aplicação na remoção de cromo hexavalente em meios aquosos e de meios porosos saturados, concluiu que é possível obter um material poroso a partir da casca de arroz com potencial remoção de cromo em barreiras reativas, com baixas concentrações de reagentes ativantes.

ALMEIDA, (2010) estudou a pirólise rápida da casca de arroz, usando forno tubular e um reator de leito fixo. O pesquisador analisou o bio-óleo, gases e o carvão do processo. Determinou a composição química dos gases e do bio-óleo por cromatografia gasosa associada a espectrometria de massas, concluindo que o bio-óleo gerado é rico em compostos oxigenados, assim como os gases, e que o carvão possui alto teor de sílica, o que indica sua possível utilização como adsorvente em processos industriais e na purificação de água.

SCAPIN, (2016) caracterizou o carvão ativado gerado a partir da pirólise da casca de arroz em reator de leito fixo, obteve a composição química do bio-óleo por cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas quadrupolar, em conjunto com a utilização de padrões e índices de retenção. Também realizou a determinação da porosidade e da área superficial do carvão ativado, pela técnica de Brunauer-Emmett-Teller e pelo método BJH, concluindo que este produto é eficiente para a adsorção de fenóis, furanos e cetonas, que podem ser prejudiciais ao meio ambiente.

DAIFULLAH et al., (2003) pesquisaram dois biossorventes feitos a partir da casca de arroz, caracterizando e avaliando sua eficiência para remoção da matriz complexa contendo Fe, Mn, Zn, Cu, Cd e Pb, encontrados na drenagem de águas residuárias agrícolas e de esgoto na província de El-Menofiya, no Egito. Concluíram que os sorventes possuem potencial de adsorção de poluentes de preocupação ambiental.

4.5 Água cinza: reuso

O Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT, 2016) afirma que as águas cinzas são águas já utilizadas em banheiro, máquina de lavar, tanques, banho e lavatório de banheiro, não incluindo efluentes de pia de cozinha e bacia sanitária. Considerando apenas as águas provenientes de máquina de lavar roupa e banho, estas podem apresentar a cor cinza claro ou outra cor devido ao tipo de sujeira removida e aos pigmentos presentes nos tecidos, assim como aparência limpa e cristalina para as águas advindas de centrifugação; podem conter substâncias químicas provenientes de amaciantes, sabões, alvejantes etc.; já a água usada no banho pode conter excreções do corpo e resíduos como urina e oleosidade.

Para FIORI; FERNANDES; PIZZO, (2006) o reuso de água é a reutilização desta após tratamento adequado com diferentes finalidades, ou seja, a utilização dessa substância por duas vezes ou mais, com o interesse de preservar os recursos hídricos e garantir a sustentabilidade.

A NBR 13969/1997 descreve no item 5.6 o reuso local, para esgoto de origem essencialmente doméstica ou que possua características similares ao efluente doméstico, assim o esgoto tratado deve ser reutilizado para fins que não exijam qualidade de água potável, porém sanitariamente seguros, como: irrigação de jardins, lavagem de pisos e dos veículos automotivos, na descarga dos vasos sanitários, na manutenção paisagística dos lagos e canais com água, na irrigação dos campos agrícolas e pastagens etc. Apresenta como vantagens: evitar problemas como a ligação com a rede de água potável, flexibilidade nos graus de qualidade das águas a serem reusadas de acordo com a necessidade local etc. A referida norma define classes e parâmetros para o esgoto de acordo com o reuso previsto, estas definições estão descritas no Quadro 4.1.

Quadro 4.1: Classificação, parâmetros e reuso previstos para esgoto.

Classes	Uso previsto	Cloro residual (mg/L)	Coliformes fecais (NMP/100 mL)	pH	Sólidos dissolvidos totais (mg/L)	Turbidez (UNT)	Oxigênio dissolvido (mg/L)
Classe 1	Lavagem de carros e outros usos que requerem o contato direto do usuário com a água.	Entre 0,5 e 1,5	Inferior a 200	Entre 6,0 e 8,0	Inferior a 200	Inferior a 5	-
Classe 2	Lavagens de pisos, calçadas e irrigação dos jardins, manutenção dos lagos e canais para fins paisagísticos, exceto chafarizes.	Superior a 0,5	Inferior a 500	-	-	Inferior a 5	-
Classe 3	Reuso nas descargas dos vasos sanitários	-	Inferior a 500	-	-	Inferior a 10	-
Classe 4	Reuso nos pomares, cereais, forragens, pastagens para gados e outros cultivos através de escoamento superficial ou por sistema de irrigação pontual.	-	Inferior a 5000	-	-	-	Superior a 2,0

Fonte: Adaptado pela autora de ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1997).

4.5.1 Tipos de reuso

WHO (1973) *apud* MAY, (2009) classifica o reuso de água da seguinte forma:

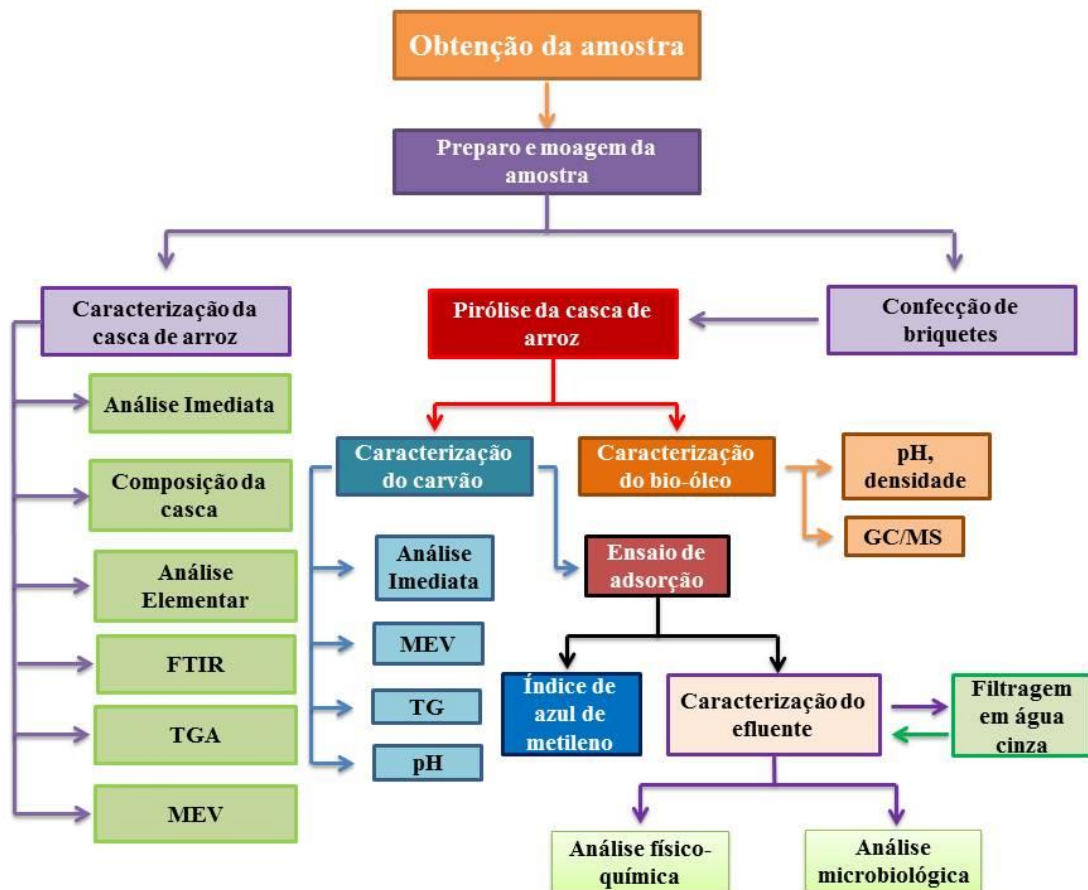
- **Reuso indireto:** quando as águas já utilizadas por mais de uma vez são descarregadas em corpos superficiais ou subterrâneos e utilizadas novamente na forma diluída.
- **Reuso direto:** é o uso planejado de efluentes tratados para finalidades já corretas, sem a descarga ou diluição prévia em corpos superficiais ou subterrâneos.

Para LAVRADOR (1984) *apud* MAY, (2009) o reuso planejado é o produto de uma ação humana consciente, com cuidados previstos para a sua prática. Quanto ao reuso não planejado, a água já utilizada é descarregada no meio ambiente e reutilizada, porém de maneira não controlada.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo aborda a metodologia utilizada nesta pesquisa. O diagrama esquemático das principais atividades do trabalho experimental pode ser visto na Figura 5.1.

Figura 5.1: Desenho esquemático das atividades desenvolvidas



Fonte: AUTORA (2018).

5.1 Obtenção da amostra

O resíduo utilizado neste trabalho foi a casca de arroz, esta foi adquirida na empresa Indústria e Comércio de Cereais Bom de Gosto em Gurupi – TO, o grão beneficiado na referida empresa provém das lavouras do município de Lagoa da Confusão – TO, região de várzea onde os grãos são cultivados de modo irrigado.

5.2 Preparo da amostra de casca de arroz para procedimentos analíticos

A casca de arroz foi triturada em moinho de facas para obtenção de partículas menores, visando facilitar o processo e a ação dos aglutinantes. A Figura 5.2 apresenta a casca de arroz em estado natural e depois de moída.

Figura 5.2: Principais componentes da biomassa



Fonte: AUTORA (2018).

5.3 Procedimentos analíticos empregados na caracterização química da casca de arroz

5.3.1 Análise Imediata

As análises imediatas da casca de arroz foram realizadas no Laboratório de Inovação em Aproveitamento de Resíduos e Sustentabilidade Energética (LARSEN) do IFTO – Campus Palmas.

5.3.1.1 Umidade

A umidade da casca de arroz, de acordo com a norma ASTM D 3173-85, foi determinada adicionando cerca de 1g de biomassa a um cadinho de porcelana com peso constante pré-determinado. Em seguida a amostra foi aquecida em uma estufa à temperatura de 110 °C por um período de 1 hora. Posteriormente o cadinho foi colocado em um

dessecador por 10 minutos e pesado. Este procedimento foi realizado em triplicata. O teor de umidade foi determinado segundo a Equação (5.1), descrita a seguir.

$$\% \text{ Umidade} = (A-B) / C \times 100 \quad (\text{Equação 5.1})$$

A= peso do cadinho + amostra, g

B= peso do cadinho + amostra após o aquecimento, g

C= peso da amostra, g

5.3.1.2 Teor de Cinzas

De acordo com o método sugerido por SANCHEZ et al., (2009). Uma massa de aproximadamente 1g de casca de arroz foi adicionada a cadinho de porcelana com peso constante pré-determinado. A amostra foi aquecida em mufla de marca Coel modelo Hm, a uma temperatura de 915 °C durante 30 minutos. Na sequência o cadinho foi colocado em um dessecador por 1 hora e pesado. O teor de cinzas foi determinado de acordo com a Equação (5.2), descrita abaixo:

$$\% \text{ Cinzas} = (A-B) / C \times 100 \quad (\text{Equação 5.2})$$

A= peso do cadinho + amostra, g

B= peso do cadinho + amostra após o aquecimento, g

C= peso da amostra, g

5.3.1.3 Material Volátil

De acordo com SÁNCHEZ, et al., (2009), a determinação do teor de material volátil da biomassa da casca de arroz foi realizada adicionando aproximadamente 1g de amostra em um cadinho de porcelana com peso constante pré-determinado. Em seguida a amostra foi aquecida em uma mufla à temperatura de 900° C, na ausência de oxigênio durante 20 minutos. O teor de material volátil foi determinado pela Equação (5.3), descrita a seguir.

$$\% \text{ Material Volátil} = \left[\frac{(P+P0)-P3}{(P0)} \right] \times 100 \quad (\text{Equação 5.3})$$

P= peso do cadinho vazio

P0= peso da amostra inicial

$P_3 = \text{peso do cadinho} + \text{amostra final}$

5.3.1.4 Teor de Carbono Fixo – CF

O teor de carbono fixo foi definido por diferença, por meio da Equação (5.4), descrita abaixo.

$$\text{Carbono Fixo} = 100 - (\% \text{ Umidade} + \% \text{ Cinzas} + \% \text{ Material Volátil}) \quad (\text{Equação 5.4})$$

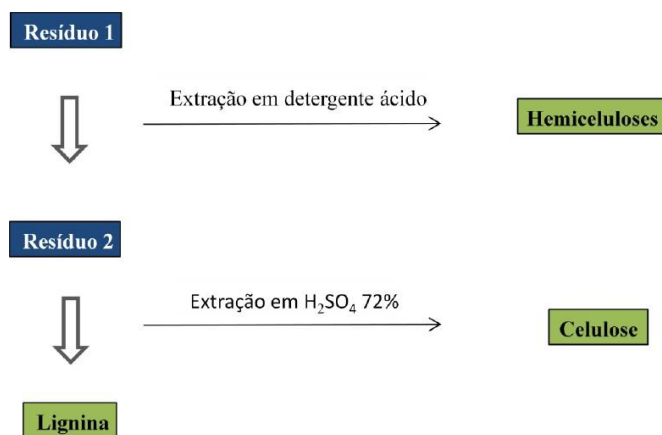
5.3.1.5 Densidade Aparente

Uma proveta de 100mL foi inserida a uma balança analítica, esta foi zerada e a ela adicionada a biomassa da casca de arroz moída, assim obteve-se as massas(g) nas sucessivas adições nos respectivos volumes de 20 mL, 40 mL, 60 mL, 80 mL e 100 mL. Determinou-se a densidade, média e o desvio padrão, partindo do princípio de que a densidade é a relação de massa e o volume da amostra.

5.3.2 Análise de lignina, celulose e hemicelulose

Esta análise foi realizada no LARSEN, de acordo com o método KLASON, que consiste em extrair os diversos componentes (hemicelulose, celulose e lignina) da casca de arroz em 03 etapas, utilizando em sequência os seguintes solventes (detergente neutro, detergente ácido e H_2SO_4 a 72 %), conforme a Figura 5.3.

Figura 5.3: Método para determinação de hemicelulose, celulose e lignina.



5.3.3 Análise Elementar - CNH

Amostras de casca de arroz foram analisadas por meio do método de ignição em um analisador elementar Perkin- Elmer CHNS/O 2400 series II com o objetivo de determinar os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio da biomassa. Esta análise foi realizada no Centro Analítico de Instrumentação da Universidade de São Paulo (USP) – (Central Analítica).

5.3.4 Análise Termogravimétrica - TGA

Essa análise tem o objetivo de obter informações sobre o processo da perda de massa da biomassa em função da temperatura e do estudo cinético, foi realizada na Central Analítica da USP.

5.3.5 Espectroscopia no Infravermelho Com Transformada de Fourier (FTIR)

A presença de grupos funcionais, bem como a composição química da casca de arroz foi analisada por meio da espectroscopia de infravermelho por transformada Fourier, na Central Analítica da USP.

5.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

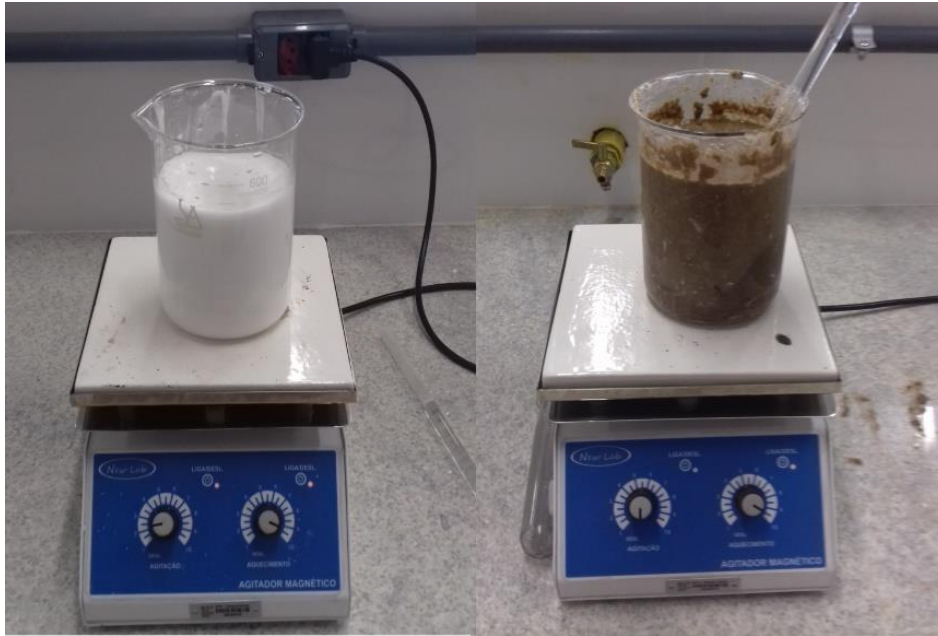
A estrutura superficial da biomassa foi avaliada por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura pelo Laboratório de Caracterização Estrutural de Materiais (DEMAT), na Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). O equipamento usado foi o Hitachi, modelo TM3000 com ampliação de 250x, 1000x e 2000x, foi avaliado o tamanho dos poros e sua distribuição.

5.4 Confeção de briquetes da biomassa da casca de arroz moída

Os briquetes de casca de arroz foram produzidos a partir de um volume de biomassa de 500 mL da casca de arroz in natura moída. Este volume foi pesado em uma balança de precisão obtendo-se um valor de aproximadamente 180 g. A fécula de mandioca misturada à água quente foi utilizada como ligante, na proporção fécula/água 1:3, esse ligante juntou-se a biomassa na proporção biomassa/ligante 2:1. O ligante e a mistura podem ser vistos na Figura

5.5, já o briquete da casca de arroz é ilustrado na Figura 5.6. A confecção dos Briquetes foi realizada no LARSEN – IFTO Campus Palmas.

Figura 5.5: (a) fécula de mandioca dissolvida (b) ligante misturado à biomassa.



Fonte: AUTORA (2018).

Figura 5.6: Briquetes da biomassa da casca de arroz.



Fonte: AUTORA (2018).

5.5 Planejamento Experimental

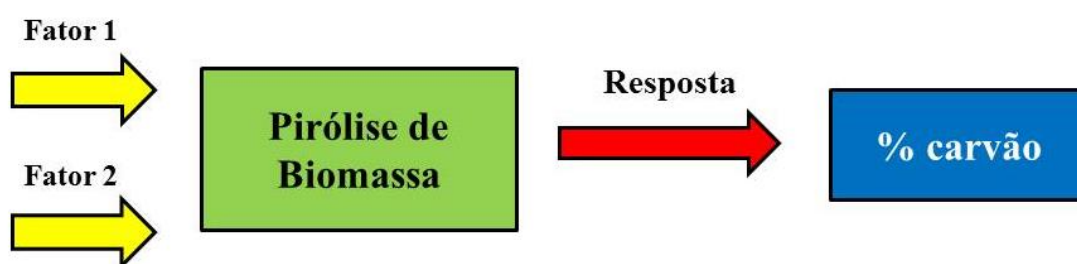
Nesse trabalho foi realizado um planejamento experimental, para verificar o comportamento de duas variáveis (temperatura e taxa de aquecimento) na produção de carvão durante a pirólise de biomassa da casca de arroz.

O planejamento experimental possui as seguintes vantagens: reduz o número de repetições, melhorando a qualidade da informação obtida por meio dos resultados, diminuindo o tempo e o custo final; os fatores são analisados simultaneamente, é possível otimizar mais de uma resposta ao mesmo tempo, permite calcular o erro experimental a fim de especificar o nível de confiança estatística para reprodutibilidade do resultado desejado (RODRIGUES e IEMMA, 2014).

5.5.1 Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) 2²

Foi verificado por meio de planejamento multivariável o efeito de dois fatores no sistema de pirólise da casca de arroz, sendo considerado como fator 1 a temperatura (°C) e fator 2 taxa de aquecimento (°C/min) como ilustra a Figura 5.7.

Figura 5.7: Representação do planejamento experimental utilizado na pirólise da casca de arroz (Delineamento composto central rotacional 2²).



Fonte: AUTORA (2018).

Aplicou-se um planejamento experimental fracionário 2² – Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), sem repetições, com 11 tipos de combinações entre os fatores. Os domínios das faixas dos parâmetros estudados estão de acordo com VIEIRA et al., (2009); GOMEZ, (2002); KIM e PARKER, (2008); SHEN e ZHANG, (2004) e INGUANZO et al.,

(2002). Os experimentos foram realizados em conformidade com as ordens de experimentos apresentados nas Tabelas 5.1 e 5.2.

Tabela 5.1: Fatores e níveis empregados no planejamento experimental (2²).

Fatores	Níveis				
	(-1,4)	(-1)	(0)	(+1)	(+1,4)
Temperatura final do processo (°C)	360	400	500	600	640
Taxa de aquecimento (°C/min)	23	25	30	35	37

Fonte: AUTORA (2018).

Tabela 5.2: Ordem dos experimentos empregados no planejamento fatorial DCCR 2².

Ordem dos Experimentos	Fatores	
	Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento (°C/min)
1	400	25
2	600	25
3	400	35
4	600	35
5	500	30
6	500	30
7	500	30
8	360	30
9	500	37
10	640	30
11	500	23

Fonte: AUTORA (2018).

De posse dos resultados obtidos no planejamento experimental foi determinado um modelo estatístico para a produção de carvão, usando o software STATÍSTICA.

5.6 Pirólise em reator de leito fixo

A biomassa foi inserida ao reator na forma de briquetes nas dimensões de 15 cm de comprimento e 20 mm de diâmetro. A conversão térmica foi efetuada em um reator de leito fixo (Figura 5.8) de aço inox de 100 cm de comprimento e diâmetro externo de 10 cm. O reator foi aquecido por forno bipartido reclinável (marca FLYEVER, modelo FE50RPN e linha 05/50), sendo operado em regime de batelada. O gás de arraste empregado na reação foi o vapor de água aquecido a 130 °C em autoclave. A temperatura e taxa de aquecimento foram adotadas conforme o planejamento experimental acima descrito. A duração de cada experimento foi de 30 minutos. A Figura 5.8 ilustra o reator de pirólise de leito fixo utilizado neste trabalho. As pirólises da casca de arroz em reator de leito fixo foram realizadas no LARSEN – IFTO Campus Palmas.

Figura 5.8: Reator de leito fixo.



Fonte: AUTORA (2018).

Um termopar foi conectado ao reator com o objetivo de monitorar a temperatura atingida no processo de pirólise, quando o painel do reator informou 200 °C de temperatura de aquecimento do forno, o termopar acusou a temperatura interna do tubo de pirólise em 130 °C. Elevando-se a temperatura do aparelho para atingir as pré-fixadas no planejamento experimental. As Figuras 5.9, 5.10 e 5.11 demonstram respectivamente, o briquete da casca de arroz, o produto sólido (carvão ativado) e o produto líquido (bio-óleo e extrato ácido).

Para fins de balanço de massa, após a reação e o resfriamento da unidade de pirólise, todos os produtos do processo (líquido e sólido) foram coletados e pesados. O material sólido foi recuperado diretamente do reator e os líquidos pirolíticos foram coletados após o sistema de condensação dos vapores em funil de separação de fases.

Figura 5.9: Briquete da casca de arroz.



Fonte: AUTORA (2018).

Figura 5.10: Carvão ativado a partir da pirólise da casca de arroz.



Fonte: AUTORA (2018).

Figura 5.11: Bio-óleo e extrato ácido produzido por meio da pirólise da casca de arroz.



Fonte: AUTORA (2018).

5.7 Procedimentos analíticos empregados na caracterização química do carvão ativado

5.7.1 Análise Imediata

As análises imediatas do carvão da casca de arroz foram realizadas no LARSEN – IFTO Campus Palmas.

5.7.1.1 Densidade Aparente do Carvão

A densidade aparente do carvão foi determinada considerando a relação peso/volume de carvão em uma proveta de acordo com procedimento descrito no item 5.3.1.5. A Figura 5.12 demonstra essa análise.

Figura 5.12: Análise de densidade aparente do carvão ativado.



Fonte: AUTORA (2018).

5.7.1.2 Teor de Cinzas

O teor de cinzas do carvão foi obtido conforme SANCHEZ et al (2009), de acordo com o procedimento descrito no item 5.3.1.2. A Figura 5.13 demonstra a realização dessa análise.

Figura 5.13: Análise de teor de cinzas do carvão ativado.



Fonte: AUTORA (2018).

5.7.1.3 Umidade

A umidade do carvão foi calculada segundo a norma ASTM D 3173-85, conforme o método descrito no item 5.3.1.1.

5.7.1.4 Material Volátil

O teor de material volátil foi obtido conforme SANCHEZ et al. (2009), esse método foi descrito no item 5.3.1.3.

5.7.1.5 Teor de Carbono Fixo

O teor de carbono fixo foi realizado por meio da diferença, conforme a Equação 4, descrita no item 5.3.1.4.

5.7.2 Análise Elementar - CNH

Para conhecer os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio nos finos do carvão foi utilizada a metodologia descrita no item 5.3.3. Esta análise foi realizada no Centro Analítico de Instrumentação da Universidade de São Paulo (USP) – (Central Analítica).

5.7.3 pH

O pH do carvão obtido por meio da pirólise em reator de leito fixo foi determinado conforme a norma JIS K1474. O procedimento consiste em adicionar a um elermeyer de 200 mL, 1 g de carvão e 100 mL de água deionizada. A mistura foi aquecida e deixada em ebulição por 5 minutos, depois disso foi resfriada em temperatura ambiente. Na mistura já resfriada adicionou-se 100mL de água deionizada e em seguida foi medido o pH da suspensão com um pH-metro de marca Orion Star, modelo A201. Esta análise foi realizada no LARSEN – IFTO Campus Palmas.

5.7.4 Análise Termogravimétrica - TGA

Objetivando obter informações sobre o processo de decomposição da lignina presente no carvão da casca de arroz, foi aplicado o procedimento descrito no item 5.3.4. Esta análise foi realizada no Centro Analítico de Instrumentação da Universidade de São Paulo (USP) – (Central Analítica).

5.7.5 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A estrutura superficial do carvão foi avaliada por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura pelo Laboratório de Caracterização Estrutural de Materiais (DEMAT), na Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Conforme descrito no item 5.3.6.

5.8 Teste de Adsorção de Azul de Metileno em Filtro de Carvão

O teste foi feito em filtro descendente contendo como meio filtrante o carvão da pirólise da casca de arroz no LARSEN – IFTO Campus Palmas.

Realizou-se o experimento de fluxo contínuo, utilizando a solução do corante em duas concentrações: 2 mg/L e 10 mg/L, com pH ajustado a 7,0. De acordo com Figura 5.14, foi empregado um sistema de filtração constituído das seguintes partes: (a) reservatório inferior de 50 litros, (b) reservatório superior de 20 litros com sistema de drenos e (c) filtro de carvão e areia.

Figura 5.14: Sistema de filtração de corante em carvão obtido da pirólise da casca de arroz.



Fonte: AUTORA (2018).

No reservatório inferior foi instalada uma bomba submersa para o recalque do corante ao reservatório superior. No reservatório superior foi instalado um sistema de drenos com o objetivo de manter o volume do líquido constante e evitar elevadas variações de vazão do líquido durante a etapa de filtração (Figura 5.15). Nesse reservatório existem três tubulações para transporte de líquidos: alimentação do reservatório inferior, dreno para o reservatório inferior e alimentação do filtro. A alimentação do filtro foi feita por gravidade.

As dimensões dos filtros são: altura total da tubulação 30 cm, altura do carvão na tubulação 11 cm, diâmetro da tubulação 2,0 cm. Durante a montagem do sistema foi utilizada 6 gramas de massa do carvão em cada experimento. A alimentação realizada por gravidade foi mantida a uma vazão média de 5 mL/min.

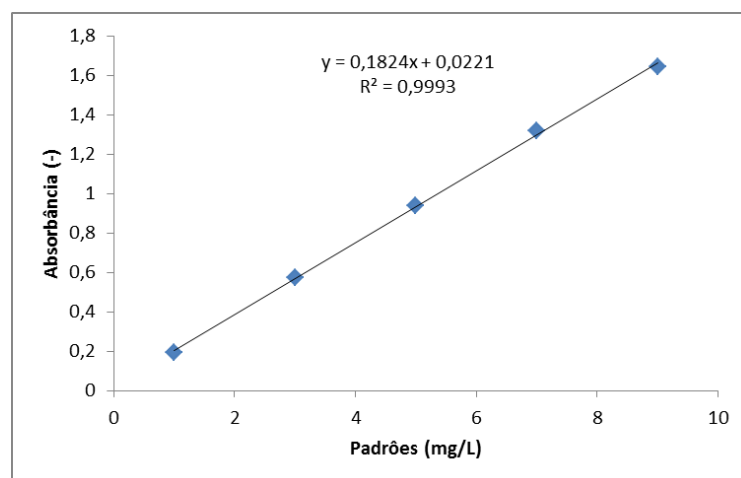
Figura 5.15: Sistema de filtração de corante em carvão obtido da pirólise da casca de arroz – Reservatório superior.



Fonte: AUTORA (2018).

A adsorção da solução do corante foi medida em espectrofotômetro de duplo feixe (PERKIN ELMER, LAMBDA 750) em 650 nm, com o auxílio de uma curva de calibração externa (Figura 5.16), construída pela análise de soluções de concentrações iguais a: 1, 2, 3, 5, 7 e 10 mg/L partindo-se da solução inicial de azul de metileno.

Figura 5.16: Curva de calibração para teste de adsorção de azul de metileno



Fonte: AUTORA (2018).

5.9 Procedimentos analíticos empregados na caracterização química do líquido pirolítico

5.9.1 Densidade e pH

A análise da densidade do bio-óleo foi realizada no LARSEN – IFTO Campus Palmas, com o auxílio de um picnômetro de vidro de 10 mL a uma temperatura de 20 °C. O pH do líquido pirolenhoso (bio-óleo e extrato ácido) foi determinado em pHmetro digital, da marca Orion Star, modelo A201.

5.9.2 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG-MS)

Com a finalidade de se identificar os compostos constituintes do bio-óleo foi empregado um cromatógrafo modelo Varian CP 3800, acoplado a um detector de espectrometria de massas. Essa análise foi realizada no Centro Analítico de Instrumentação da Universidade de São Paulo (USP) – (Central Analítica).

5.10 Tratamento de Águas Cinzas

O tratamento adotado nessa pesquisa foi dividido em duas etapas, a saber: (a) processo de coagulação/floculação/decantação e (b) filtração do efluente do sistema de coagulação em filtro de areia e carvão ativado produzido a partir da casca de arroz. Esta etapa foi realizada no Laboratório de Inovação em Aproveitamento de Resíduos e Sustentabilidade Energética (LARSEN) do IFTO – Campus Palmas. A Figura 5.17 ilustra um esquema das fases do tratamento de águas cinzas realizado nessa pesquisa.

Figura 5.17: Desenho esquemático das etapas do tratamento de águas cinzas.



Fonte: AUTORA (2018).

5.10.1 Ensaios de Coagulação/Floculação/Decantação

Os ensaios de coagulação/floculação/decantação foram realizados em aparelho “Jar Test”, Marca Ethiktechnology, modelo 218-3LDB, apresentado na Figura 5.18. O equipamento possui três provas, cuja velocidade de rotação da mistura pode ser controlada. Os ensaios de coagulação/floculação preliminares foram realizados a fim de determinar a faixa de dosagem de trabalho para cada coagulante estudado, bem como o tempo ótimo de sedimentação.

Figura 5.18: Equipamento Jar teste empregado nos ensaios de coagulação/floculação/decantação



Fonte: AUTORA (2018).

Foram realizados testes de coagulação/floculação/decantação com a água cinza bruta e com a água cinza com correção de pH para a neutralidade (pH = 7). Para a correção do pH da água cinza foi empregada solução de ácido clorídrico a 1 mol/L. Foram empregados dois coagulantes químicos a saber: (a) sulfato de alumínio a 1 % e (b) polímero catiônico a 0,5 %. Em cada cuba do Jar test foram empregados 2 litros de amostra. Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente. As dosagens dos coagulantes químicos são apresentadas na Tabela 5.3. Estes valores foram estabelecidos seguindo de (SOUZA, 2012). As velocidades de mistura rápida e lenta empregadas nos testes foram de 160 e 30 rpm, respectivamente. Os tempos de mistura rápida e lenta foram de 5 minutos e 30 minutos, respectivamente. O tempo de sedimentação foi de 1 hora. Após o período de sedimentação, foram coletadas amostras em cada cuba do Jar test para a realização dos ensaios de pH, turbidez e sólidos.

Tabela 5.3: Dosagem dos coagulantes empregados nos ensaios de coagulação/floculação/decantação

Tipos de Ensaios	Tipo de Coagulante	Dosagem do coagulante (mg/L)			
Água cinza bruta	Sulfato de alumínio	200	300	400	500
Água cinza bruta	Polímero catiônico	200	300	400	500
Água cinza com correção de pH	Sulfato de alumínio	100	200	400	600
Água cinza com correção de pH	Polímero catiônico	100	200	400	600

Fonte: AUTORA (2018).

5.10.2 Tratamento do efluente do sistema de coagulação/floculação em filtro de areia e carvão obtido da pirólise da casca de arroz

Foi empregado um sistema de filtração de águas cinzas produzidas no LARSEN – IFTO Campus Palmas. Este sistema foi operado em uma série de dois filtros em regime contínuo.

O polimento das águas cinzas foi realizado através da filtração em sistema contendo areia e carvão ativado. O sistema consiste em uma série de cilindros cheios de areia e carvão obtido da pirólise da casca de arroz, operados em fluxo contínuo, feitos de um tubo de

plástico PVC no formato cilíndrico, com as seguintes dimensões: altura total do tubo 40 cm, altura do carvão na coluna 11 cm, diâmetro do tubo de 2,0 cm. A coluna de areia, com 6 gramas de material, foi alimentada com a água cinza do sistema de coagulação/floculação, seguida pela coluna contendo 6 gramas de carvão. O sistema foi operado com a vazão de 10 mL/min. A Figura 5.19 ilustra o sistema de filtração utilizado nesse teste.

Tabela 5.19: Sistema de filtração de águas cinzas, contendo dois filtros em série.



Fonte: AUTORA (2018).

A qualidade do efluente filtrado foi monitorada. Para a realização dos objetivos desta etapa da pesquisa, foram coletadas amostras em três pontos: P1 - tanque de água cinza bruta, P2 – água cinza decantada do sistema de coagulação/floculação e P3 – efluente final do sistema de filtração. As amostras foram coletadas a cada 2 horas da operação. Todas as amostras foram coletadas em garrafas plásticas. As determinações seguiram as recomendações de APHA/AWWA/WEF (1998), Tabela 5.4, estas análises foram realizadas no Laboratório de Análises Físico-Químicas de Águas do IFTO – Campus Palmas.

Tabela 5.4: Métodos analíticos aplicados na caracterização físico-química de águas cinzas e efluente.

PARÂMETRO ANALÍTICO	METODOLOGIA
Temperatura	Termômetro de mercúrio
pH	Eletrométrico
DBO	Frascos Padrões
Condutividade	Eletrométrico
Sólidos Totais	Gravimétrico
Sólidos Fixos	Gravimétrico
Sólidos Voláteis	Gravimétrico
Alcalinidade	Volumétrico
Turbidez	Nefelométrico
Cloretos	Mohr
Ortofosfato solúvel	Espectrofotométrico
Cloro residual	Espectrofotométrico
Amônia	Espectrofotométrico
Coliformes totais	Colilert
E. Coli	Colilert

Fonte: AUTORA (2018).

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Caracterização química da biomassa

As características químicas da casca de arroz são apresentadas a seguir. Os resultados foram obtidos por metodologia gravimétrica clássica e instrumental (apresentada no capítulo cinco dessa pesquisa), Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Análise Elementar (CNH), Termogravimétrica (TGA) e Microscopia Eletrônica de Varredura-MEV.

6.1.1 Análise Imediata da Casca de Arroz

A casca de arroz apresentou um teor de umidade de 6,95 %, valor próximo ao encontrado por BAKAR e TITILLOYE (2013) que obtiveram 8,43 %, e abaixo do encontrado por FERNANDES et al., (2015) que conseguiram um valor de 11 %, assim, esta biomassa é caracterizada como apta para combustão, pois as biomassas com baixa umidade facilitam sua utilização como combustível, já que aumenta a quantidade de energia convertida em calor.

A densidade aparente encontrada foi de 0,381 g/mL, SANTOS (2018) ao analisar a densidade da casca do abacaxi, encontrou um valor de 0,469 g/mL, já SILVA (2018) encontrou 0,297 g/mL para a serragem de madeira. De acordo com MAYER (2006), a densidade é um dos principais problemas de utilização da casca de arroz, daí a importância da densificação o que a torna economicamente viável para ser utilizada longe do seu local de origem.

O teor de cinzas foi de 9,54 % um valor considerado baixo se comparado com o resultado obtido por VIEIRA et al., (2013) que encontrou 15,51 % e VIEIRA (2018) que obteve 12,99 %. De acordo com ANGEL et al., (2009) a cinza é composta principalmente por sílica amorfa (SiO_2) em concentrações que variam de 80 a 97 %. Para CHANDRASEKAR et al., (2003) além de sílica (92,15 %) a cinza contém teores de outros óxidos considerados como impurezas, para esse autor as condições de conversão da biomassa (pirólise, gaseificação e combustão) determinam as características físico-químicas finais. Para LIOU (2004), CHAUDHARY e JOLLANDS (2004) e CHANDRASEKHAR (2005) *apud* GENIEVA et al., (2008), os constituintes variam de amostra para amostra devido à diferença

geográfica, condições, tipo de arroz, variação climática, química do solo e os fertilizantes usados no crescimento do grão. É importante que o teor de cinzas seja baixo para aumentar o poder calorífico e diminuir a quantidade de resíduos e material particulado.

O valor encontrado nessa pesquisa para material volátil foi de 82,32%, valor próximo ao encontrado por VIEIRA et al., (2013) que foi de 82,09 % e superior ao encontrado por VIEIRA (2018) que obteve 63,78%. O valor encontrado aqui caracteriza essa biomassa como favorável a combustão, já que de acordo com VIEIRA et al., (2013), biomassas com alto teor de voláteis possui maior facilidade de queima. Quanto ao carbono fixo, este está relacionado a cinzas e material volátil, ele representa a massa restante após a eliminação de compostos voláteis, excluindo as cinzas e teores de umidade. O valor encontrado para carbono fixo foi de 1,19%, VIEIRA et al., (2013) encontraram 2,39 % e SCHWANKE et al (2018) encontraram 8 %. A Tabela 6.1 expõe os valores de análise imediata encontrados nesse trabalho.

Tabela 6.1: Resultados da análise imediata da casca de arroz.

Variável Analítica	Casa de arroz dessa pesquisa	Outros autores	
Umidade (%)	6,95	8,43 (BAKAR e TITILLOYE, 2013)	11,00 (FERNANDES et al., 2015)
Densidade Aparente (g/mL)	0,381	0,114 (SCHWANKE et al., 2018)	0,141 (FERNANDES et al., 2015)
Cinzas (%)	9,54	15,51 (VIEIRA et al., 2013)	12,99 (VIEIRA, 2018)
Material Volátil (%)	82,32	82,09 (VIEIRA et al., 2013)	63,78 (VIEIRA, 2018)
Carbono Fixo (%)	1,19	2,39 (VIEIRA et al., 2013)	8,00 (SCHWANKE et al, 2018)

Fonte: AUTORA (2018).

6.1.2 Determinação dos teores de Celulose, Hemicelulose e Lignina da Casca de Arroz

A determinação dos teores de cada composto químico (lignina, celulose e hemicelulose) presente na casca de arroz, é importante, pois está diretamente relacionada com o produto final da pirólise.

A Tabela 6.2 informa os resultados da estrutura química da casca de arroz. É importante ressaltar que a diferença obtida para o valor de 100% é referente ao teor de cinzas e de extrativos aqui não avaliados. Os valores obtidos na composição química da casca de arroz encontram-se pouco divergentes dos respectivos valores encontrados por outros autores. Para a celulose, o valor obtido foi de 27,10 %, CHEN et al., (2013) obtiveram valores entre 35 e 40% enquanto BAKAR e TITILLOYE (2013) encontraram 41,52%. Quanto a hemicelulose, o valor encontrado foi de 21,40 %, CHEN et al., (2013) encontraram valores que variam de 15 a 20 % e BAKAR e TITILLOYE (2013) obtiveram 14,04 %. Para a lignina, o valor encontrado foi de 18,10 %, abaixo do encontrado por CHEN et al., (2013) que variam de 20 a 25% e BAKAR e TITILLOYE (2013) que encontraram 33,67 %.

Para D. MOHAN e PITTMAN (2006), estes constituintes lignocelulósicos variam consideravelmente de acordo com os diferentes tipos de biomassa ou mesmo dentro do mesmo tipo, mas dependendo do solo, das condições climáticas e do tempo de colheita.

CHANDRASEKHAR et al., (2003) *apud* PODE, (2016) também diz que a composição da casca de arroz varia de uma amostra para outra por causa das diferenças no tipo de arroz, ano de colheita, clima e condições geográficas.

Tabela 6.2: Teores de Celulose, Hemicelulose e Lignina em amostra de casca de arroz.

Composição de lignocelulósicos (%)	Casa de arroz dessa pesquisa	Outros autores	
Celulose	27,10	35-40 (CHEN et al., 2013)	41,52 (BAKAR E TITILLOYE, 2013)
Hemicelulose	21,40	15-20 (CHEN et al., 2013)	14,04 (BAKAR E TITILLOYE, 2013)
Lignina	18,10	20-25 (CHEN et al., 2013)	33,67 (BAKAR E TITILLOYE, 2013)

Fonte: AUTORA (2018).

6.1.3 Análise Elementar (CNH) da Casca de Arroz

O conhecimento do conteúdo de carbono, hidrogênio e oxigênio de um combustível e de seu poder calorífico superior permite calcular o poder calorífico inferior. A Tabela 6.3 informa a composição elementar da casca de arroz estudada e um comparativo com os resultados obtidos por outros autores, demonstrando proximidade de valores.

Tabela 6.3: Análise Elementar da casca de arroz.

Elementos (%)	Casca de arroz dessa pesquisa	Outros autores	
Carbono	49,94	41,92 (BISWAS et al., 2017)	31,39 (VIEIRA, 2018)
Hidrogênio	5,73	6,34 (BISWAS et al., 2017)	3,39 (VIEIRA, 2018)
Nitrogênio	1,54	1,85 (BISWAS et al., 2017)	0,35 (VIEIRA, 2018)

Fonte: AUTORA (2018).

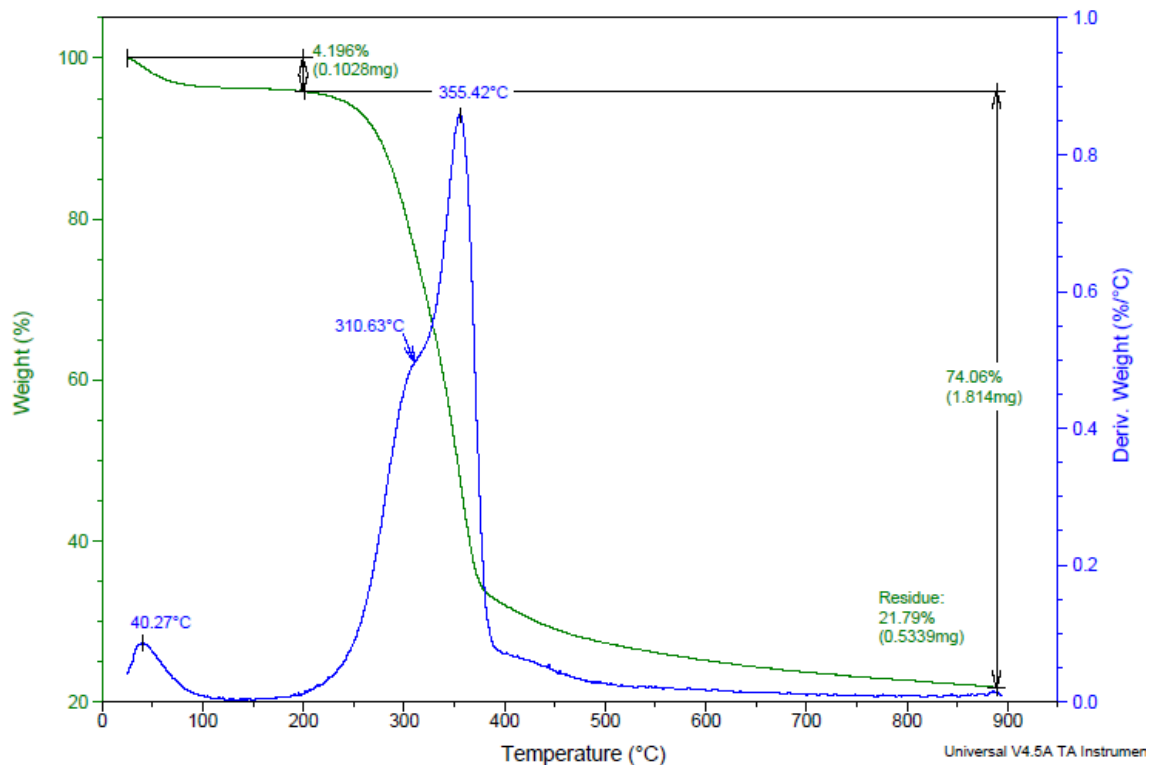
A alta concentração de carbono é uma característica do potencial energético da biomassa vegetal, relacionado com o poder calorífico. O nitrogênio em uma biomassa está relacionado com o potencial poluidor após sua combustão, já que é passível de formar compostos como óxidos de nitrogênio (NOx).

6.1.4 Análise Termogravimétrica (TG) da Casca de Arroz

A curva de TG da casca de arroz *in natura* apresentou três estágios de perda de massa, como mostra a Figura 6.0. A primeira etapa (4.196 %) é observada em temperaturas inferiores a 200 °C e corresponde à eliminação de água. O segundo estágio, ocorreu entre 200 até 310,63 ° C correspondendo à decomposição da hemicelulose e à maior parte da celulose (SCHWANKE et al., 2018). O terceiro estágio é observado na faixa de 310 a 380 °C e refere-

se à continuação da degradação de lignina, celulose e hemicelulose. A partir de 400 °C observa-se uma diminuição na degradação térmica da amostra. Segundo PEDROZA (2011) a decomposição da lignina remanescente, inicia-se em temperaturas baixas, no entanto, ela continua ocorrendo até em torno de 900 °C. A perda de massa total observada foi de 78,256 %, indicando que a amostra obtida após a degradação termogravimétrica é constituída de 21,744 % de sílica, carbono e impurezas metálicas.

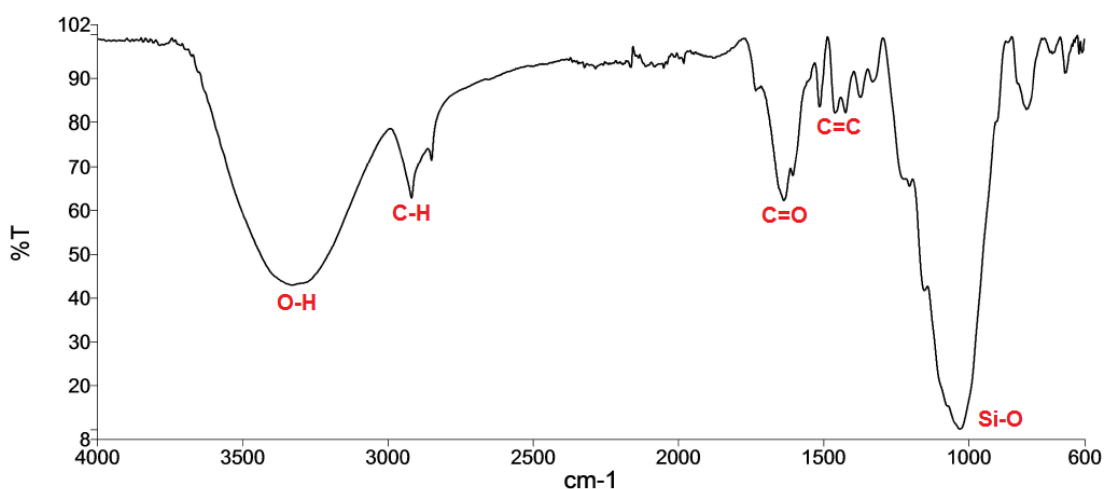
Figura 6.0: Curva de degradação termogravimétrica da casca de arroz.



Fonte: AUTORA (2018).

6.1.5 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada Fourier - FTIR

A análise de FTIR foi realizada para caracterizar os principais grupos funcionais da casca de arroz. Os efeitos da interação da radiação de infravermelho com a biomassa estudada ocasiona o aparecimento de comprimento de ondas que estão associadas a grupos funcionais e a composição da matéria. A Figura 6.1 apresenta o espectro de FTIR da biomassa da casca de arroz.

Figura 6.1: Análise de FTIR da casca de arroz.

Fonte: AUTORA (2018).

Para ALMEIDA (2010) em seu estudo com casca de arroz para caracterização de produtos, diz que o espectro de casca de arroz apresenta diversos grupos funcionais, estes são próprios das substâncias que constituem a biomassa. A partir daí, pode-se propor a Tabela 6.4 com as principais absorções encontradas nestes materiais.

As principais bandas de absorção são correspondentes às ligações hidrogênio-oxigênio, carbono-oxigênio, carbono-carbono, carbono-hidrogênio e silício-oxigênio. A banda larga em $3331,48\text{ cm}^{-1}$ corresponde ao estiramento O-H das funções químicas de fenóis, álcoois e água. Entre $2919,62$ e $2851,25\text{ cm}^{-1}$ identificam-se dois picos que são típicos da deformação axial de C-H de compostos alifáticos, em $1636,37\text{ cm}^{-1}$ caracteriza-se as ligações C=O das funções cetonas e aldeídos, em $1605,32$ e $1513,41\text{ cm}^{-1}$ corresponde aos alcenos do anel aromático (ALMEIDA, 2010). Entre $799,89$ e $1028,05\text{ cm}^{-1}$ são características dos modos de estiramento da ligação O-Si em sílicas polimorfas, o que pode caracterizar altos teores de silício na casca de arroz quando carbonizada ou mesmo na cinza desta biomassa (SILVA, 2013).

Tabela 6.4: Relação de funções químicas identificadas no espectro FTIR da casca de arroz

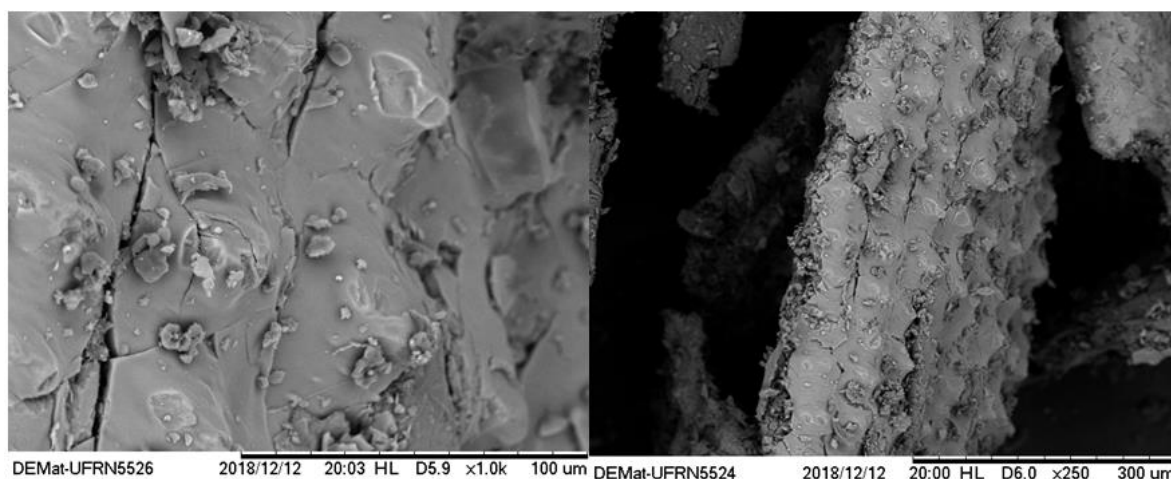
Comprimento de onda (cm^{-1})	Grupo funcional
3500 - 3331,48	Fenóis, água e álcoois
3000 - 2851,25	Alcanos e Alcenos
1636,37	Cetonas, ácidos, aldeídos e ésteres
1605,32 - 1513,41	Alcenos do anel aromático
1371,60 - 1151,37	Grupos metoxila
1028,05 - 799,89	Si-O

Fonte: AUTORA (2019), adaptado de ALMEIDA (2010).

6.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da casca de arroz

As imagens obtidas pelo MEV estão apresentadas na Figura 6.2, obtidas da casca de arroz *in natura*, a partir da imagem é possível identificar a morfologia da biomassa.

Figura 6.2: Microfotografia da casca de arroz com ampliação de 1.0 K e 250 vezes.



Fonte: AUTORA (2018).

Pela Figura 6.2 é possível observar uma estrutura com formas globulares difundidas ao longo da superfície, picos e baixa porosidade, assim como o observado por VIEIRA (2018). Algumas estruturas cristalinas podem ser observadas por meio da análise de MEV. As micrografias revelam uma morfologia com superfície de aspecto irregular, com vazios e aberturas, não havendo uma quantidade de partículas com diâmetros definidos, sugerindo a presença de elementos de composição química variada. É importante observar que a porosidade pode contribuir com a transferência de calor no processo de pirólise, assim como no processo de degradação termogravimétrica.

6.2 Rendimento das frações obtidas durante a pirólise da casca de arroz

Os resultados experimentais obtidos no planejamento experimental DCCR são apresentados na Tabela 6.5. Nesse planejamento foram investigados dois fatores: temperatura do reator e taxa de aquecimento. Os rendimentos percentuais obtidos pelo balanço de massa, foram considerados as respostas do planejamento experimental.

Tabela 6.5: Resultados do Planejamento DCCR 2² obtidos para a fração sólida durante a pirólise da casca de arroz em reator de leito fixo.

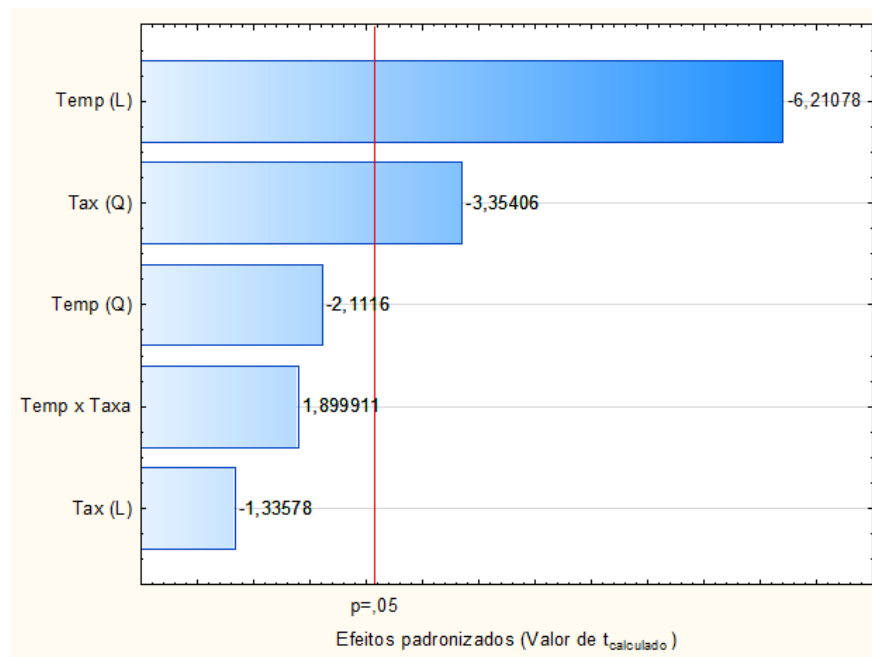
Ordem dos Experimentos	Fatores		Rendimento do carvão (%)
	Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento (°C/min)	
1	400	25	64,52
2	600	25	28,17
3	400	35	37,98
4	600	35	25,86
5	500	30	56,74
6	500	30	55,12
7	500	30	55,60
8	360	30	68,99
9	500	37	41,56
10	640	30	24,04
11	500	23	38,16

Fonte: AUTORA (2018).

O rendimento máximo da fração sólida foi observado no ensaio 8 (68,99 %), sendo esse experimento operado nas condições: (a) temperatura do reator 360 °C e (b) taxa de aquecimento 30 °C/min. O menor rendimento (24,04 %), foi obtido nas seguintes condições: (a) temperatura do reator 640 °C e (b) taxa de aquecimento 30 °C/min.

O diagrama de Pareto (Figura 6.3) gerado a partir dos dados do planejamento experimental indica que a temperatura (Temp) teve efeito negativo (-6,21) para a fração sólida. Isso mostra que com o aumento da temperatura de 500 para 600 °C houve diminuição do rendimento de carvão. A taxa de aquecimento linear não mostrou efeito significativo, já a taxa de aquecimento² apresentou efeito negativo de (-3,35), indicando que ao ser aumentada o rendimento de carvão é reduzido.

Figura 6.3: Representação do Diagrama de Pareto para a obtenção de carvão a partir da casca de arroz.



Fonte: AUTORA (2018).

Segundo PEDROZA (2011), a redução no rendimento da fração sólida com o aumento da temperatura pode ser devido à devolatilização dos compostos orgânicos sólidos, assim como a gaseificação parcial de resíduos carbonosos no carvão em altas temperaturas. Ainda segundo o referido autor, a devolatilização é resultado da soma dos componentes individuais da biomassa, que aqui são: celulose, hemicelulose, lignina e extrativos, já que estudamos a casca de arroz.

A Tabela 6.6 mostra os efeitos das variáveis estudadas na obtenção de carvão durante a pirólise da casca de arroz em reator de leito fixo, foram considerados os efeitos de interação entre as variáveis. Os efeitos significativos foram destacados em negrito.

Tabela 6.6: Coeficientes de regressão do Planejamento DCCR 2² obtidos da produção de carvão da casca de arroz em sistema de pirólise com intervalo de confiança de 95%.

Fatores	Coeficientes de regressão	Erro Padrão	t- calculado	p-valor
Média	55,82	3,69	15,12	0,0000
Temp	-14,00	2,26	-6,20	0,0016
Temp ²	-5,67	2,69	-2,11	0,0891
Tx	-3,01	2,26	-1,33	0,2411
Tx ²	-8,99	2,69	-3,34	0,0205
Temp- Tx	6,06	3,20	1,89	0,1166

Fonte: AUTORA (2018).

Com os coeficientes de regressão, obtidos por meio da matriz codificada, foi permitido traçar o modelo ajustado que descreve a obtenção de carvão durante a pirólise da casca de arroz empiricamente, de acordo com a Equação 6.1. Os efeitos da média (55,82), temperatura (-14,00) e taxa de aquecimento² (-8,99) foram significativos a um nível de confiança de 95 %, conforme demonstrado na Tabela 6.6. Os demais efeitos não foram considerados significativos mesmo assim se faz necessário mantê-los na equação do modelo para preservação da hierarquia matemática (BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2007).

$$\text{Rendimento de Carvão (\%)} = 55,82 - 14 X1 - 5,67 X1^2 - 3,01 X2 - 8,99 X2^2 + 6,06 X1.X2 \quad (\text{Eq. 6.1})$$

Onde: X1 = Temperatura; X2 = Taxa de aquecimento;

A Tabela 6.7 apresenta a análise de variância (ANOVA) para a produção de carvão na pirólise da casca de arroz.

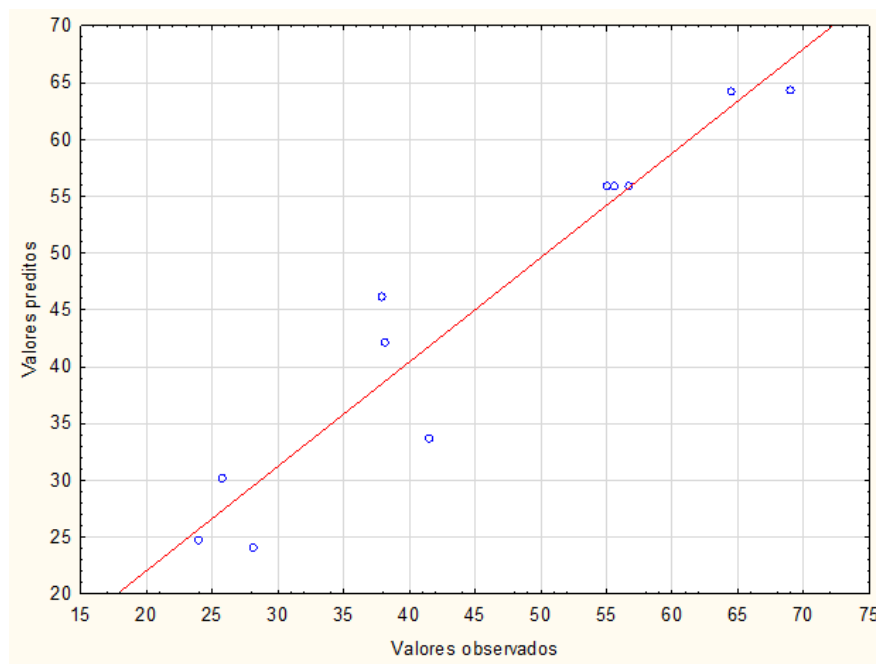
Tabela 6.7: ANOVA para a produção de carvão em processo de pirólise de casca de arroz em reator de leito fixo.

Fonte de variação	Soma Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F calculado	p-valor
Regressão	2301,3	5	460,3	11,3	0,00943
Resíduos	204,4	5	40,9		
Falta de Ajuste	203,0	3	67,7	97,7	0,01015
Erro Puro	1,4	2	0,7		
Total	2505,7	10			

Fonte: AUTORA (2018).

O coeficiente R^2 atingido pela regressão foi de 0,918, mostrando um bom ajuste do modelo, justificado pela aglomeração de pontos próximos a reta representativa, como mostra a Figura 6.4, ou seja, este gráfico mostra os valores previstos a partir do planejamento experimental versus os valores observados após a pirólise.

Figura 6.4: Valores observados versus previstos, para a obtenção de carvão a partir da pirólise da casca de arroz.

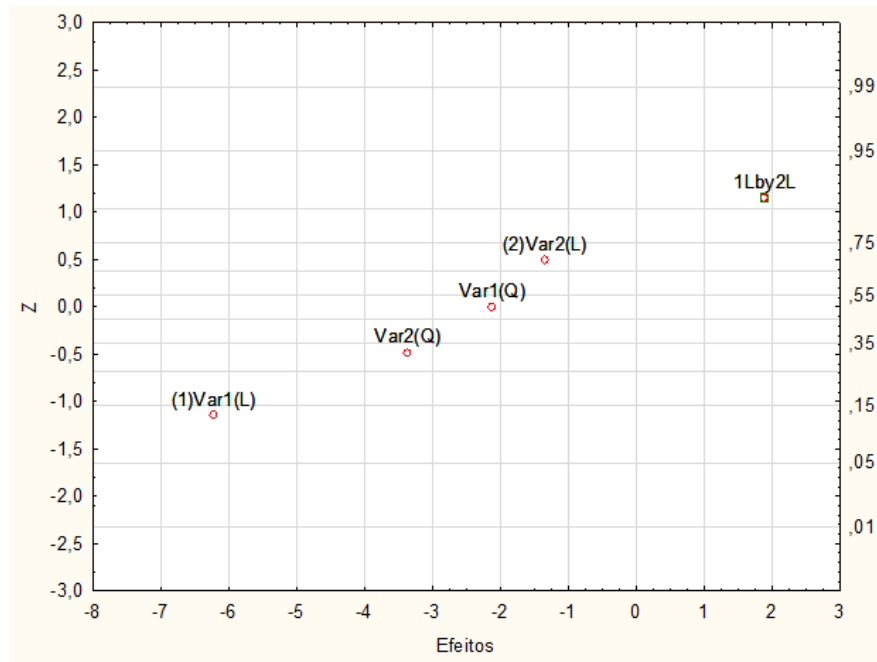


Fonte: AUTORA (2018).

O valor de $F_{\text{calculado}}$ foi determinado pela expressão, $F_{\text{calculado}} = \text{Quadrado médio regressão} / \text{Quadrado médio resíduos}$. Comparando o valor de $F_{\text{calculado}}$ (11,3) para a regressão com o valor de F_{tabelado} ($F_{\text{tabelado}} = 5,05$), verifica-se uma regressão significativa.

Também foram determinados os valores de probabilidade cumulativa entre os fatores. Observou-se que os fatores Temperatura (Var1 (L)) e Taxa de aquecimento² (Var2(Q)) apresentaram os maiores valores na curva de probabilidade cumulativa, indicando a princípio, que possuem influência na obtenção dos maiores valores de rendimento de carvão a partir da pirólise da casca de arroz, como mostra a Figura 6.5.

Figura 6.5: Gráfico Normal de valores de probabilidade cumulativa dos efeitos na pirólise da casca de arroz.

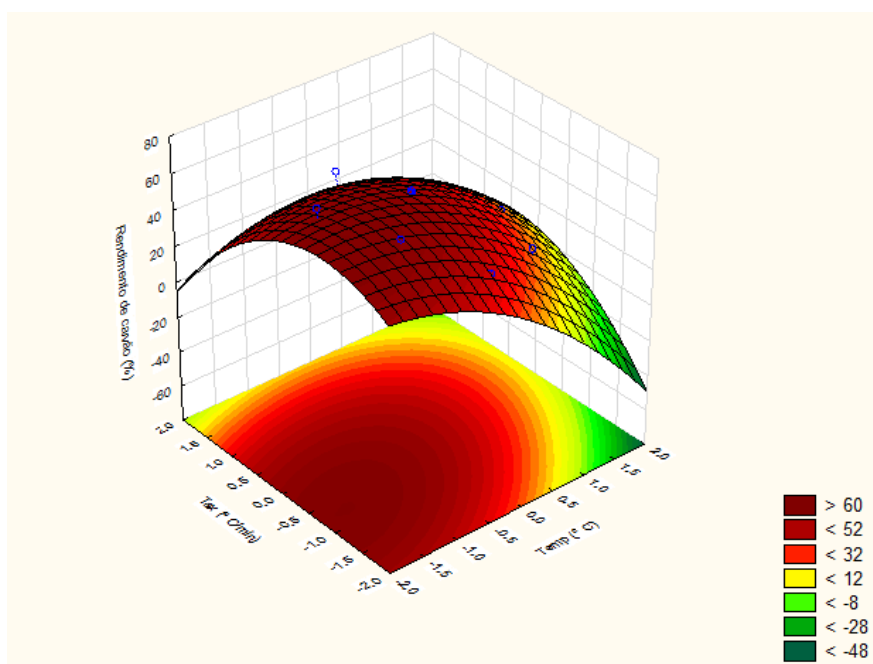


Fonte: AUTORA (2018).

Como se pode verificar na Figura 6.5, o efeito negativo obtido para a temperatura e taxa de aquecimento quadrática, indicam que estes fatores quando sofrem aumento, reduzem o rendimento de carvão, justificando o que foi demonstrado no diagrama de Pareto (Figura 6.3).

Assim, o modelo obtido para as variáveis significativas pode ser utilizado para fins preditivos dentro do domínio dos fatores estudados. A máxima quantidade de carvão foi conseguida em condições de baixa temperatura, conforme observado na superfície de resposta gerada pelo modelo (Figura 6.6). As regiões destacadas em vermelho indicam as condições de maior produção de carvão. Essa área ótima foi determinada experimentalmente com as seguintes combinações entre as variáveis aqui estudadas: (a) temperatura (360 a 400 °C) e (b) taxa de aquecimento (23 a 25 °C/min).

Figura 6.6: Superfície de Resposta para a obtenção de carvão a partir da pirólise da casca de arroz, com fatores Temperatura e Taxa de aquecimento.



Fonte: AUTORA (2018).

6.3 Caracterização química dos produtos de pirólise

6.3.1 Caracterização química do carvão

São apresentados a seguir os resultados das caracterizações químicas das frações sólidas obtidas durante a pirólise da casca de arroz em reator de leito fixo.

6.3.1.1 Análise Imediata e Elementar do Carvão

Os teores de umidade, cinzas, material volátil, carbono fixo, carbono, nitrogênio e hidrogênio das amostras de carvão obtidas da pirólise da casca de arroz em reator de leito fixo estão apresentados na Tabela 6.8. A amostra de carvão analisada nessa pesquisa foi produzida nas seguintes condições experimentais de pirólise: 400 °C de temperatura e 35° C/min de taxa de aquecimento, por 30 minutos. Segundo KAN, STREZOV e EVANS (2016) as

propriedades físicas, químicas e mecânicas do carvão podem variar, dependendo do tipo de matéria-prima e dos parâmetros do processo da pirólise.

Tabela 6.8: Análises imediatas e elementares das amostras de carvão da casca de arroz.

Variável Analítica	Carvão Pirolítico dessa pesquisa	Outros autores	
Umidade (%)	4,35	4,18 (VIEIRA, 2018)	1,38 (MIGUEL, 2017)
Cinzas (%)	37,63	30,0 (MIGUEL, 2017)	34,3 (CHENG et al., 2018)
Material Volátil (%)	51,17	22,18 (VIEIRA, 2018)	45,49 (VIEIRA, 2018)
Carbono Fixo (%)	6,84	46,0 (MIGUEL, 2017)	31,87 (VIEIRA, 2018)
Carbono (%)	56,07	56,4 (CHENG et al., 2018)	59,7 (MIGUEL, 2017)
Hidrogênio (%)	1,24	2,0 (CHENG et al., 2018)	4,46 (MIGUEL, 2017)
Nitrogênio (%)	0,68	0,8 (CHENG et al., 2018)	0,51 (MIGUEL, 2017)

Fonte: AUTORA (2018).

O carvão pirolítico dessa pesquisa apresentou baixo teor de umidade, porém condizente com o valor apresentado por VIEIRA (2018) e representa a perda de água sofrida pela biomassa quando submetida a altas temperaturas. As cinzas correspondem a 37,63%, próximo do valor descrito por CHENG et al., (2018) que foi de 34,3 %. Valores altos de cinza podem indicar baixo poder calorífico, mas este fator não influencia a finalidade em que se propõe este estudo.

O carvão da casca de arroz desta pesquisa possui 51,17 % de material volátil. De acordo com VIEIRA (2018) quando a pirólise é realizada em baixas temperaturas, o teor de

material volátil é maior e o carbono fixo é menor. O valor observado para o material volátil da biomassa *in natura* dessa pesquisa foi de 82,32%, indicando uma diminuição dos constituintes orgânicos (celulose, hemicelulose e lignina) da biomassa durante o processo de pirólise.

Quanto ao carbono fixo, este apresentou um valor inferior aos apresentados por MIGUEL (2017) e VIEIRA (2018), e este baixo valor está associado ao elevado teor de materiais voláteis, uma vez que os materiais voláteis variam em valores absolutos e que a entalpia agregada ao carbono determina o valor calorífico dos combustíveis submetidos à pirólise (REIS et al., 2012) e (SCHWANKE et al., 2018). O aumento no teor de carbono fixo do carvão foi de 574 % em comparação com a biomassa aqui estudada, indicando que durante a pirólise ocorre a liberação de compostos de fácil degradação térmica e acúmulo dos materiais mais resistentes termicamente.

Quanto às análises elementares (CNH), os valores apresentados por essa pesquisa vão de encontro aos encontrados por outros autores, citados na Tabela 6.5. O carvão da casca de arroz apresentou 56,07 % de Carbono, Hidrogênio 1,24 % e Nitrogênio 0,68 %, todos esses valores estão próximos aos encontrados por CHENG (2018), MIGUEL (2017) e VIEIRA (2018). A relação C/H para o carvão obtido nessa pesquisa foi de 45, bem superior ao valor obtido para a relação C/H da biomassa *in natura* (8,7). Segundo SOARES et al., (2014) uma relação de grande importância na pirolise de biomassa é a relação carbono/hidrogênio. Segundo os autores essa relação tende a aumentar no carvão quando comparado com a biomassa, devido a maior aromatização e alteração química do material.

6.3.1.2 Densidade aparente

O valor de densidade do carvão dessa pesquisa foi de 0,3360 g/mL, sendo determinado a partir da média dos valores apresentados na Tabela 6.9.

Tabela 6.9: Resultados da análise de densidade aparente do carvão da casca de arroz.

Experimento	Massa (g)	Volume (mL)	Densidade (g/mL)
1	1,6807	5	0,33614
2	3,3026	10	0,33026
3	5,0449	15	0,33633
4	6,8321	20	0,34161
5	10,0839	30	0,33613
Média	-	-	0,336092

Fonte: AUTORA (2018).

Na Tabela 6.9 é possível observar uma média de aproximadamente 0,33 g/mL de densidade do carvão da casca de arroz. SILVA (2018), encontrou uma densidade média de 0,179 g/mL para o carvão produzido a partir da serragem, justificando que a densidade está relacionada com a granulometria do carvão, quando este é moído se torna mais compacto e assim possui menor densidade. SANTOS (2018), encontrou valor médio de 0,262 g/mL para a densidade do carvão da casca de abacaxi.

SILVA (2009), encontrou valores de densidade variando de 0,290 a 0,2332 g/mL para carvões ativados da casca de arroz, a autora justifica que a densidade aparente dos carvões é uma propriedade condicionada à matéria-prima e ao processo de manufatura do carvão ativado. Os carvões ativados granulares comerciais, apresentam em geral densidade aparente de 0,5 g/cm³ (TAVARES, 2007 *apud* SILVA, 2009).

6.3.1.3 pH

Um dos fatores importantes para o processo de adsorção, o pH, possibilita analisar as interações eletrostáticas da amostra. Para JAGUARIBE et al, (2005) o pH aponta a natureza ácida ou básica do carvão e depende de sua preparação, assim como grupos químicos ligados na superfície, podendo alterar o processo de adsorção.

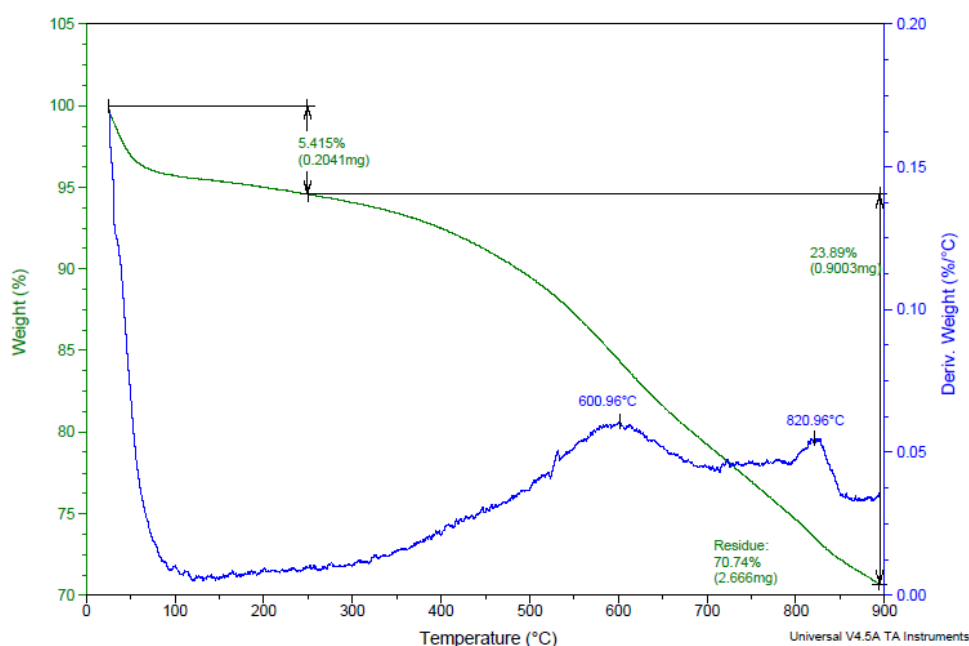
O pH encontrado no carvão da casca de arroz a partir da pirólise foi de 6,51, indicando que esse carvão apresenta valor de pH em torno da neutralidade e que não possui grupo ácidos em sua amostra. PODE (2016), estudou potenciais aplicações de resíduo de cinza da casca de arroz. Este autor verificou que o pH em torno de 7,0 favorece a adsorção do corante catiônico, em pH mais baixo há menor adsorção, devido a maior concentração de íons

H⁺ livres em solução, que são preferencialmente adsorvidos inibindo, assim a adsorção do corante (AJMAL et al., 2003 *apud* PODE, 2016).

6.3.1.4 Análise Termogravimétrica do carvão pirolítico

Na Figura 6.7 são apresentadas as curvas termogravimétricas para o carvão da casca de arroz, obtidas aplicando a taxa de aquecimento de 30 °C/min.

Figura 6.7: Curva de degradação termogravimétrica do carvão da casca de arroz.



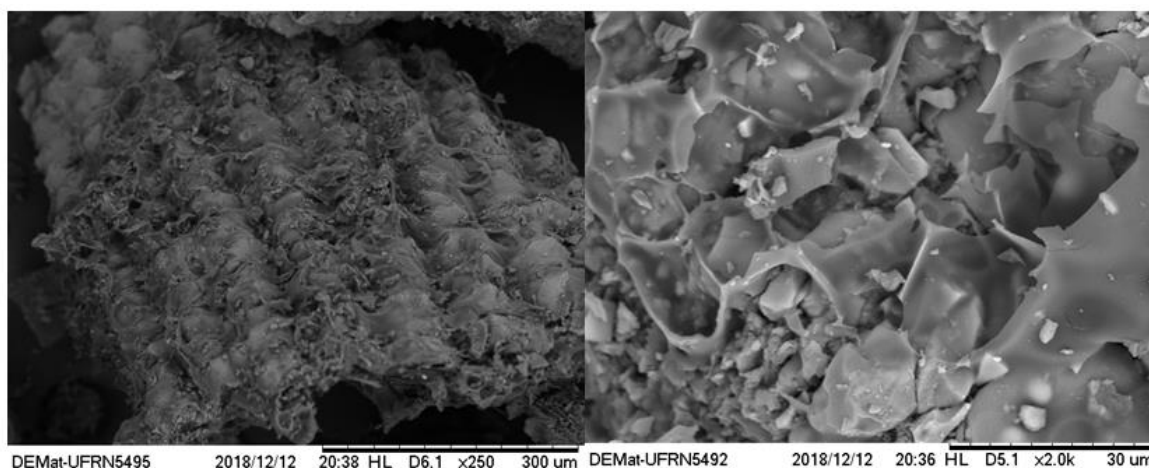
Fonte: AUTORA (2018).

Observando a Figura 6.7, é possível verificar uma perda de massa aproximadamente 5,4%, no intervalo de temperatura de 25 a 250 °C que pode ser associada a perda de umidade. Entre 250 e 900 °C existe uma perda gradativa de massa, possivelmente relacionada a degradação térmica do carbono fixo e do material presente no carvão em estudo. O carvão apresentou em sua constituição 37,63 % de cinzas, e segundo PEDROZA (2011), quanto maior o teor de matéria inorgânica existente na amostra maior a possibilidade do material orgânico estar diluído com o material inorgânico, provocando então um retardamento da transferência de calor no interior das partículas e consequentemente a difusão dos voláteis para fora da partícula. MARCKMANN (2016) informa que a presença do elemento silício (Si) no carvão pode contribuir para a resistência térmica do material orgânico durante o ensaio termogravimétrico.

6.3.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura- MEV

A Figura 6.8 apresenta a micrografia do carvão da casca de arroz obtido por meio de pirólise. É possível observar uma estrutura heterogênea e porosa, como observado por REIS (2015) e VIEIRA (2018). A presença de poros na estrutura indica a formação de carvão ativado (MARCKMANN, 2016), que de acordo com MOHAN et al., (2006) é adquirido pelo processo de pirólise e isso confere ao carvão possibilidade de atuar como adsorvente de poluentes orgânicos e inorgânicos. A ondulação observada na epiderme externa e a porosidade podem ser devido à remoção de lignina e celulose no processo de pirólise (DELLA, KUHN e HOTZA, 2005).

Figura 6.8: Micrografia do carvão da casca de arroz, ampliado para 250 vezes e 2.0K.



Fonte: AUTORA (2018).

Foram observadas na Figura 6.8 superfícies irregulares e heterogêneas devido à composição do material (material volátil, carbono fixo, elementos inorgânicos). Na superfície do carvão verificam-se superfícies com cavidades dos poros alongadas e aberturas de formatos irregulares. Do que foi observado visualmente, pode-se dizer que o material é composto também por muitas partículas cristalinas, sob as quais se depositam uma espécie de pó, que podem ser tanto um aglomerado de partículas menores como partículas amorfas ou de outros compostos. De forma geral, o carvão obtido nessa pesquisa apresentou-se com partículas de formas indefinidas e com poros com os mais variados tamanhos devido à sua composição heterogênea.

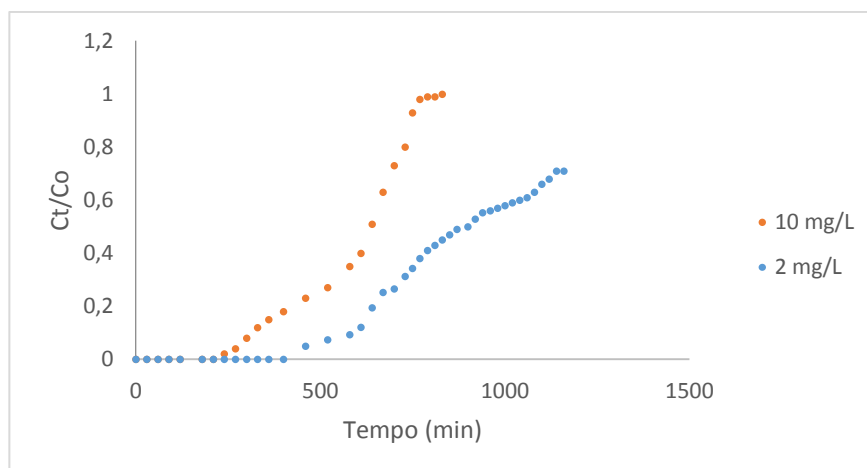
6.4 Índice de Azul de Metileno

Experimentos de adsorção foram realizados em um filtro de carvão (descrito na metodologia) em concentrações de 2 e 10 mg/L em leito fixo de 11 cm de altura, tubulação com diâmetro de 2,0 cm, vazão de 5 mL/min e 6 gramas de massa de carvão.

A Figura 6.9 mostra as curvas de avanço de adsorção de azul de metileno. É possível verificar que o tempo de pausa diminui com o aumento da concentração de entrada do corante. Quando a concentração foi de 10 mg/L, o início da saturação por moléculas de corante foi em aproximadamente 250 min, já para a concentração é de 2 mg/L a saturação foi iniciada em 450 min, isso indica que com o aumento da concentração do corante, um avanço mais acentuado da curva foi obtido, orientando que os locais de adsorção foram ocupados mais rapidamente e um menor volume de solução poderia ser tratado. Um menor gradiente de concentração ocasiona um transporte mais lento por causa do menor coeficiente de difusão (I. A.W. TAN et al., 2008 e J. GOEL et al., 2006 *apud* MAKRIGIANNI et al., 2017).

Para a concentração de 2 mg/L em 350 min. houve 100 % de remoção de solução de azul de metileno, em 500 min a remoção foi de 95 % e em 600 min observou-se remoção de 92 %, já para a concentração de 10 mg/L, em 350 min. houve remoção de 95 %, quando a duração atingiu 500 min de duração a remoção observada foi de 77,5 % e em 600 min a remoção baixou para 60 %. É importante ressaltar que esse teste é um experimento padrão adotado para a determinação da eficiência de carvão ativado, nesse sentido o carvão ativado da casca de arroz se mostrou eficiente para a adsorção de azul de metileno por apresentar remoção de 92 % em 600 minutos e vazão de 5 mL/min.

Figura 6.9: Curvas de avanço para concentrações de 2 mg/L e 10 mg/L, com vazão de 5 mL/min.

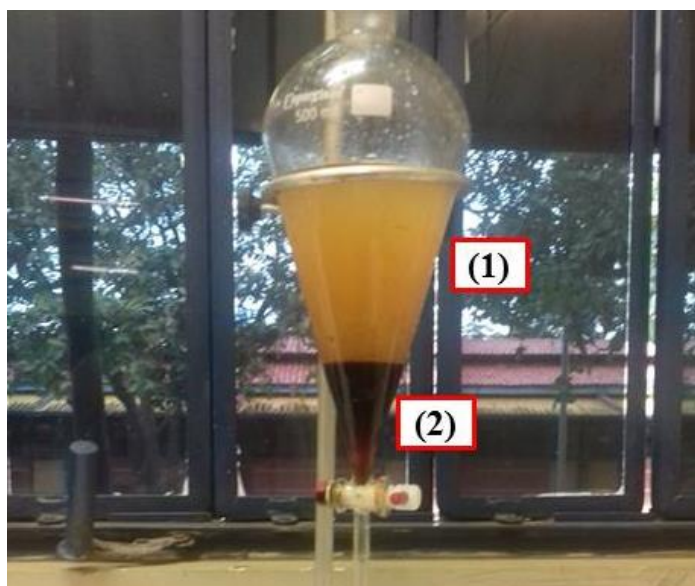


Fonte: AUTORA (2018).

6.5 Caracterização química do líquido pirolítico

Durante os experimentos de pirólise da casca de arroz foram obtidos dois líquidos: extrato ácido (coloração amarelada) e bio-óleo (coloração escura e viscoso). De acordo com SILVA (2013), o bio-óleo, também pode ser conhecido como líquido pirolenhoso, bio-petróleo bruto, combustível bio-óleo, líquidos de madeira, pirolenhoso ácidos do alcatrão, líquido de fumo, destilados de madeira e madeira líquida, possui coloração escura. Este produto se destaca por ser oportuno para a conservação do meio ambiente e também por substituir os combustíveis fósseis (JAYASINGHE, P; HAWBOLDT, 2012). A Figura 6.10 mostra os dois líquidos pirolíticos da casca de arroz, a saber: (1) extrato ácido e (2) bio-óleo.

Figura 6.10: Extrato ácido e bio-óleo



Fonte: AUTORA (2018).

O bio-óleo é uma mistura complexa de compostos orgânicos que mesmo possuindo natureza química diferente do petróleo, pode ser considerado um óleo semelhante a este (DINIZ, 2005).

6.5.1 Densidade e pH

Os resultados de densidade e pH do bio-óleo obtido a partir da pirólise da casca de arroz em reator de leito fixo são descritos na Tabela 6.10.

Tabela 6.10: Resultados da análise de densidade aparente e pH do bio-óleo da casca de arroz.

Variável analítica	Bio-óleos pirolíticos dessa pesquisa		Outros autores	
	LQ-1	LQ-2	G. Xiujuan et al., (2011)	Q. Lu, X. Yang e X. Zhu (2008)
Densidade (g/mL)	0,915	1,53	1,21	1,14
pH (-)	3,0	3,7	3,36	3,2

Legenda:

LQ-1: bio-óleo obtido a 400 °C, 35 °C/min de taxa de aquecimento, 30 minutos de tempo, reator de leito fixo.

LQ-1: bio-óleo obtido a 500 °C, 30 °C/min de taxa de aquecimento, 30 minutos de tempo, reator de leito fixo.

Fonte: AUTORA (2018).

O pH das amostras de bio-óleo obtidas nessa pesquisa se situou em torno da acidez (3,0 e 3,7). XIUJUAN et al., (2011) obtiveram pH 3,36 para bio-óleos de casca de arroz em reator de leito fluidizado com temperaturas entre 450 e 550 °C. LU, YANG e ZHU (2008) estudaram a pirólise rápida da casca de arroz em reator de leito fluidizado com temperatura de 475 °C e obtiveram bio-óleos com pH de 3,2.

Para KAN, STREZOV e EVANS (2016) os baixos valores de pH do bio-óleo de biomassas lignocelulósicas estão relacionados à presença de ácidos carboxílicos e outras espécies orgânicas com caráter ácido, o que o torna corrosivo para estruturas comuns. A maior parte da acidez é devido à presença de ácido acético, porém há também outros ácidos (carboxílicos de grandes cadeias carbônicas, fenóis e outros) (BAKAR e TITLOYE, 2013).

A densidade do bio-óleo da casca de arroz variou de 0,915 a 1,53 g/mL, esta variação condiz com os valores encontrados por XIUJUAN et al., (2011) e LU, YANG e ZHU (2008). Para CHEN et al., (2011) a densidade do bio-óleo tende a diminuir com o aumento do teor de água.

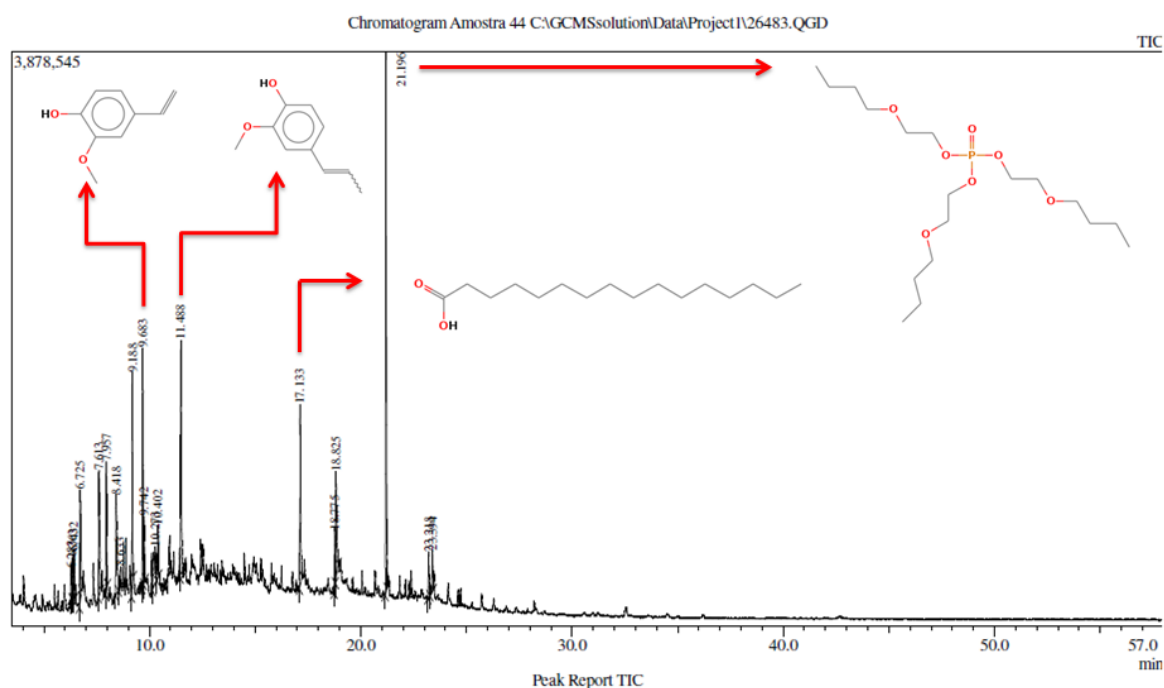
O bio-óleo é instável, podendo sofrer polimerização e condensação ao longo do tempo. Essas reações são favorecidas com o aumento de temperatura e na presença de ar e luz, bem como o tempo de armazenamento, resultando em um aumento de viscosidade do produto (BRIDGWATER, 2001). Outro fator que favorece as reações responsáveis pelo processo de envelhecimento do bio-óleo é sua acidez, que faz com que o mesmo seja extremamente instável (PEDROZA, 2011). Segundo GARCIA-PEREZ et al., (2007), uma das características indesejáveis do bio-óleo é a sua baixa estabilidade térmica, causada pela reatividade de muitos dos compostos presentes no óleo e, que durante o armazenamento

podem reagir entre si formando moléculas maiores e, conseqüentemente causar mudanças nas suas propriedades físico-químicas.

6.5.2 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS)

Por meio da análise GC-MS, investigou-se as substâncias presentes no bio-óleo da casca de arroz, o líquido pirolítico analisado foi obtido nas seguintes condições: temperatura 400 °C, taxa de aquecimento 35 °C/min e duração de 30 minutos. O cromatograma do bio-óleo consta na Figura 6.11, obtidos em função dos grupos funcionais das moléculas dos principais constituintes.

Figura 6.11: Cromatografia obtida por GC-MS do bio-óleo da casca de arroz.



Fonte: AUTORA, (2019).

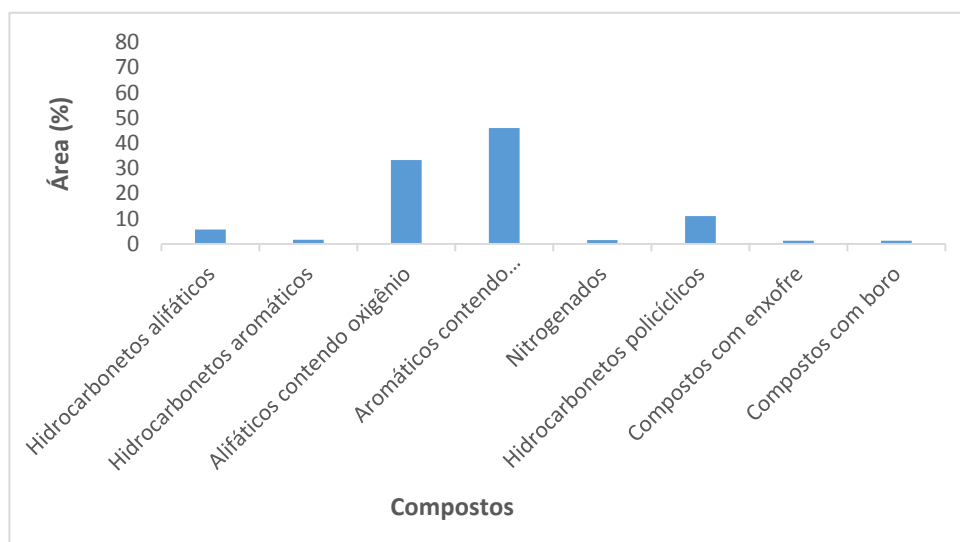
O reconhecimento dos compostos químicos apresentou substâncias de estruturas complexas, derivadas da degradação química dos constituintes; e a presença de compostos químicos orgânicos de diferentes pesos moleculares. Foram identificados vinte compostos para o bio-óleo da casca de arroz apresentados na Tabela 6.11.

Tabela 6.11: Principais constituintes identificados por GC-MS do bio-óleo, obtidos na pirólise da casca de arroz.

Picos	Tempo de retenção (min)	Área	Substância química
1	6.250	852735	Fenol, 2- metil-
2	6.363	645903	N-cianometil-N-metilacetamida
3	6.432	762537	Fenol, 2-metoxi
4	6.725	2249659	Diacetato de propano-1,1-diol
5	7.613	2683485	Fenol, 3-etil-
6	7.957	1668645	Creosol
7	8.418	2991882	Benzofurano, 2,3-di-hidro-
8	8.633	660425	Benzeno, 1-etil-4-metoxi-
9	9.188	3080319	Fenol, 4-etil-2-metoxi-
10	9.683	3384120	2-metoxi-4-vinilfenol
11	9.742	1172382	Ácido heptanóico, 2- (acetiloxi) -, éster metílico
12	10.273	1859058	Fenol, 2-metoxi-3- (2-propenil) -
13	10.402	843802	Fenol, 2-metoxi-4-propil-
14	11.488	4072353	Fenol, 2-metoxi-4- (1-propenil) -, (Z) -
15	17.133	3118072	Ácido n-hexadecanóico
16	18.775	978733	1-Propanotiol, 2- (9-borabicyclo [3.3.1] non-9-il)
17	18.825	2366228	ácido cis-10-nonadecenóico
18	21.196	7380485	Etanol, 2-butoxi-, fosfato (3: 1)
19	23.218	864402	10,11-Di-hidro-10-hidroxi-2,3-dimetoxidibeno
20	23.394	730324	10,11- (4', 5'-Dimethylbenzo [3.2] paracyclophane

Fonte: AUTORA (2019).

Os compostos apresentados na Tabela 6.11, são pertencentes às classes de hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos aromáticos, alifáticos contendo oxigênio, aromáticos contendo oxigênio e compostos contendo nitrogênio, enxofre e boro (Figura 6.12).

Figura 6.12: Percentual de áreas dos cromatogramas em função dos grupos funcionais dos constituintes do bio-óleo.

Fonte: AUTORA (2019).

Dentre os compostos fenólicos encontrados no bio-óleo, destacam-se: fenol, 2- metil-, fenol, 2-metoxi, Fenol, 3-etil-, Fenol, 4-etil-2-metoxi- e fenol, 2-metoxi-3- (2-propenil) -, (Z) -. Para OLIVEIRA (2015) o fenol é um composto de interesse industrial e em síntese orgânica, possui uma grande aplicação na indústria de materiais, sendo utilizado na produção de resinas fenólicas, nylon e resinas à base de bisfenol. O uso de fenol também está associado à fabricação de painéis compensados estruturais, aplicados principalmente na construção civil como formas de concreto, pisos, alma de vigas, entre outros (CUNHA et al., 2016). Os fenóis são utilizados também na produção de alguns insumos químicos, posteriormente utilizados na indústria; na produção de medicamentos; na indústria alimentícia com a produção de corantes; produção de baquelite e explosivos; essas aplicações foram destacadas por LIMA, BARROS e CARAMÃO, (2016). PEDROZA (2011) diz que por apresentar ação antisséptica, os fenóis podem ser utilizados em desinfetantes e produtos de higiene pessoal.

Os compostos aromáticos que contém oxigênio estão associados à degradação da lignina (FERREIRA, 2014). Quanto aos compostos de enxofre presentes no bio-óleo, estão associados à biomassa, que de acordo com MURARO (2006), possui índices insignificantes de enxofre, então não contribui para a formação de dióxido de enxofre. O bio-óleo é considerado energia limpa, pois contém baixos teores de enxofre e nitrogênio (ROCHA et al., 2005 *apud* GUIMARÃES et al., 2014).

O composto, 1-Propanotiol, 2- (9-borabicyclo [3.3.1] non-9-il), a base de boro, foi identificado no bio-óleo dessa pesquisa. Para SILVA et al., (2017) e LEITE et al., (2011), os compostos contendo boro são nutrientes essenciais para as plantas e estão associados ao crescimento celular e ao desenvolvimento da flor, e são comumente utilizados no solo na forma de ácido bórico. A presença deste composto no bio-óleo pode estar associada à água presente no solo, já que ele é utilizado como fertilizante e se movimenta no solo predominantemente via fluxo de massa.

De acordo com CARUSO e ALABURDA (2008), os hidrocarbonetos policíclicos estão relacionados à combustão incompleta da biomassa, possuem carbono e oxigênio e dois ou mais anéis aromáticos condensados.

Para ALVAREZ et al., (2014), a presença de ácidos carboxílicos é responsável pela forte acidez do bio-óleo (pH na faixa de 2,0 a 3,0) e podem causar corrosão. Para esse autor, os ácidos orgânicos são valiosos subprodutos após serem separados, sendo sua remoção importante para o uso de bio-óleo na produção de combustíveis e produtos químicos. CHEN et al., (2011) também acreditam que o pH baixo do bio-óleo da casca de arroz indica a presença de ácidos orgânicos.

A decomposição primária da hemicelulose gera derivados de furano (Benzofurano, 2,3-di-hidro-, substância presente no bio-óleo dessa pesquisa) em temperaturas acima de 400 °C, a substância descrita anteriormente possui alta concentração de bio-óleo (ALVAREZ et al., 2014).

6.6 Teste de adsorção de água cinza em filtro de carvão da casca de arroz.

O teste de adsorção de água cinza foi realizado seguindo a premissa de tratamento com coagulação/floculação seguido de filtração em filtro de areia e filtro de carvão da casca de arroz.

6.6.1 Caracterização da água cinza bruta

A Tabela 6.12 apresenta as características da água cinza empregada no ensaio de coagulação/floculação em Jar-Test. Os parâmetros de turbidez, sólidos totais, sólidos fixos e sólidos voláteis são elevados, indicando a necessidade de tratamento.

Tabela 6.12: Caracterização da água cinza bruta.

Variável analítica	Águas cinzas bruta
pH(-)*	7,93
Turbidez (uT)	70,5
ST (mg/L)	3.481,00
SF (mg/L)	1.094,00
SV (mg/L)	2.387,00

Onde: ST= Sólidos totais; SF = Sólidos fixos; SV = Sólidos voláteis.

*Valor de pH após correção.

Fonte: AUTORA (2019).

6.6.2 Teste de Coagulação/Floculação com Polímero Catiônico e Sulfato de Alumínio

Foram realizados dois testes para descobrir qual coagulante usar no tratamento, de modo que, como apresentado na Tabela 6.13, ao utilizar o polímero catiônico sem a correção de pH, observou-se maior remoção de turbidez utilizando este coagulante na dosagem de 200 mg/L (de 70,5 para 10,4 uT), se comparado com o sulfato de alumínio (de 70,5 uT para 113). Verifica-se no entanto, um alto teor de sólidos voláteis na amostra após a floculação/decantação (842 mg/L), associada com o excesso de polímero na forma dissolvida na água cinza decantada. Foi observado ao prosseguir com o tratamento, na filtração com filtro de areia grossa, o polímero catiônico colmatou o filtro muito rapidamente, este fato pode estar associado ao elevado tamanho molecular desse coagulante, que apesar de promover uma boa remoção de turbidez da água cinza, o polímero permanecia na forma dissolvida. A água cinza decantada após aplicação do sulfato de alumínio sem a correção de pH, não foi empregada na etapa seguinte de filtração (areia e carvão ativado), por não apresentar remoção de turbidez no processo de coagulação/floculação.

Tabela 6.13: Caracterização da água cinza após coagulação/floculação sem correção de pH.

Variável analítica	Águas cinzas após coagulação/floculação (sem correção de pH)					
	Dosagem de Polímero Catiônico (mg/L)			Dosagem com Sulfato de Alumínio(mg/L)		
	100	200	400	100	200	400
Turbidez (uT)	38,8	10,3	10,4	118	113	173
ST (mg/L)	3.391,00	3.396,50	3.409,00	-	-	-
SF (mg/L)	2.693,00	2.733,50	2.566,50	-	-	-
SV(mg/L)	698,00	663,00	842,50	-	-	-

Onde: ST= Sólidos totais; SF = Sólidos fixos; SV = Sólidos voláteis.

Fonte: AUTORA (2019).

O Sulfato de alumínio demonstra maiores remoções de turbidez, quando os valores de pH estão próximos da neutralidade (FERNANDES et. al., 2010). Por esse motivo optou-se por efetuar a correção, mantendo o pH em 7,93, como demonstrado na Tabela 6.12. Após a correção o sulfato de alumínio removeu significativamente a turbidez, como mostra a Tabela 6.14, possibilitando então a sequencia do tratamento de águas cinzas. Os valores de remoção de sólidos totais, sólidos fixos e sólidos voláteis foram de, respectivamente, 69, 14 e 94 %, empregando uma dosagem de 400 mg/L de sulfato de alumínio.

Tabela 6.14: Caracterização da água cinza após coagulação/floculação com correção de pH.

Águas cinzas após coagulação/floculação (com correção de pH)						
Variável analítica	Dosagem de Polímero Catiônico (mg/L)				Dosagem com Sulfato de Alumínio(mg/L)	
	100	200	400	600	400	600
Turbidez (uT)	51,4	54,9	23,5	18,7	2,94	9,4
ST (mg/L)	-	-	-	-	1.080	1.517
SF (mg/L)	-	-	-	-	946	907,50
SV(mg/L)	-	-	-	-	134	609,50

Fonte: AUTORA (2019).

6.6.3 Eficiência do carvão ativado da casca de arroz para filtração de águas cinzas

A Tabela 6.15 apresenta os resultados obtidos durante o processo de polimento de águas cinzas em sistema de filtração por meio do carvão da casca de arroz produzido a partir da degradação termoquímica da biomassa.

Tabela 6.15: Resultados obtidos durante o polimento de águas cinzas em sistema de filtração contendo carvão ativado produzido a partir da pirólise de casca de arroz.

Parâmetro Analítico	Resultados			
	P1	P2	P3	P4
Temperatura (°C)	25	25	25	25
pH (-)	7,93	7,0	6,9	6,3
DQO (mg/L)	220	150	47	4
Condutividade(uS/cm)	340	320	298	270
Sólidos Totais (mg/L)	3481	1080	827	790
Sólidos Fixos (mg/L)	1094	946,0	808,3	784,7
Sólidos Voláteis (mg/L)	2387	134,0	18,7	5,3
Sólidos sedimentáveis (mL/L)	0,2	ND	ND	ND
Alcalinidade (mgCaCO ₃ /L)	212,0	118,1	105,3	15
Turbidez (uT)	70,5	2,94	1,15	0,81
Cloretos (mg/L)	95,1	88,3	82,2	79,1

Ortofosfato solúvel (mgP/L)	34,1	25,6	20,5	7,0
Cloro residual (mg/L)	0,27	0,25	0,19	0,09
Amônia (mgN/L)	7,3	7,0	5,5	3,5
Coliformes totais (NMP/100 mL)	120	55	18	2
E. coli (NMP/100 mL)	Ausentes	Ausentes	Ausentes	Ausentes

Onde: P1= Água cinza bruta; P2 = Água cinza após coagulação/floculação; P3 = Efluente filtro de areia; P4 = Efluente filtro de carvão.

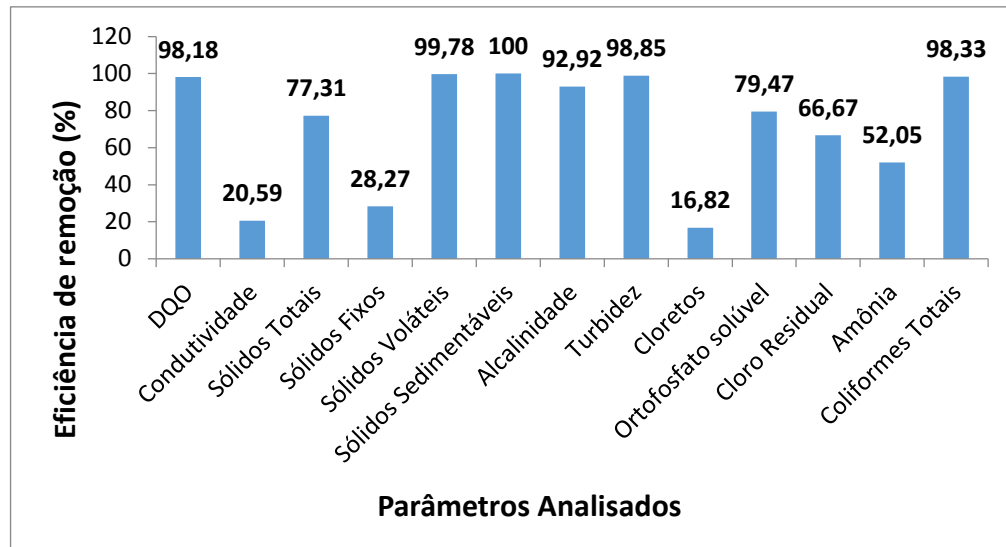
Fonte: AUTORA (2019).

Ao observar os valores de água cinza bruta e do efluente após a filtragem em filtro de carvão da casca de arroz, é possível obter a eficiência de remoção de cada parâmetro. A Figura 6.14 ilustra a eficiência do filtro do sistema de tratamento com filtro de carvão da casca de arroz em porcentagem.

Os parâmetros que obtiveram maior percentual de remoção foram: sólidos sedimentáveis, sólidos voláteis, turbidez, coliformes totais, DQO e alcalinidade com 100, 99,78, 98,85, 98,33, 98,18, e 92,92 % respectivamente, seguidos do ortofosfato solúvel com 79,47 %, os sólidos totais com 77,31 % de remoção, cloro residual com 66,67 % e amônia 52,05 %. Os parâmetros que registraram menores percentuais de remoção foram: cloretos, condutividade e sólidos fixos, com 16,82, 20,59 e 28,27 % respectivamente, já que estas variáveis têm uma relação direta com o conteúdo de sais inorgânicos presentes na amostra, e que dificilmente são retidos nos poros do carvão ativado.

De acordo com a literatura o carvão ativado é um excelente adsorvente de cloro residual, no entanto a remoção foi de apenas 66,67 % no sistema de filtração empregado nessa pesquisa. Isso pode estar associado com a deposição de compostos de elevadas massas moleculares nos poros do carvão ativado, com um efeito de blindagem, interferindo na etapa de difusão de moléculas da superfície externa até os poros, devido à dificuldade de mobilidade de tais moléculas. A dureza e a alcalinidade podem também afetar a adsorção de micropoluentes sobre carvão ativado, uma vez que o aumento da concentração de sal reduz as interações eletrostáticas tanto atrativas como repulsivas entre adsorvato-adsorvente ou devido a um efeito de blindagem (PASTRANA-MARTÍNEZ et al., 2010).

Figura 6.13: Eficiência de remoção dos parâmetros químicos.



Fonte: AUTORA (2019).

Considerando que a turbidez é um parâmetro operacional significativo, pois reflete a eficiência dos processos de separação sólido-líquido e que o menor valor de turbidez, indica maior efetividade das barreiras do tratamento (FERNANDES, 2010). O tratamento de águas cinza com utilização do filtro da casca de arroz proveniente da pirólise se mostrou eficiente, já que obteve percentual de remoção de turbidez acima de 95 %.

O pH da água cinza bruta após corrigido foi de 7,93 e após passagem pelo filtro de carvão baixou para 6,3, se situando em torno da neutralidade. A temperatura se manteve em 25° C, já a E. coli se manteve ausente em todas as etapas do processo.

O reuso de águas cinza, deve ser utilizado para fins que não exijam qualidade de água potável (NBR13969/1997). Desta forma, a norma citada anteriormente define classes e parâmetros para o efluente de acordo com o reuso previsto. Assim, de acordo com o Quadro 4.1 (pág. 33), o efluente tratado com sistema de coagulação/floculação seguido de decantação, filtro de areia e carvão da casca de arroz produzido pela pirólise em reator de leito fixo, foi classificado como de classe 3, podendo ser utilizado no reuso de descargas dos vasos sanitários, é importante salientar que o parâmetro de oxigênio dissolvido não foi analisado nesta pesquisa, o que impediu classificar o efluente como de classe 4, já que este parâmetro é exigido. Ficando esse reuso como sugestão dessa pesquisa.

7 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

As conclusões alcançadas após essa investigação experimental são relacionadas às diferentes etapas desenvolvidas durante esse trabalho (características da biomassa, planejamento experimental, características dos produtos de pirólise e tratamento de águas cinzas).

7.1 Características da biomassa

A casca de arroz apresentou-se apta para pirólise por possuir baixo teor de umidade, alto teor de material volátil. A densidade desta biomassa é baixa, evidenciando a necessidade de densificação. As características da biomassa variam de acordo com: tipo de arroz, clima, química do solo, fertilizantes, entre outros.

Essa biomassa possui 27,10 % de celulose, 21,40 % de hemicelulose e 18,10 % de lignina, essas características também variam conforme a biomassa, o ano de colheita, clima e condições geográficas. A grande concentração de carbono dessa biomassa é uma característica relacionada ao poder calorífico, já o nitrogênio está condicionado ao potencial poluidor após a combustão.

A casca de arroz apresentou três estágios de perda de massa, relacionados a: perda de água, decomposição da hemicelulose e decomposição da lignina. Esta análise também indicou que a casca de arroz é constituída de 21,74 % de sílica, carbono e impurezas.

Diversas funções químicas foram identificadas na biomassa, a saber: fenóis, álcoois, alceno, alcenos, cetonas, ácidos, aldeídos, ésteres, alcenos, hidrocarbonetos aromáticos e compostos contendo silício. A estrutura da biomassa possui morfologia com superfície irregular, com a presença de espaços vazios e aberturas, sugerindo a presença de diversos tipos de grupos funcionais (orgânicos e inorgânicos).

7.2 Rendimento da fração sólida e Planejamento Experimental

O maior rendimento de carvão ativado a partir da pirólise da casca de arroz em reator de leito fixo foi de 68,99 % em temperatura de 360° C e taxa de aquecimento de 30° C/min.

A temperatura teve efeito negativo para a fração sólida, observa-se que com o aumento da temperatura ocorre a diminuição do rendimento de carvão. O efeito negativo da

taxa de aquecimento na produção de carvão também foi verificado no processo, indicando que com sua elevação, há redução do rendimento da fração sólida.

7.3 Caracterização do carvão ativado e do bio-óleo da casca de arroz

O carvão desta biomassa apresentou baixo teor de umidade e valores altos de cinza, já o teor de material volátil foi alto, estando relacionado às condições de pirólise. A baixa densidade do carvão está relacionada à sua estrutura porosa. O pH da fração sólida situou-se em torno da neutralidade. Sua estrutura tem forma heterogênea e porosa, com cavidades e aberturas de formatos irregulares, indicando a utilização do material como adsorvente.

O bio-óleo da casca de arroz possui pH ácido, relacionado a presença de ácido carboxílico, ácidos acéticos e outros ácidos orgânicos. A densidade variou de 0,915 a 1,53 g/mL, tendendo a diminuir de acordo com o teor de água. Vários compostos químicos foram identificados, relacionados com as características da biomassa, parte dos grupos funcionais presentes na casca de arroz estão presentes na forma de outros compostos no líquido pirolítico. A alta concentração de compostos fenólicos aponta a sua utilização como aditivo na indústria química de materiais (fabricação de resinas para a indústria da madeira).

7.4 Teste de adsorção de água cinza em filtro de carvão

O coagulante mais eficiente na etapa de coagulação/floculação/decantação foi o sulfato de alumínio, quando foi ajustado o pH da água cinza para próximo da neutralidade. A remoção de turbidez foi superior a 95 %.

O tratamento de águas cinza com a utilização de sistema de coagulação/floculação seguido de filtro de areia e filtro de carvão da casca de arroz, se mostrou eficiente, já que é capaz de remover sólidos sedimentáveis, sólidos voláteis, turbidez, coliformes totais em valores percentuais acima de 90 % e outros parâmetros como sólidos totais, ortofosfato solúvel, cloro residual e amônia acima de 50 %.

7.5 Sugestões para trabalhos futuros

A partir dos resultados e conclusões obtidas nessa pesquisa, recomenda-se:

- Avaliar outros fatores que podem influenciar no rendimento de carvão da casca de arroz, como vazão de gás inerte e tempo de pirólise;
- Caracterizar o produto gasoso obtido por pirólise da casa de arroz;
- Estudar formas de separação dos compostos presentes no bio-óleo produzido, visando sua aplicação na indústria química;
- Realizar a avaliação econômica do processo, considerando todos os produtos obtidos durante a pirólise da casca de arroz;
- Avaliar a remoção de poluentes de águas cinzas empregando polímeros naturais no processo de coagulação/floculação/decantação seguido de filtração através de carvão da casca de arroz;
- Realizar teste de remoção de metais pesados presentes em efluentes industriais utilizando o carvão da casca de arroz.

REFERÊNCIAS

- ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13969: taques sépticos: unidades de tratamento complementar e disposição final dos efluentes líquidos – projeto, construção e operação.** Rio de Janeiro, 1997.
- ALMEIDA, S. R. **Pirólise rápida de casca de arroz: estudo de parâmetros e caracterização de produtos.** 2010. 91f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
- ALVAREZ, J. et al. **Bio-oil production from rice husk fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor.** FUEL, v. 128, p. 162–169, 2014.
- ANEEL, AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Atlas de Energia Elétrica do Brasil.** 2002. 153p.
- ANGEL, J. D. M., VÁSQUEZ, T. G. P., JUNKES, J. A., HOTZA, D. **Caracterização de cinza obtida por combustão de casca de arroz em reator de leito fluidizado.** Química Nova, p. 1110–1114, 2009.
- ANTUNES, F. J. A. **Produção de combustíveis e de energia elétrica a partir da biomassa lenhocelulósica.** 2008. 49 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade do Porto, Porto, 2008.
- BAKAR, M. S. A.; TITLOYE, J. O. **Catalytic pyrolysis of rice husk for bio-oil production.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 103, p. 362–368, 2013.
- BARROS NETO, B. DE, SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. (2007). **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria.** 3ed. Editora da Unicamp, Campinas (SP).
- BAZZO, E. et al. **Resultados da utilização de palha de arroz em processo de co-firing com carvão pulverizado.** ANEEL, 2013.
- BINOD, P. et al. **Bioethanol production from rice straw: An overview.** Bioresource Technology, v. 101, n. 13, p. 4767–4774, 2010.
- BISWAS, B. et al. **Pyrolysis of agricultural biomass residues: Comparative study of corn cob, wheat straw, rice straw and rice husk.** Bioresource Technology, v. 237, p. 57–63, 2017.
- BRIDGWATER, A. V. **Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading.** Biomass and Energy, p. 1–27, 2001.
- CARUSO, M. S. F; ALABURDA, J. **Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos - benzo (a) pireno : uma revisão.** Rev. Inst. Adolfo Lutz, v. 67, n. 1, p. 1–27, 2008.
- CHANDRASEKAR, S. et al. **Processing, Properties and Applications of Reactive Silica from Rice Husk — an Overview.** Journal of Materials Science, v. 38, p. 3159–3168, 2003.

CHEN, H. et al. **Extraction of Lignocellulose and synthesis of porous silica nanoparticles from rice husks: a comprehensive utilization of rice husk biomass.** ACS Sustain Chem Eng, p. 254–9, 2013.

CHEN, T. et al. **Effect of hot vapor filtration on the characterization of bio-oil from rice husks with fast pyrolysis in a fluidized-bed reactor.** Bioresource Technology, v. 102, n. 10, p. 6178–6185, 2011.

CHENG, X. et al. **Improvement of Charcoal Yield and Quality by Two-Step Pyrolysis on Rice Husks.** Waste and Biomass Valorization, v. 9, n. 1, p. 123–130, 2018.

CONAB. COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **A cultura do arroz.** p.180, 2015.

CONAB. COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da safra brasileira.** v. 4, p. 158, 2017.

CUNHA, A. B. et al. **Produção de painéis compensados com resina fenólica e melamínica sem formaldeído.** Floresta, v. 46, p. 553–559, 2016.

D. MOHAN, C. U. PITTMAN, P. H. S. **Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review** Energy & Fuels 2006, 20, 848–889. Energy & Fuels 2006, 20, 848–889, v. 20, p. 848–889, 2006.

DAIFULLAH, A. A. M.; GIRGIS, B. S.; GAD, H. M. H. **Utilization of agro-residues (rice husk) in small waste water treatment plans.** Materials Letters, v. 57, n. 11, p. 1723–1731, 2003.

DELLA, V. P.; KUHN, I.; HOTZA, D. **Reciclagem de Resíduos Agro-Industriais : Cinza de Casca de Arroz como Fonte Alternativa de Sílica.** Cerâmica Industrial, v. 10, n. 2, 2005.

DINIZ, J. **Conversão térmica da casca de arroz à baixa temperatura: produção de bioóleo e resíduo sílio-carbonoso adsorvente.** 2005. 155 f. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2005.

DONATE, P. M. **Síntese Ambientalmente Correta a partir de Biomassa.** Orbital: The Electronic Journal of Chemistry, v. 6, n. 2, p. 101–117, 2014.

FERNANDES, I. J. et al. **Caracterização do resíduo industrial casca de arroz com vistas a sua utilização como biomassa.** In: FÓRUM INTERNACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS, 6, 2015, São José dos Campos, SP, 2015, p. 1-9.

FERNANDES, N. M. G. et al. **Influência do pH de coagulação e da dose de sulfato de alumínio na remoção de oocistos de Cryptosporidium por filtração direta descendente.** Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 15, p. 375–384, 2010.

FERREIRA, C. S. **Desenvolvimento Do Processo De Obtenção De Filme Polimérico a Partir Da Cinza Da Casca De Arroz.** 2005. 74 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2005.

FERREIRA, N. DE L. **Pirólise De Biomassa Lignocelulósica Utilizando Diferentes Catalisadores Para Produção De Bio-Óleo.** 2014. 121 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2014.

FIORI, S; FERNANDES, V.M.C; PIZZO, H. **Avaliação qualitativa e quantitativa do reúso de águas cinzas em edificações.** Ambiente Construído, v. 6, p. 19–30, 2006.

FRAGOSO, D. DE B. et al. **Caracterização e Diagnóstico da Cadeia Produtiva do Arroz no Estado do Tocantins.** Embrapa, v. 1, 2013.

GARCIA-PEREZ, M. et al. **Characterization of bio-oils in chemical families.** Biomass and Bioenergy, v. 31, p. 222–242, 2007.

GENIEVA, S. D. et al. **Characterization of rice husks and the products of its thermal degradation in air or nitrogen atmosphere.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 93, n. 2, p. 387–396, 2008.

GLEICK, P. H. **The world's water 2000-2001.** Report on Freshwater Resources. Island Press, p. 315, 2000.

GOMES, C. F. S; MAIA, A. C. C. **Ordenação de alternativas de biomassa utilizando o apoio multicritério à decisão Palavras-chave.** Produção, v. 23, p. 488–499, 2013.

GOMEZ, E. O. **Estudo da pirólise rápida de capim elefante em leito fluidizado borbulhante mediante caracterização dos finos de carvão.** 2002. 369 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola), Universidade de Campinas, Campinas, SP, 2002.

GUIMARÃES, C. O. et al. **Obtenção de bio-óleo a partir da casca de arroz.** Revista da Universidade Vale do Rio Verde, v. 12, p. 159–166, 2014.

IBGE. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br/>>. Acesso em: 30 mar. 2018.

INGUANZO, M. et al. **On the pyrolysis of sewage sludge: the influence of pyrolysis conditions on solid, liquid and gases fractions.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, p. 209–222, 2002.

IPT. INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Manual para aproveitamento águas cinza do banho.** 32p, 2016.

JAGUARIBE, E. F. et al. **The performance of activated carbons from sugarcane bagasse, babassu, and coconut shells in removing residual chlorine.** Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 22, 2005.

JAYASINGHE, P; HAWBOLDT, K. **A review of bio-oils from waste biomass: Focus on fish processing waste.** Ren. and Sust. En. Reviews., p. 798–821, 2012.

JI-LU, Z. **Bio-oil from fast pyrolysis of rice husk : Yields and related properties and improvement of the pyrolysis system.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 80, p. 30–35, 2007.

KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. **Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 57, p. 126–1140, 2016.

KIM, Y.; PARKER, W. **A technical and economic evaluation of the pyrolysis of sewage sludge for the production of bio-oil.** *Bioresource Technology*, p. 1409–1416, 2008.

LEITE, D. B. P.; MORUZZI, R. B. **Considerações sobre os valores máximos permitidos (VMP) de E. coli em águas cinza, visando ao reúso por meio de avaliação quantitativa de riscos microbiológicos (AQRM).** *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 22, n. 1, p. 57–64, 2017.

LEITE, R. F. C. et al. **Rendimento e qualidade de sementes de arroz irrigado em função da aducação com boro.** *Revista Brasileira de Sementes*, v. 33, p. 785–791, 2011.

LIM, J. S. et al. **A review on utilisation of biomass from rice industry as a source of renewable energy.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 5, p. 3084–3094, 2012.

LIMA, N. S. DE B; BARROS, J. A. S; CARAMÃO, E. B. **Caracterização de bio-óleos obtidos através da pirólise.** In: SEMANA DE PESQUISA DA UNIVERSIDADE TIRADENTES, 18, 2016, Aracajú, SE, 2016, p. 1–4.

LORA, E. E. S; NOGUEIRA, L. A. **Drenoenergia Fundamentos e Aplicações.** 2 ed. Editora Interciência. Rio de Janeiro, 2003.

LU, Q.; YANG, X. L.; ZHU, X. F. **Analysis on chemical and physical properties of bio-oil pyrolyzed from rice husk.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 82, n. 2, p. 191–198, 2008.

MACÊDO, L. P. M. P. DE. **Viabilidade da produção de carvão ativado a partir de resíduos alternativos.** 2012. 92 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana e Ambiental), Universidade Católica de Pernambuco, Recife, PE, 2012.

MAKRIGIANNI, V. et al. **Adsorption of methylene blue dye by pyrolytic tire char in fixed-bed column.** *Desalination and Water Treatment*, v. 65, p. 346–358, 2017.

MARCKMANN, K. **Uso de carvão ativado proveniente da cinza de casca de arroz em tratamento de água e de efluentes.** 2016, 71 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana e Ambiental), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2016.

MARQUES, A. **Utilização Energética da Biomassa em Portugal - Caso de estudo da Tratolixo.** 2015. 123 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Gestão Industrial), Técnico Lisboa, Lisboa, Portugal, 2015.

MAY, S. **Caracterização, tratamento e reúso de águas cinzas e aproveitamento de águas pluviais em edificações.** 2009. 222 f. (Doutorado em Engenharia), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - USP, São Paulo, 2009.

MAYER, F. D; HOFFMANN, R; RUPPENTHAL, J, F. **Gestão Energética , Econômica e Ambiental do Resíduo Casca de Arroz em Pequenas e Médias Agroindústrias de Arroz.** XIII SIMPEP - Bauru, SP, p. 1–11, 2006.

MIGUEL, M. F. B. **Estudo de carvões ativados provenientes da pirólise de resíduos da produção e processamento de arroz Remoção de Cr 3 + em meio líquido por meio de adsorção.** 2017. 46f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica), Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova Lisboa, Lisboa, Portugal, 2017.

MIMURA, A.M.S et al. **Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu, Al, Ni e Zn.** Química Nova, v. 33, p. 1279–1284, 2010.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. **Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review.** Energy & Fuels, v. 20, p. 848–889, 2006.

MORAIS, M. R. et al. **Obtenção De Briquetes De Carvão Vegetal De Cascas De Arroz Utilizando Baixa Pressão De Compactação.** Encontro de Energia no Meio Rural, v. 6, 2006.

MOTA, S. **Conservação e preservação de recursos hídricos,** 2a ed. revisada e atualizada, Editora ABES, Rio de Janeiro, 2008.

MURARO, W. **Avaliação do funcionamento de motor ice com gás de baixo poder calorífico proveniente da gaseificação de casca de arroz.** 2006. 86 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2006.

NATARAJAN, E.; GANAPATHY SUNDARAM, E. **Pyrolysis of rice husk in a fixed bed reactor.** World Academy of Science, Engineering and Technology, v. 56, n. 8, p. 504–508, 2009.

OLIVEIRA, P. H. R. DE. **Métodos de Preparação Industrial de Solventes e Reagentes Químicos.** Revista Virtual de Química, v. 7, n. 4, p. 1579–1593, 2015.

PASTRANA-MARTÍNEZ, L. M. et al. **Batch and column adsorption of herbicide fluoxypyr on different types of activated carbons from water with varied degrees of hardness and alkalinity.** Water Research, v. 44, p. 879–885, 2010.

PEDROZA, M. M. **Bio-óleo e Biogás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo.** 2011. 214 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal Do Rio Grande Do Norte, Natal, RN, 2011.

PODE, R. **Potential applications of rice husk ash waste from rice husk biomass power plant.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 53, p. 1468–1485, 2016.

REIS, A. A. et al. **Composição da madeira e do carvão vegetal de Eucalyptus urophylla em diferentes locais de plantio.** Pesquisa Florestal Brasileira, Colombo, v. 32, p. 227–290, 2012.

REIS, A. DA S. et al. **Produção do Carvão ativado a partir de casca de arroz.** Revista Interdisciplinar da UFTO, v. 13, n. 1984, p. 89–103, 2015.

RIBEIRO, R. S. **Investigação experimental e integração de um sistema de geração de energia elétrica por gaseificação de biomassa para comunidades isoladas.** 2007. 92 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais), Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2007.

RODRIGUES. M. I; IEMMA. A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos.** 3. ed. Editora Casa do Espitiro Santo Fé e Amor. Campinas, São Paulo, 2014.

SANCHEZ, M. E. et al. **Effect of pyrolysis temperature on the composition of the oils obtained from sewage sludge.** Biomass and Bionergy, 2009.

SANTOS, M. L. G. DOS. **Processo pirolítico da biomassa residual do abacaxi.** 2018. 83 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental), Universidade de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, SP, 2018.

SCAPIN, E. **Pirólise da casca de arroz: ativação química do produto sólido obtido e utilização como material adsorvente na extração em fase sóida (SPE).** 2016. 93 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2016.

SCHWANKE, C. M; YOUNG, J; SOUZA, A. M. N. DE. **Potencial energético da casca de arroz para a deração de energia sustentável.** In: FÓRUM INTERNACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS, 9, 2018, Porto Alegre, RS, 2018, p. 1–10.

SEAGRO/TO. **Com mais de 50% da área plantada, arroz irrigado é destaque em Tocantins – Portal do Agronegócio.** Disponível em: <http://www.portaldoagronegocio.com.br/com-mais-de-50-da-area-plantada-arroz-irrigado-e-destaque-em-tocantins-136672>. Acesso em: 30 mar. 2018.

SHEN, L., ZHANG, D. **Low-temperature pyrolysis of sewage sludge and putrescible garbage for fuel oil production.** Energy & Fuel, p. 809–815, 2004.

SILVA, C. V. DA. **Caracterização do bio-óleo produzido por pirólise rápida do bagaço de cana-de-açúcar.** 2013. 89 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2013.

SILVA, E. M. DA. **Obtenção, caracterização e utilização do carvão de serragem como adsorvente para purificação de água.** 2018. 81 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Universidade Federal do Tocantins, Palmas, TO, 2018.

SILVA, J. DA. **Estudo da eficiência e aplicabilidade de carvão ativado resultante de pirólise de casca de arroz em barreiras reativas na remoção de contaminantes em solos.** 2009, 202 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2009.

SILVA, L. B. **Emprego de adsorventes oriundos da casca de arroz na remoção de cobre em efluentes aquosos.** 2013. 110 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA, 2013.

SILVA, R. C. D. DA. et al. **Nutrição com boro na soja em função da disponibilidade de água no solo.** Revista Scientia Agraria, v. 18, p. 155–165, 2017.

SOARES, C. et al. **Correlações entre as propriedades da madeira e do carvão vegetal de híbridos de eucalipto.** Revista Árvore, v. 38, p. 543-549, 2014.

SOUZA, R. C. DE. **Tratamento de efluentes de lavanderia hospitalar para fins de reuso.** 2012. 119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana), Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR, 2012.

UMMAH, H. et al. **Analysis of chemical composition of rice husk used as absorber plates sea water into clean water.** ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences, v. 10, n. 14, p. 6046–6050, 2015.

VIEIRA, F. R. **Estudo experimental da pirólise lenta da casca de arroz em reator de leito fixo.** 2018. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, SP, 2018.

VIEIRA, G. E. G. et al. **Biomassa : uma visão dos processos de pirólise.** Revista Liberato, v. 15, p. 105–212, 2014.

VIEIRA, G. E. G. et al. **Low temperature conversion (LTC) – An alternative method to treat sludge generated in an industrial wastewater treatment station – Batch and continuous process comparison.** Bioresource Technology, v. 100, p. 1544–1547, 2009.

VIEIRA, A. C. S. et al. **Caracterização Da Casca De Arroz Para Geração De Energia.** Revista Varia Scientia Agrárias, v. 3, n. 1, p. 51–57, 2013.

XIUJUAN, G. U. O. et al. **Properties of Bio-oil from Fast Pyrolysis of Rice Husk *.** Chinese Journal of Chemical Engineering, v. 19, n. 1, p. 116–121, 2011.